

Über die Einwirkung von Blausäure auf Methyloldimethylacetaldehyd

von

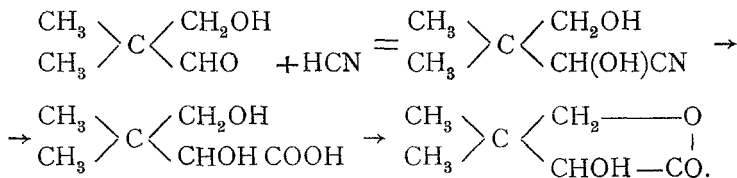
MUDr. Erhard Glaser.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1903.)

Im Jahre 1899 erhielt Wessely¹ im hiesigen Laboratorium durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Formaldehyd mittels Kaliumcarbonat den Methyloldimethylacetaldehyd, welchem die Formel $(\text{CH}_3)_2 = \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CHO} \end{cases}$ zukommt.

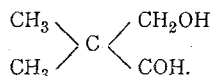
Da die Aldehyde leicht Blausäure addieren und aus den so erhaltenen Cyanhydrinen durch Verseifung α -Oxysäuren entstehen, versuchte ich auf Veranlassung des Herrn Hofrates Ad. Lieben aus dem oben erwähnten Aldehyd durch eine analoge Reaktion zu einem α -Oxylakton zu gelangen.



Die Darstellung eines derartigen Körpers war schon aus dem Grunde von Interesse, weil ähnliche Verbindungen in der Literatur nur spärlich verzeichnet sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899, p. 91.

Einwirkung von Blausäure auf den Methyloldimethylacetaldehyd.



Das Ausgangsmaterial, das Methyloldimethylacetaldehyd, stellte ich nach dem von Wessely angegebenen Verfahren dar und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Die Anlagerung von Blausäure an den Aldehyd wurde in folgender Weise ausgeführt: 15 g des Aldehyds wurden in 200 cm^3 Äther gelöst, zu der Lösung 20 g fein pulverisiertes Cyankalium hinzugefügt, das Gemisch durch Eis gekühlt und hierauf aus einem Tropftrichter langsam 30 g konzentrierte rauchende Salzsäure zufließen gelassen. Nach etwa 4 Stunden war der Prozeß beendet. Es wurde nun die ätherische Lösung von der wässrigen getrennt und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, wobei eine sirupartige, gelbrote, nach Blausäure riechende Masse zurückblieb, aus der sich selbst nach mehrtägigem Stehen kein fester Körper abschied. Es wurde daher auf die Darstellung des reinen Cyanhydrins verzichtet und zur Verseifung des Reaktionsproduktes geschritten. Die Substanz wurde mit ungefähr der dreifachen Menge rauchender Salzsäure übergossen, in welcher sich dieselbe vollkommen löste, über Nacht stehen gelassen, mit Wasser verdünnt und dann durch zirka 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die wässrige Lösung wurde mit Äther in Schacherl's Apparat ausgezogen, die entwässerte Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Abdampfrückstand, welcher eine dicke, rotbraun gefärbte Flüssigkeit darstellte, wurde nun der Destillation im Vakuum unterworfen.

Ich erhielt bei 11 mm Druck drei Fraktionen: Einen Vorlauf bis 110°, der hauptsächlich aus Methyloldimethylacetaldehyd bestand, eine zweite Fraktion von 110 bis 125°, die das Hauptprodukt darstellte und noch eine geringe Menge einer von 125 bis 140° übergehenden Fraktion. Aus der zweiten Fraktion wurde durch mehrmaliges Destillieren eine zwischen

115 bis 117° übergehende Substanz erhalten, die zum Teile im Destillationsrohre, zum Teile in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Im Destillierkolben blieb sowohl bei der ersten Destillation als auch bei der der Hauptfraktion eine zähe harzige Masse zurück; auf die Untersuchung derselben wie auch des höher siedenden Anteils, aus dem trotz mehrfachen Destillierens kein einheitlicher Körper erhalten werden konnte, wurde verzichtet. Der bei 115 bis 117° übergehende Körper ist, wie aus den weiter angeführten Daten ersichtlich sein wird, das erwartete Oxy-lakton.

Dasselbe stellt eine durchscheinende Krystallmasse dar, die unter dem Mikroskope aus Drusen von durchsichtigen prismatischen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Es schmilzt bei 55°, ist außerordentlich hygroskopisch und löst sich leicht außer in Wasser, in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum der Elementaranalyse unterworfen, ergab das Lakton folgende Werte:

- I. 0·1778 g Substanz lieferten 0·3596 g CO₂ und 0·1208 g H₂O.
 II. 0·1670 g Substanz lieferten 0·3386 g CO₂ und 0·1140 g H₂O.
 III. 0·1844 g Substanz lieferten 0·3738 g CO₂ und 0·1268 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₆ H ₁₀ O ₃
C	55·15	55·29	55·28	55·38
H	7·55	7·58	7·64	7·69

Das Molekulargewicht wurde durch Bestimmen der Dampfdichte nach Bleier und Kohn ermittelt.

