

Untersuchungen über die Trimethylpentanol-säure

von

Karl Michel und Karl Spitzauer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

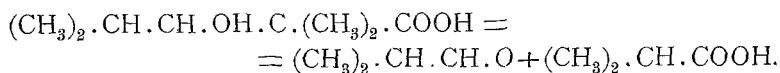
Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd entstehen bei gewöhnlicher Temperatur als Hauptproducte der Reaction Octoglycol und Isobuttersäure. Den Mechanismus dieser Reaction aufzuklären, die sich als Condensation, zugleich als ein Reductionsvorgang (Bildung des Glycols) und als ein gleichzeitiger Oxydationsvorgang (Bildung der Säure) repräsentiert, stellt eine interessante Aufgabe dar, zu deren Lösung derzeit folgende Thatsachen vorliegen.

Durch alkoholisches Kali entsteht zunächst das Aldol. Es zeigt sich dies schon an der Verdickung der Aldehydflüssigkeit beim Hinzufügen einer kleinen Menge der Kalilösung, und bei Anwendung niedriger Temperaturen gelingt es auch, die Condensation nur bis zu dieser Reactionsstufe verlaufen zu lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet jedoch das Aldol unter dem Einflusse des Kalis eine weitergehende Condensation, als deren Endproducte Glycol und Isobuttersäure auftreten. Man hat die Entstehung dieser Producte auf die Bildung und Verseifung eines Octoglycolisobuttersäureesters zurückgeführt, der auch in den Condensationsproducten, welche durch alkoholisches Kali gebildet werden, gefunden wurde.¹

¹ Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 19, 361.

Wenn es nun feststeht, dass bei der besprochenen Condensation des Isobutyraldehyds das erste Stadium der Reaction in der Aldolbildung besteht und jeder weitere Vorgang vom Aldol seinen Ausgang nehmen muss, so erscheint, wie dies bereits Lieben hervorgehoben hat,¹ in der Bildung des Octoglycolisobuttersäureesters, welcher aus drei Molecülen Isobutyraldehyd hervorgegangen ist und zugleich auch in der Entstehung seiner Spaltungsproducte insoferne eine Unklarheit, als aus dem Aldol zunächst ein viermoleculares Condensationsproduct, etwa ein Ester aus dem Octoglycol und der entsprechenden Oxysäure oder schließlich diese Producte selbst zu erwarten wären, von denen jedes einzelne gewissermaßen aus der Verbindung zweier Aldehydmolecüle entstanden ist.

Lässt man Kali auf das aus Isobutyr- und Formaldehyd erhaltene Aldol einwirken,² so erhält man in ziemlich guter Ausbeute, entsprechend der obigen Vermuthung, das Glycol und die zu erwartende Oxysäure. Auch bei der in Rede stehenden Kalicondensation des Isobutyraldehyds findet sich neben Isobuttersäure in geringer Menge die gesuchte Oxysäure. Dieser Umstand bestärkt die Vermuthung, dass die Reaction beim Isobutyraldehyd, beziehungsweise Isobutyraldol in ganz ähnlicher Weise verlaufe, wie beim Form-Isobutyraldol. Die auftretende Isobuttersäure könnte dadurch entstehen, dass die Oxysäure ein Molecül Isobutyraldehyd abspaltet:



Der freigewordene Isobutyraldehyd wird nun einer weiteren Condensation zugeführt, und es würde sich das Spiel der Condensationen und Spaltungen solange fortsetzen, bis etwa die Oxysäure jenen Grad der Verdünnung erreicht hat, in welchem sie nicht mehr gespalten wird.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es daher, die Eigenschaften dieser Oxysäure, die wir in der Überschrift dieser Arbeit als Trimethylpentanolsäure

¹ Lieben, Monatshefte für Chemie, 22, 201.

² Wessely, Monatshefte für Chemie, 21, 216 und 22, 66.

uns zu bezeichnen erlaubten, sowie ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Wir gelangten dabei zu dem interessanten Resultate, dass die Oxysäure sowohl verestert mit Äthylalkohol, als auch in der Form ihres Kalisalzes die oben vermuthete Spaltung in Isobutyraldehyd und Isobuttersäure unter dem Einflusse alkoholischen Kalis zu erleiden vermag.

Darstellung der Oxysäure.

