179. Zur Disproportionierung aliphatischer Aldehyde. II.[1]) α,β-ungesättigte Aldehyde

von **M. Häusermann.**

(11. VI. 51.)

Gesättigte aliphatische, in α monosubstituierte Aldehyde disproportionieren mit Natronlauge bei 200° quantitativ zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren[1]). Beim Versuch, α,β-ungesättigte Aldehyde von der allgemeinen Konstitution I, wie sie durch Crotonisierung der Aldole aus Propionaldehyd und seinen Homologen entstehen, unter den gleichen Bedingungen der Reaktion von *Cannizzaro* zu unterwerfen, wurden dagegen völlig andersgeartete Resultate erzielt.

Der Literatur ist zu entnehmen, dass α,β-ungesättigte Aldehyde die Reaktion von *Cannizzaro* nicht geben. Mit Alkalien entstehen aus Acrolein und Crotonaldehyd[2]) in der Regel Harze, während sich bei diesen Aldehyden, wie auch beim Zimtaldehyd in Gegenwart von Formaldehyd schon bei Temperaturen um 100° eine Spaltung der Doppelbindung nachweisen lässt (Bildung von Pentaerythrit)[3]). Die Spaltung verläuft besonders bei höherer Temperatur (um 200°) leicht[4]). Die primären Spaltprodukte können nicht isoliert werden; sie gehen erneut Kondensationen ein oder unterliegen der Disproportionierung. In den meisten Fällen werden komplexe Stoffgemische erhalten. Obwohl dabei der Alkaliverbrauch demjenigen einer Cannizzarisierung oft angenähert entspricht, tritt die gewünschte Disproportionierung zu den ungesättigten Alkoholen und Säuren nur in sehr geringem Umfang ein[5])[6]). Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung[4])[6]) treten die Reaktionen von *Zagoumenny* und *Guerbet* in grösserem Umfang auf. Mit wässerigen Alkalien bei 300—350° ist die Spaltung der Doppelbindung quantitativ, wobei z. B. aus alicyclischen, im Ring ungesättigten Carbonsäuren aliphatische Dicarbonsäuren entstehen[7]).

Es wurden folgende Aldehyde auf ihr Verhalten gegenüber 25—50-proz. Natronlauge bei ca. 200° untersucht: 2-Äthyl-hexen-(2)-al (Ib); ein Gemisch von 2-Methyl-penten-(2)-al (Ia) und Isobutyraldehyd (VId); 2-Methyl-penten-(2)-al (Ia); n-Heptanal (VIc) (an Stelle seines Kondensationsproduktes 2-Pentyl-nonen-(2)-al (Ic)); Acetaldol (an Stelle von Crotonaldehyd).

Versuche mit 2-Äthyl-hexenal (Ib) (s. Tab. 1).

In jedem Fall wurde das 2-Äthyl-hexenal quantitativ umgesetzt. Es bildeten sich in allen drei Versuchen die gleichen Reaktionsprodukte; ihr Anteil am Reaktionsgemisch schwankte jedoch innert weiter Grenzen.

[1]) I. Mitt.: *M. Häusermann*, Helv. **34**, 1211 (1951).

[2]) *Lederer*, M. **22**, 536 (1901).

[3]) *Van Marle & Tollens*, B. **36**, 1342 (1903); *Friederich & Brünn*, B. **63**, 2681 (1930).

[4]) *Mastagli*, C. r. **221**, 749 (1946); *Weizmann, Sulzbacher & Bergmann*, Soc. **1947**, 851.

[5]) *Pauly, Schmidt & Böhme*, B. **57**, 1330 (1924).

[6]) *Palfray & Sabetay*, C. r. **198**, 1513 (1934); **200**, 404 (1945).

[7]) A. P. 2 454 047 (1948); *Pistor & Plieninger*, A. **562**, 239 (1949).

Es wurden folgende C_4-Spaltprodukte isoliert: n-Butylalkohol (IIb) und n-Buttersäure (IIIb). Die Ausbeute an Buttersäure wurde beträchtlich erhöht, wenn die Reaktionstemperatur 200° überstieg (Versuch 3).

Tabelle 1.

Versuche mit 2-Äthyl-hexenal.

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
Ausgangsprodukte:						
2-Äthyl-hexenal	252g; 100% 2,0 Mol		252g; 100% 2,0 Mol		252g; 100% 2,0 Mol	
Konzentration der NaOH	25%		50%		50%	
Anzahl Mol NaOH	2,0 Mol		2,0 Mol		3,0 Mol	
Reaktionstemperatur:						
1. Stunde	20—150°		25—195°		30—265°	
2.— 4. Stunde	160—170°		ca. 200°		215—290°	
5. Stunde	170—180°		ca. 200°		—	
6.—18. Stunde	175—185°		—		—	
18.—22. Stunde	185—200°		—		—	
	g	%	g	%	g	%
Reaktionsprodukte:						
n-Butylalkohol (IIb)	24,5	8,3	33	11,3	3	1,0
n-Buttersäure (IIIb)	18,0	5,1	34	9,6	95	27,0
2-Äthyl-hexanol (IVb)	5,5	2,1	9	3,5	6	2,3
2-Äthyl-hexensäure (Vb)	7,0	2,5	41	14,6	8	2,9
A (neutral) $Kp._{10}$ 120—132°	33,0	13,0	47	18,5	37	14,6
B (neutral) $Kp._{10}$ 180—190°	21,0	8,4	10	4,0	0	0
Nicht destillierbar (neutral)	3,0	1,2	2	0,8	2	0,8
Nicht destillierbar (sauer)	38,0	14,4	41	15,5	30	11,4
Lacton $C_{12}H_{22}O_2$ (VIb)	94,0	35,6	56,5	21,4	38	14,4
Aufarbeitungsverluste		9,4		—		[1]
Wasserstoffentwicklung	—		ca. 2,5 Liter		ca. 16 Liter	