0·0168 g Lakton gaben mit Anilin als Heizflüssigkeit bei 11 *mm* Anfangsdruck eine Druckerhöhung von 145 *mm* Paraffinöl. Konstante 1135·6.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 131·5.

Dem einfachen Laktomolekül würde ein Molekulargewicht von 130 entsprechen. Zur Feststellung der Laktonnatur des vorstehend beschriebenen Körpers wurde das Calcium- und das Silbersalz dargestellt und analysiert.

2 g Laktone wurden mit 1 g frisch bereitetem Calciumoxyd und 100 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, filtriert; das Filtrat durch Einleiten von CO_2 vom überschüssigen Calciumhydroxyd befreit, hierauf bis auf etwa 80 cm^3 abgedampft, von der geringen Menge ausgeschiedenen Calciumcarbonats getrennt und im Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Hierbei verdunstete die Hauptmenge des Lösungsmittels und es schied sich das Calciumsalz krystallinisch ab. Dasselbe wurde von der Mutterlauge getrennt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zwischen Fließpapier von noch anhaftender Feuchtigkeit befreit. Die lufttrockenen Krystalle wurden zur Analyse verwendet.

Zuerst wurde zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes geschritten und zu diesem Zwecke das gewogene Calciumsalz im Toluolbade bis zum konstanten Gewichte getrocknet, abermals gewogen und dann zu CaO verascht.

Von dem Calciumsalz gaben:

- I. 0·301 g Substanz 0·0404 g Wasser und 0·044 g CaO.
 II. 0·1386 g Substanz 0·019 g Wasser und 0·0202 g CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_6H_{11}O_4)_2Ca + 3H_2O$
Wasser	13·42	13·70	13·91

Der Wasserverlust entspricht einem Krystallwassergehalte von 3 Molekülen. In 100 Teilen des bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbade getrockneten Salzes:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_6H_{11}O_4)_2Ca$
Ca	12·06	12·04	11·97

Zur Darstellung des Silbersalzes verfuhr ich in folgender Weise: $\frac{1}{2}$ g Laktone wurden in beiläufig 50 cm^3 Wasser gelöst

und so viel NH_3 hinzugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich darnach roch, hierauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingengt, um sie von dem überschüssigen NH_3 zu befreien und mit etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Aus der Lösung schieden sich nach dem Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure zahlreiche grauweiß glänzende Nadeln ab.

Bei der Analyse derselben gaben:

0·072 g Substanz 0·01956 g Ag, d. i. 27 % Ag.

0·2144 g Substanz 0·0582 g Ag, d. i. 27·14 % Ag.

Da dieser Prozentgehalt sowohl auf 8 Moleküle Krystallwasser als auch auf ein Doppelsalz stimmte, eine direkte Krystallwasserbestimmung durch Trocknen im Toluolbade wegen der leichten Zersetzlichkeit des Silbersalzes sich nicht vornehmen ließ, so wurde zur Elementaranalyse geschritten:

0·1892 g Substanz lieferten 0·1256 g CO_2 , 0·1148 g Wasser und 0·053 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag} + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{Ag}$
C	18·10	18·04	35·73
H	6·73	6·76	5·70
Ag	28·0	27·06	26·8

Es ist also ein Silbersalz, welches mit 8 Molekülen Krystallwasser krystallisiert.

Acetylierung des Laktons.

Wie aus der oben angeführten Formel ersichtlich ist, mußte das Lakton eine alkoholische Hydroxylgruppe im Molekül enthalten. Um diese Annahme zu beweisen, versuchte ich, das Lakton in ein Monoacetylderivat überzuführen. Zu diesem Behufe wurden 2 g der Substanz mit $1\frac{1}{2}$ g entwässertem Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid in einem kleinen Fraktionierkolben am Rückflußkühler im Ölbad durch zirka

8 Stunden erhitzt; nach erfolgter Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt, ein dickes gelbes Öl, in kaltes Wasser gegossen und bis zur Auflösung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und des Natriumacetats stehen gelassen, hierauf mit Soda neutralisiert und das Gemisch wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das der Destillation im Vakuum unterworfen wurde; es ging fast alles, von einem kleinen, schwach sauer reagierenden Vorlaufe abgesehen, bei einem Drucke vom 11 *mm* zwischen 122 bis 125° über. Das so erhaltene Acetylderivat stellte eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit dar. Die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

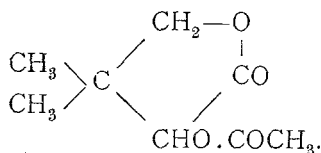
- I. 0·1266 g Substanz gaben 0·2604 g CO₂ und 0·0864 g H₂O.
 II. 0·1532 g Substanz gaben 0·3144 g CO₂ und 0·0980 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₄
	I.	II.	
C	56·09	55·97	55·81
H	7·23	7·10	6·97