Bei der Condensation von Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali entsteht, wie oben erwähnt, neben Glycol und Isobuttersäure auch etwas Oxysäure, jedoch in so geringer Menge, dass diese Reaction als Darstellungsmethode der Säure nicht in Betracht kommen kann.

Franke¹ erhielt die Oxysäure bei der Oxydation des Octoglycols neben Diisopropylketon. Bei diesen, wie bei allen folgenden Versuchen, die Säure durch Oxydation zu gewinnen, zeigte es sich jedoch, dass die primäre Hydroxylgruppe des Glycols, ja sogar die Aldehydgruppe des Aldols nicht um vieles leichter und rascher oxydiert werden, als das secundäre Hydroxyl der beiden Körper. Es bildet sich dabei immer die Keton-säure, welche als β -Ketonsäure schon in Form ihres Kalisalzes Kohlensäure abspaltet und in Diisopropylketon übergeht. Wir erhielten z. B. (nach der Vorschrift Franke's) aus 20 g Glycol ungefähr 3 g rohe Oxysäure. Bei der Reinigung der Substanz ergaben sich noch weitere Verluste.

Wir versuchten nun zunächst durch Modification der Oxydationsmethoden bessere Ausbeuten zu erzielen, jedoch ohne Erfolg. Da die Oxydation des Glycols z. B. vier Tage erforderte, die Oxysäure somit auch sehr lange dem Permanganat ausgesetzt war, so zielten die Versuche zunächst darauf ab, die Oxydation möglichst rasch durchzuführen. Es wurde deshalb die Oxydation in der Hitze, in saurer Lösung mit Anwendung von Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. versucht. Die Oxydation verlief thatsächlich rascher, doch wurden die Ausbeuten nicht

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, 91.

besser, sondern stellten sich in einigen Fällen sogar erheblich schlechter. Wir erhielten immer in großen Mengen Diisopropylketon, dagegen sehr wenig Oxysäure.

Es wurde nun die Darstellung der Oxysäure durch Oxydation des Aldols versucht, in der Erwartung, dass sich die Aldehydgruppe energischer als die secundäre Hydroxylgruppe oxydieren werde. Doch konnten wir auch in diesen Fällen keine besseren Ausbeuten als beim Glycol constatieren. Die Versuche seien hier kurz erwähnt. Wir hielten uns zunächst an die Vorschrift Brauchbar's¹ und oxydierten mit Permanganat sowohl in saurer, wie auch in alkalischer Lösung unter Hinzufügen von Soda oder etwas Natronlauge. Da das Aldol in Wasser nahezu unlöslich ist und bei einer Oxydation die in Lösung befindliche Oxysäure der Wirkung des Permanganates mehr ausgesetzt ist als das Aldol, versuchten wir eine Oxydation in Pyridinlösung, eine Methode, die bei Aldolen häufig Anwendung findet. Es musste jedoch trotz eines großen Überschusses von Pyridin das Permanganat in sehr concentrirter wässriger Lösung zugesetzt werden, da das Aldol schon durch wenig Wasser aus der Pyridinlösung ausgefällt wird. Dieses Verfahren lieferte unerwartet schlechte Ausbeuten. Silberoxyd wirkt nur sehr langsam auf das Aldol ein. 5 g Aldol wurden in wässriger Suspension auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Selbst nach einer Woche war noch nicht das ganze Aldol aufgebraucht. Eine höhere Temperatur konnte nicht gut angewendet werden, da das Aldol gerade bei einer Oxydation große Neigung zeigt, sich in seine Componenten zu spalten. Aus 5 g Aldol konnte auf diese Art 1 g Oxysäure gewonnen werden. Gegen Wasserstoffsuperoxyd erwies sich das Aldol sehr widerstandsfähig; auch ein Zusatz von Ferrosulfat, welches in der Regel die Oxydation bei diesem Agens beschleunigt, brachte nicht die erwartete Wirkung hervor.

Da wir von den Ausbeuten dieser Oxydationsmethoden nicht befriedigt waren, wendeten wir uns der synthetischen Darstellung der Säure zu. Reformatzky² hat dieselbe durch

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, 646.

² Berl. Ber., 28, 2842.

