

Über die Kondensation von Formisobutyraldol mit Acetaldehyd

von

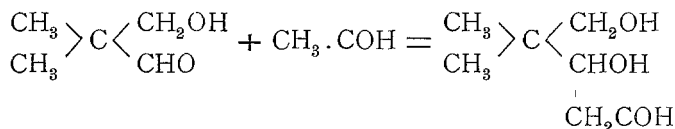
Mag. pharm. **Alois Schachner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

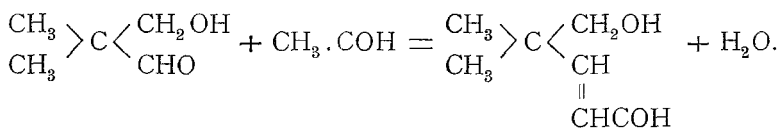
(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Wenn es auch von vornherein wahrscheinlich ist, daß Aldole sich weiterhin mit Aldehyden kondensieren können, so ist doch nur wenig darüber bekannt, und daher folgte ich gern der Aufforderung des Hofrates Lieben, die Einwirkung von Acetaldehyd auf Formisobutyraldol, das aldolartige Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Isobutyraldehyd,¹ zu untersuchen.

Man durfte erwarten, daß sich die Reaktion, falls Pottasche als kondensierendes Agens verwendet wird, im Sinne einer der folgenden beiden Gleichungen vollziehen werde:



oder



¹ Monatshefte für Chemie, 21, 216.

Im zweiten Falle wäre also unter Wasseraustritt ein ungesättigtes Produkt zu erwarten, während im ersten Fall ohne Wasseraustritt eine gesättigte Verbindung entstünde.

Das Formisobutyraldol wurde nach den Angaben Wessely's¹ aus reinem, durch Polymerisation von Aceton befreitem Isobutyraldehyd, der dann noch nach der Entpolymerisation bei 63° rektifiziert wurde, und aus Formaldehydlösung dargestellt.

25 g dieses Aldols wurden mit etwas mehr als der berechneten äquimolekularen Menge frisch bereiteten und rektifizierten Acetaldehyds (12 g statt 10·8 g) und mit 60 g einer 50prozentigen wässerigen Pottaschelösung in einen Kolben gebracht, der in einer Kältemischung stand, um bei einer eventuellen Erwärmung einen Verlust des bei 22° siedenden Acetaldehyds zu verhindern. Der fest verkorkte Kolben wurde dann geschüttelt.

Es trat keine unter den vorhandenen Umständen merkbare Temperaturänderung ein, aber es bildete sich in der oberen Schicht eine weiße Emulsion, während die untere Schicht der Pottaschelösung klar blieb.

Vorsichtshalber wurde das Schütteln durch eine Stunde fortgesetzt und hierauf der Kolben in der Kältemischung noch kurze Zeit stehen gelassen. Der früher so starke Acetaldehydgeruch war fast ganz verschwunden.

Nun wurde etwas mehr Äther, als zur Lösung der weißen Emulsion nötig war, hinzugefügt und im Scheidetrichter die wässrige Schicht abgelassen. Die ätherische Schicht wurde zur völligen Entfernung anhaftender Pottasche mit Wasser gewaschen und dann im Wasserbad erhitzt, bis der größte Teil des Äthers verdampft war. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nun schieden sich nach ungefähr 2 Stunden allmählich feste Teilchen aus der Flüssigkeit aus, bis nach und nach alles zu einer weißen kristallinen Masse geworden war, die nur sehr schwach nach Acetaldehyd roch und etwas bitter schmeckte. Ihr Gewicht betrug 32 g.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 216.

Zur Orientierung wurde eine Elementaranalyse vorgenommen, die folgendes Resultat ergab:

0·1945 g Substanz lieferten 0·4163 g CO₂ und 0·1712 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für		
		C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₂
C	58·38	58·77	57·48	65·56
H	9·87	9·89	9·68	9·47

Dieses Resultat zeigte, daß hier nicht ganz reines Formisobutyraldol vorlag.

Um davon ein eventuell entstandenes Kondensationsprodukt zu trennen, wurde mit einem Teile der Masse (5 g) eine Vakuumdestillation versucht, die aber nicht das erhoffte Resultat gab, da zwar das unveränderte Formisobutyraldol bei 18 mm Druck und 70° überging, dann aber eine Verschlechterung des Vakuums auf 23 mm eintrat, jedenfalls infolge einer Zersetzung des Kondensationsproduktes, worauf weiter Substanz überging und sich zum Schluß wieder das alte Vakuum einstellte.

Da diese später übergegangene Substanz sich ebenfalls als Formisobutyraldol erwies, ist anzunehmen, daß sich das Kondensationsprodukt in seine beiden Komponenten spaltete und der Acetaldehyddampf die Verschlechterung des Vakuums bewirkte.