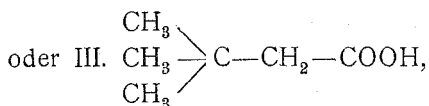
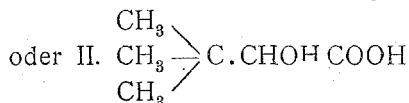
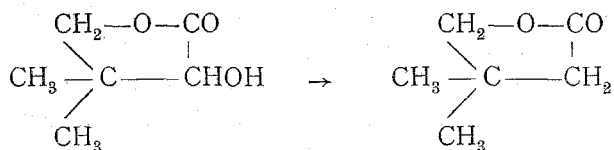
Die Dampfdichtebestimmung dieses Körpers wurde nach der Methode von Bleier und Kohn im Vakuum ausgeführt. 0·022 g Substanz wurden im Anilindampfe zur Vergasung gebracht und bewirkten eine Druckerhöhung von 136 *mm* Paraffinöl. Konstante 1080.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 174·7. Die Theorie verlangt 172 für



Da es denkbar war, daß das Lakton, beziehungsweise die ihm entsprechende Dioxysäure durch Ersatz eines oder beider

alkoholischer Hydroxylgruppen in der letzteren, durch Wasserstoff in das Lakton I oder in Trimethylmilchsäure II, endlich in Trimethylpropionsäure III übergehen könnte,



so versuchte ich, durch Einwirkenlassen von Natriumamalgam oder rauchender Jodwasserstoffsäure auf das von mir gewonnene Lakton zu diesen Verbindungen zu gelangen. Die Versuche ergaben jedoch, wie ich gleich eingangs bemerken muß, ein negatives Resultat.

Natriumamalgam wirkt nämlich auf das Lakton trotz der Verwendung eines großen Überschusses an Amalgam und mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen gar nicht ein. Jodwasserstoffsäure dagegen verwandelt das Ausgangsmaterial in eine schwarze kohlige Masse, die wegen ihrer Beschaffenheit (sie war selbst in siedendem Alkohol unlöslich) nicht weiter untersucht wurde.

Läßt man bei der Darstellung des Laktons die salzsaure Lösung mit der ätherischen, das Cyanhydrin enthaltenden 2 bis 3 Tage in Berührung, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Äthers neben einer öligen Flüssigkeit weiße, schöne, nadel-förmige Krystalle ab. Diese Krystalle sind nicht etwa Cyanhydrin, denn der Körper ist stickstofffrei, in Alkohol schwer löslich, dagegen sehr leicht in Äther. Er schmilzt bei 156°, läßt sich leicht sublimieren und ist in Alkalien unlöslich. Die aus Äther umkrystallisierte Verbindung lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

- I. 0·143 g Substanz gaben 0·3466 g CO₂ und 0·1224 g H₂O.
 II. 0·1472 g Substanz gaben 0·3574 g CO₂ und 0·1356 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	66·10	66·21
H	9·51	10·2

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit und 9 *mm* Anfangsdruck und einer Konstante von 1080 gaben

- I. 0·0236 g Substanz eine Druckerhöhung von 88 *mm* Paraffinöl,
 II. 0·0240 g Substanz eine Druckerhöhung von 86 *mm* Paraffinöl,

was einem Molekulargewicht im ersten Falle von 289·6, im zweiten von 301 entspricht.

Wird nun nach dem Absaugen der vorerwähnten Krystalle die zurückgebliebene ölige gelbrote Flüssigkeit in der früher beschriebenen Weise mit Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade gekocht, dann im Schacherl'schen Apparat ausgezogen, so scheiden sich in der ätherischen Lösung schöne rhombische Krystalle ab, die vollkommen durchsichtig sind und einen Schmelzpunkt von 182° besitzen.

Bei der Analyse gaben:

- 0·1440 g Substanz 0·3376 g CO₂ und 0·1226 g H₂O, d. i. in 100 Teilen C 63·94 und H 9·46

Die Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit bei 8 *mm* Anfangsdruck und einer Konstanten von 1080 ergibt eine Druckerhöhung von 96 *mm* Paraffinöl bei Verwendung von 28 *mg* Substanz. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht mit 315. Lakton konnte bei dieser Art von Darstellungsversuch nicht gewonnen werden; über die Natur der beiden erwähnten krystallisierten Körper

kann derzeit noch kein Urteil abgegeben werden, da wegen Mangels an Material die Untersuchung hierüber nicht abgeschlossen werden konnte.

Zum Schlusse meiner Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat A. Lieben, für das warme Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen, auch sehe ich mich veranlaßt, dem Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die freundliche Förderung meiner Arbeit zu danken.