Condensationen von Isobutyraldehyd und Bromisobuttersäure-ester mit Zink erhalten. Die Reaction vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:

1. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO} + \text{Zn} + (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 =$
 $= (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{OZnBr}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5.$
2. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{OZnBr}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} =$
 $= (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{HBr}.$

Zur Verwendung gelangte ein Ester, den wir theils selbst darstellten, theils käuflich bezogen (Siedepunkt 162 bis 164°). Das Gemisch äquimolecularer Mengen Isobutyraldehyds und Bromisobuttersäureäthylesters wurde nach Vorschrift auf trockenes Zink gegossen. Wir konnten nun bei diesem Vorgange, namentlich bei Verwendung größerer Mengen stets eine Erwärmung beobachten, welche, einmal eingetreten, selbst durch ausgiebige Kühlung nicht zurückgehalten werden konnte. Die Temperatur steigerte sich rasch bis zum heftigen Sieden des Aldehyds und des Esters. Wir verfahren deshalb später so, dass wir eine Quantität von 150 g Substanz zur Reaction in einen kleinen Kolben brachten. Diese Menge wurde nur in kleinen Partien innerhalb zweier Tage unter vorsichtiger Kühlung auf Zink gegossen und in den Kolben Kohlensäure gebracht, um den Aldehyd vor Oxydation zu schützen. Das Reactionsproduct, welches sich als eine gallertartige Masse am Boden absetzt und das Zink bedeckt, wurde sehr häufig mit einem Glasstab aufgerührt, damit das Zink auf diese Weise mit der Reactionsflüssigkeit in innigere Berührung komme. Nach den Angaben Reformatzky's wurde die Masse nach acht bis neun Tagen weiter verarbeitet, indem wir sie zunächst auf dem Wasserbade erwärmten und hierauf mit Wasser und Schwefelsäure zersetzten. Die aufschwimmende Esterschicht wurde gewaschen, getrocknet und fractioniert. Trotz sorgfältigster Arbeit konnten wir jedoch niemals die von Reformatzky angegebenen Ausbeuten erzielen. Da nach der angegebenen Zeit ein erheblicher Theil des Zinks unverändert geblieben war, ließen wir bei späteren Versuchen das Zink ungefähr vier Wochen auf das Reactionsgemisch einwirken.

Aus 350 g Bromisobuttersäureester und 130 g Isobutyraldehyd wurden 50 g Oxysäureäthylester vom Siedepunkte 220 bis 225° erhalten.

Spaltungserscheinungen der Oxysäure.

Der synthetisch erhaltene Ester der Oxysäure wurde durch vier Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem hierauf der Alkohol zum großen Theile abdestilliert worden war, wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. In die ätherische Lösung gieng ein gelbliches Öl, das nach einiger Zeit in den charakteristischen tafelförmigen Krystallen des Octoglycols erstarrte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 51° und ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·234 g Substanz lieferten 0·5606 g CO₂ und 0·2637 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für das Glycol C ₈ H ₁₈ O ₂
C	65·34	65·75
H	12 52	12·32

Die Krystalle waren von einer geringen Menge eines gelblichen, flüchtigen Öles durchsetzt, das nach den Oxyden des Glycols roch. Bis jetzt hatten wir noch zu wenig von dieser Substanz, als dass wir sie hätten einer näheren Untersuchung unterziehen können.

Die wässrige Lösung, welche durch Ausäthern von den neutralen Producten befreit worden war, wurde nun angesäuert und mit Wasserdampf erschöpfend destilliert. Es gieng dabei eine flüchtige Säure über, die sich durch die Bestimmung ihres Kalksalzes als Isobuttersäure erwies.

0·283 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 110° 0·086 g Wasser ab.

In 100 Theilen:

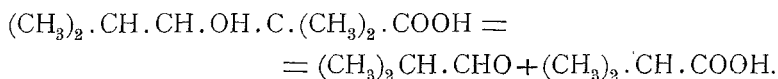
	Gefunden	Berechnet für 5 H ₂ O
H ₂ O	30·39	29·6

0.197 g wasserfreies Kalksalz hinterließen beim Glühen 0.0525 g CaO.