Es wurde nun behufs Trennung eines etwaigen Kondensationsproduktes vom Formisobutyraldol die fraktionierte Kristallisation in Anwendung zu bringen versucht.

Zu diesem Zwecke wurde der restliche Teil (27 g) des erhaltenen Rohproduktes in der zehnfachen Menge warmen Wassers gelöst und nach ungefähr 48stündigem Stehen von den ausgeschiedenen nadelförmigen Kriställchen abfiltriert. Das Filtrat wurde zur weiteren Kristallisation stehen gelassen, während die erhaltenen Kriställchen nach dem Absaugen getrocknet und gewogen wurden. Ihr Gewicht betrug 8 g. Die Elementaranalyse ergab:

0·2100 g Substanz lieferten 0·4505 g CO₂ und 0·1882 g H₂O.

Auf 100 Teile:

	Gefunden	Berechnet für		
		C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₂
C	58·50	58·77	57·48	65·56
H	10·05	9·89	9·68	9·47

Die untersuchte Substanz bestand daher ganz oder fast ganz aus Formisobutyraldol.

Das erwähnte Filtrat schied nach abermaligem 48stündigen Stehen weiter Kriställchen aus, die nach Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum 11 g wogen. Sie wurden analysiert:

I. 0·2261 g Substanz gaben 0·4816 g CO₂ und 0·1969 g H₂O.

II. 0·2148 g Substanz gaben 0·4571 g CO₂ und 0·1847 g H₂O.

Auf 100 Teile:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	C ₅ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₁₄ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₂
C	58·09	58·04	58·77	57·48	65·56
H	9·76	9·64	9·89	9·68	9·47

Es lag also wahrscheinlich ein Gemisch von Formisobutyraldol und einem Kondensationsprodukt C₇H₁₄O₃ vor.

Das Filtrat der analysierten Kriställchen schied erst nach wochenlangem Stehen eine größere Menge Kriställchen aus, die nach Abfiltrieren und Absaugen des Wassers und Trocknen auf dem Tonteller im Vakuum über konzentrierter H₂SO₄ gegen 6 g wogen. Sie gaben bei der Silberreaktion einen schönen Silberspiegel, lösten sich leichter in Wasser als Formisobutyraldol, waren auch leichter in Benzol löslich als dieses, auch leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert und in Wasser gelöst, schied sich der Körper nach längerem Stehen in schönen, zu Büscheln aggregierten, nadelförmigen, weißen Kriställchen aus. Diese so gereinigten

Kriställchen wurden einer Schmelzpunktbestimmung unterworfen, bei der ein Schmelzpunkt von 84° festgestellt wurde.

Der Körper hatte fast gar keinen Geschmack, nur später machte sich ein etwas herber Nachgeschmack geltend. Brom addierte er nicht, was also gegen ein Vorhandensein einer ungesättigten Verbindung sprach.

Die Elementaranalyse ergab hier folgende Zahlen:

- I. 0.2967 g Substanz lieferten 0.6274 g CO_2 und 0.2562 g H_2O .
 II. 0.1007 g Substanz lieferten 0.2131 g CO_2 und 0.0870 g H_2O .
 III. 0.1052 g Substanz gaben 0.2215 g CO_2 und 0.0898 g H_2O .
 IV. 0.2118 g Substanz gaben 0.4470 g CO_2 und 0.1824 g H_2O .

Auf 100 Teile gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C	57.67	57.72	57.43	57.56
H	9.68	9.68	9.57	9.65

Es ergaben also bei einer Höchstdifferenz der Versuchszahlen von 0.29% C und 0.11% H untereinander die Versuche in Prozenten:

	Gefunden (Durchschnitt)	Berechnet für		
		$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2$	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$
C	57.60	58.77	57.48	65.56
H	9.65	9.89	9.68	9.47

Der analysierte Körper entspricht daher der erwarteten Formel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$.

Nachdem nun festgestellt war, daß sich bei der Kondensation ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ gebildet hatte, wurde das Molekulargewicht dieses Körpers bestimmt. Diese Molekulargewichtsbestimmungen wurden sowohl nach der ebullioskopischen als auch nach der kryoskopischen Methode ausgeführt, wobei als Lösungsmitteln Benzol, Chloroform und Wasser dienten.

Anbei die Resultate:

1. Siedepunkterhöhungsmethode.

A. Lösungsmittel Benzol. $k = 26 \cdot 1$, Siedepunkt $= 79^\circ$.

I. In $20 \cdot 4755 \text{ g}$ Benzol gaben:

- a) $0 \cdot 0939 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 050^\circ$,
- b) $0 \cdot 2026 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 107^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
 $239 \cdot 4$ beziehungsweise $241 \cdot 4$.