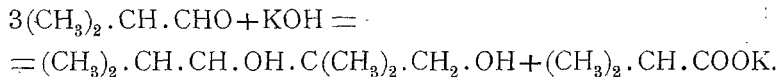
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CaO	26.65	26.16

Es war demnach zweifellos Isobuttersäure entstanden. Der Destillationsrückstand wurde hierauf ausgeäthert. Es fand sich noch unveränderte Oxysäure vom Schmelzpunkte 91° vor. Dieser Versuch gibt ein klares Bild von den Spaltungsproducten der Oxysäure:



Der Isobutyraldehyd, der sich von der Oxysäure abspaltet, wird durch das alkoholische Kali zu Glycol und Isobuttersäure condensiert nach folgender Gleichung



Die Endproducte der Spaltungsreaction mit alkoholischem Kali sind daher Glycol, Isobuttersäure und eventuell unverändert gebliebene Oxysäure. Um nun genaue Resultate über den Spaltungsverlauf, sowie über den Einfluss verschiedener Concentrationen der Kalilösung auf die Spaltungsgeschwindigkeit der Oxysäure zu erzielen, verfahren wir in folgender Weise. Eine geringe Menge Oxysäure oder Oxysäureäthylester wurde in einem Messkolben gewogen und mit einer gewissen Anzahl Cubikcentimeter alkoholischen Kalis von bekanntem Gehalte eine bestimmte Zeit hiedurch am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Ende der Versuchsdauer wurde die Flüssigkeit bis zur Marke des Messkolbens ergänzt und mit $\frac{1}{20}$ Normal-Schwefelsäure titriert.

Wie aus der oben aufgestellten Reaktionsgleichung folgt, liefern 3 Aldehydmoleculé, welche aus 3 Moleculén Oxysäure abgespalten wurden, 1 Molecul Glycol und 1 Molecul Isobuttersäure. Aus 3 Moleculén Oxysäure werden daher 4 Moleculé

Isobuttersäure hervorgehen. Aus diesem Plus an Säure, welches durch Titration bestimmt werden kann, lässt sich nun leicht berechnen, wie viel Oxysäure thatsächlich gespalten wurde.

Zu 2·016 g Oxysäure wurden 20 cm^3 einer alkoholischen Kalilösung zugesetzt, von der 2 cm^3 durch 23·4 cm^3 einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalte neutralisiert wurden. Nach vierstündigem Erhitzen wurde, wie erwähnt, die ganze Flüssigkeitsmenge auf 100 cm^3 verdünnt. 10 cm^3 von dieser verdünnten Lösung brauchten nun 9·8 cm^3 Schwefelsäure. Zur Neutralisation der Oxysäure und der auftretenden Isobuttersäure wurde daher eine Kalimenge verbraucht, welche $13\cdot6\text{ cm}^3 \times 10$ Schwefelsäure äquivalent ist. In unserem Falle beträgt diese Kalimenge 0·7692 g. Davon kommen für die Neutralisation der Oxysäure 0·7054 g, für die überschüssige Isobuttersäure bleiben daher 0·0638 g Kali. Wäre die ganze Oxysäuremenge in Isobuttersäure und Aldehyd (beziehungsweise Octoglycol) gespalten worden, so wären für die Isobuttersäure, welche bei der Glycolreaction entsteht, 0·2350 g Kali nöthig. Es ergibt sich daraus, dass bei vierstündigem Erhitzen von Oxysäure mit 6·6procentiger Kalilösung 27 % der ersteren in Isobuttersäure und Aldehyd gespalten wurden.

Zu 2 g Oxysäure wurde ebensoviel alkoholisches Kali hinzugefügt wie bei dem vorhergehenden Versuche und durch 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. 10 cm^3 der hierauf bis zu 100 cm^3 verdünnten Lösung verbrauchten 9·6 cm^3 Schwefelsäure. Dies entspricht einem Gesamtverbrauche von 0·78052 g Kali. Davon kommen auf die überschüssige Isobuttersäure 0·080528 g Kali. Es berechnet sich daraus, dass bei diesem Versuche 34 % Oxysäure in bekannter Weise gespalten wurden.

2 g Oxysäure wurden mit 1·3235 g Kali in 1·6procentiger alkoholischer Lösung 4 Stunden lang erhitzt. Zur Neutralisation dieser Kalimenge wären $10 \times 23\cdot4\text{ cm}^3$ Schwefelsäure erforderlich, nach dem Versuche bedurfte es nur mehr einer Menge von $10 \times 10\cdot4\text{ cm}^3$. Verbrauchte Kalimenge = 0·736 g, davon für die überschüssige Isobuttersäure 0·035 g. Gespaltene Oxysäure 15 %.

2 g Oxysäure wurden mit derselben Kalimenge in 1·6procentiger Lösung durch 8 Stunden gekocht. 10 cm^3 der nach

dem Versuche in gewohnter Weise verdünnten Lösung brauchten 10.2 cm^3 Schwefelsäure. Verbraachte Kalimenge $= 0.7466 \text{ g}$, davon bleiben für die überschüssige Isobuttersäure 0.0466 g KOH. Gespaltene Oxysäure 20% .

2.05 g Oxysäureäthylester wurden mit 20 cm^3 einer alkoholischen Kalilösung (6.6%) durch 4 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit bedurften 10 cm^3 der verdünnten Lösung zu ihrer Neutralisation 11.3 cm^3 . Gesamtverbrauch 0.6896 g KOH. Da für die normale Verseifung des Esters 0.61 g KOH nothwendig wären, so würden durch die überschüssige Isobuttersäure 0.0796 g KOH neutralisiert. Von der im Ester enthaltenen Oxysäure wurden daher 39% gespalten.

2.07 g Oxysäureester wurden mit derselben Menge Kali wie bei dem früheren Versuche durch 8 Stunden erhitzt. 10 cm^3 der verdünnten Lösung wurden nach dem Versuche durch 10.9 cm^3 Schwefelsäure neutralisiert. Gesamtverbrauch $= 0.7111 \text{ g}$ KOH. Für die Verseifung des Esters berechnete 0.6166 g , für die überschüssige Isobuttersäure 0.0945 g KOH. In diesem Falle wurden 46% der Oxysäure gespalten.

2.034 g Oxysäureester wurden mit derselben Kalimenge (1.3235 g), jedoch in 1.6% iger Lösung 8 Stunden erhitzt. 10 cm^3 der verdünnten Lösung brauchten 12.1 cm^3 Schwefelsäure. Gesamtverbrauch 0.6395 g KOH. Für die Verseifung des Esters allein sind nothwendig 0.605 g , für die überschüssige Isobuttersäure 0.0345 g KOH. Von der Oxysäure wurden 17% gespalten.

Zur Übersicht lassen wir eine kleine Tabelle über die Resultate der Versuche folgen.

Oxysäure:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Procenttheile an gespaltenen Oxysäure bei Anwendung von	
	6.6% igem KOH	1.6% igem KOH
4	27	15
8	34	20

Oxysäureäthylester:

Dauer der Einwirkung in Stunden	Procenttheile an gespaltenen Oxysäure bei Anwendung von	
	6·6procentigem KOH	1·6procentigem KOH
1	Verseifung noch nicht beendet	—
4	39	Verseifung noch nicht beendet
8	46	17

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wird bei der Anwendung von alkoholischem Kali auf den Äthylester der Oxysäure mehr Säure gespalten, als beim Kalisalz derselben. Sehr interessant ist z. B., dass nach achtestündigem Erhitzen mit 1·6procentigem Kali 17% der im Ester enthaltenen Oxysäure gespalten wurden, während wir beim analogen Versuche mit oxysaurem Kali 20% gefunden hatten. Die Verseifung geht nämlich, wie aus dem vierstündigem Versuche folgt, sehr langsam vor sich und nach vier Stunden war daher noch nicht die Menge Oxysäure vorhanden, die bei obigem Versuche von Anfang an zugegen war. Es geht daraus auch die interessante Thatsache hervor, dass nicht der Ester es ist, der leicht gespalten wird, sondern die Oxysäure, jedoch in jenem Momente am leichtesten, wo sie aus dem Ester frei wird. Es sei übrigens bemerkt, dass auch bei unvollendeter Verseifung schon der Geruch nach Octoglycol eine vor sich gegangene Spaltung der Oxysäure verräth.

Am Schlusse dieser Abhandlung drängt es uns, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Lieben, für das warme Interesse, welches er der Arbeit entgegenbrachte und die mannigfachen Rathschläge, mit denen er uns unterstützte, aufs herzlichste zu danken.