II. In $21 \cdot 3383 \text{ g}$ Benzol gaben:

- a) $0 \cdot 0637 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 030^\circ$,
- b) $0 \cdot 1092 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 056^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
 $259 \cdot 7$ beziehungsweise $238 \cdot 5$.

III. In $15 \cdot 8136 \text{ g}$ Benzol gaben:

- a) $0 \cdot 0758 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 046^\circ$,
- b) $0 \cdot 2268 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 149^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
 $271 \cdot 9$ beziehungsweise $251 \cdot 2$.

Diese Versuche machten es zwar sehr wahrscheinlich, daß ein Körper $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3)_2$ vorliege, aber um sicher zu gehen, bestimmte ich das Molekulargewicht noch mit Chloroform als Lösungsmittel nach der ebullioskopischen Methode.

B. Lösungsmittel Chloroform. $k = 35 \cdot 9$, Siedepunkt $= 61^\circ$.

In $43 \cdot 8977 \text{ g}$ Chloroform gelöst gaben:

- a) $0 \cdot 1480 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 073^\circ$,
- b) $0 \cdot 3056 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 153^\circ$,
- c) $0 \cdot 4054 \text{ g}$ Substanz eine Erhöhung von $0 \cdot 197^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
 $165 \cdot 8$ beziehungsweise $163 \cdot 3$ und $168 \cdot 3$.

Zu bemerken ist hier, daß das verwendete Chloroform vorher rektifiziert und in der Weise gereinigt wurde, daß es nach kurzem Schütteln mit Natronlauge, von der es dann im Scheidetrichter getrennt wurde, und darauffolgendem Schütteln mit Wasser und Trennung von diesem im Scheidetrichter mit

Chlorcalcium versetzt und einen Tag lang stehen gelassen wurde, worauf das so gereinigte Chloroform abdestilliert wurde.

Wenn auch die mit Chloroform als Lösungsmittel erhaltenen Werte für $C_7H_{14}O_3$ sprachen, so standen sie doch im Widerspruch mit den Bestimmungen in Benzol und daher mußten noch Molekulargewichtsbestimmungen gemacht werden, die jetzt nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode vorgenommen wurden.

2. Gefrierpunkterniedrigungsmethode.

A. Lösungsmittel Wasser. $k = 18 \cdot 5$.

In 13·4832 g Wasser gelöst gaben:

- a) 0·0755 g Substanz eine Erniedrigung von $0 \cdot 079^\circ$,
- b) 0·1972 g Substanz eine Erniedrigung von $0 \cdot 189^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
131·1 beziehungsweise 143·2.

B. Lösungsmittel Benzol. $k = 50$, Schmelzpunkt $= 5 \cdot 4^\circ$.

In 15·0255 g Benzol gelöst gaben:

- a) 0·0689 g Substanz eine Erniedrigung von $0 \cdot 080^\circ$,
- b) 0·1642 g Substanz eine Erniedrigung von $0 \cdot 175^\circ$,
entsprechend einem Molekulargewichte von
286·6 beziehungsweise 312·3.

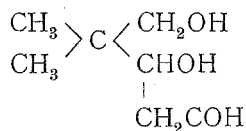
Durch diese Ergebnisse war einerseits das Resultat der Elementaranalyse bestätigt, wonach ein Körper $C_7H_{14}O_3$ vorlag, andererseits auch in Bezug auf die Molekulargröße Aufschluß gegeben, denn während die Resultate bei Benzol als Lösungsmittel auf das doppelte Molekulargewicht mit Sicherheit schließen lassen, sind die Werte bei Wasser und Chloroform einerseits durch die bekannte stark aufspaltende Kraft des Wassers zu erklären,¹ andererseits bei Chloroform durch weitgehende Dissoziation infolge Erhitzens, da hier lange erhitzt werden mußte, bis konstante Siedepunkte erhalten werden konnten.

Es hatte sich also bei der Kondensation von Formisobutyraldol mit Acetaldehyd unter Beihilfe von Pottaschelösung

¹ Heinrich Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung.

ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_3$ und den oben beschriebenen Eigenschaften gebildet, dem im festen Zustande¹ die bimolekulare Formel $(C_7H_{14}O_3)_2$ zuzuschreiben ist.

Was die Strukturformel dieses Körpers betrifft, ist folgende als wahrscheinlich anzunehmen:



Am Schlusse meiner Ausführung angelangt, bitte ich noch meinen verehrten Lehrer Hofrat Adolf Lieben, meinen ergebensten Dank entgegenzunehmen für die freundliche Unterstützung, die er meiner Arbeit durch seine Ratschläge angedeihen ließ, und für das Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Auch danke ich hier dem Herrn Privatdozenten Dr. C. Pomeranz für seine freundliche Unterstützung.

¹ Dieses Ergebnis stimmt auch zur Arbeit von Dr. Leopold Kohn »Über die Molekulargröße der Aldole«, Monatshefte für Chemie, Bd. 21, p. 80 ff.