An C_8-Verbindungen wurden erhalten: 2-Äthyl-hexanol (IVb) und 2-Äthyl-hexensäure (Vb). Die Ausbeute an IVb war gering (2,1—3,5%), jedoch praktisch unabhängig von den Reaktionsbedingungen; das 2-Äthyl-hexanol kann aus n-Butylalkohol durch die Reaktion von *Guerbet* entstanden sein[2]). Anderseits bildete sich die 2-Äthyl-hexensäure nur dann in grösserer Menge (14,6%), wenn die Temperatur 200° nicht überstieg und die Reaktion nach 4 Stunden abgebrochen wurde (Versuch 2). Daraus lässt sich schliessen, dass sie ein Zwischenprodukt der bei der Umsetzung stattfindenden Reak-

[1]) Hier waren die Verluste gross, da der Autoklav im Verlaufe des Versuches leck wurde.

[2]) Vgl. *Weizmann, Sulzbacher & Bergmann*, loc. cit.

tionen darstelle. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass weder 2-Äthyl-hexen-(2)-ol noch 2-Äthyl-capronsäure in feststellbaren Mengen erhalten wurden.

Die mit A und B bezeichneten Neutralprodukte konnten nicht eindeutig identifiziert werden; vermutlich handelt es sich bei A um ein Furan- oder Pyranderivat, bei B um ein ungesättigtes Glykol (siehe Exp. Teil).

Während die neutralen Anteile sich praktisch vollständig destillieren liessen, bildete sich unter den sauren Produkten stets eine bedeutende Menge eines nicht destillierbaren, harzartigen Produktes, das sich auch durch wiederholte Behandlungen mit Natronlauge bei ca. 250° nicht in destillierbare Produkte aufspalten liess.

Bei allen drei Versuchen, besonders aber beim Versuch 1 bildete sich in beträchtlicher Ausbeute ein Lacton, das im Gemisch mit der 2-Äthyl-hexensäure destillierte. Nach der Veresterung des Gemisches mit Methanol konnte letztere als Methylester durch Destillation vom Lacton getrennt werden. Nach der Reinigung ergab sich für das Lacton aus Verseifungszahl und Verbrennungsanalyse eine Bruttoformel $C_{12}H_{22}O_2$. Das Lacton liess sich nach der Verseifung mit wässeriger Kalilauge mit Kaliumpermanganat zu einer kristallisierten Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ oxydieren. Daraus war zu ersehen, dass im Lacton eine primäre Hydroxylfunktion vorlag. Die Reduktion des Lactons mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu einem Glykol, das sich bei der Destillation zu einem cyclischen Äther $C_{12}H_{24}O$ entwässerte. Wir vermuteten, dass dem Lacton die Konstitution des 2,4-Diäthyl-3-n-propyl-δ-valerolactons (IXb) zukomme; die Dicarbonsäure $C_{12}H_{22}O_4$ wäre demnach die 2,2'-Diäthyl-3-n-propyl-glutarsäure (Xb) und der cyclische Äther $C_{12}H_{24}O$ das β,β'-Diäthyl-γ-n-propyl-tetrahydropyran (XII). Zum Konstitutionsbeweis versuchten wir sowohl das Lacton IXb selber als auch die Säure Xb auf andern Wegen darzustellen. Da sämtliche Syntheseversuche versagten[1]), wurde die Konstitution des Lactons IXb durch eine Analogiereaktion (Kondensation von 2-Methyl-pentenal mit Isobutyraldehyd; s. d.) praktisch sichergestellt.

Versuche mit 2-Methyl-pentenal (Ia) und Isobutyraldehyd (VId).

Bei der Durchsicht der Literatur nach Möglichkeiten, eine an allen Kohlenstoffatomen substituierte Glutarsäure darzustellen, stiessen wir auf eine Arbeit von *Meerwein*[2]), dem es gelungen war, den Isobutryaldehyd an das 2-Methyl-pentenal anzulagern, wobei der δ-Dialdehyd VIId entstand, der aber nicht isoliert wurde, sondern mit alkoholischem Alkali intramolekular zur 2,4,4,-Trimethyl-3-äthyl-δ-oxyvaleriansäure (VIIId) disproportionierte. Letztere gab beim Ansäuern das Lacton IXd und liess sich mit Kaliumpermanganat zur 2,2,2'-Trimethyl-3-äthyl-glutarsäure (Xd) oxydieren. Die erste Reak-

[1]) Es wurden mehrere Modifikationen der Reaktionen von *Michael* und *Knoevenagel* auf ihre Eignung zur Darstellung der Säure Xb untersucht; in keinem Fall konnte ein Erfolg erzielt werden.

[2]) *Meerwein*, B. **53**, 1829 (1920); vgl. auch *Meerwein*, J. pr. [2] **97**, 225 (1918).

tionsstufe (1,4-Anlagerung, Reaktion von *Michael*) wurde in absolut methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliummethylat ausgeführt. Der Isobutyraldehyd zeigte als einziger aliphatischer Aldehyd die Fähigkeit, mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen die 1,4-Addition einzugehen[1]).

Wir versuchten, die gleiche Reaktion in wässerigem Medium in Gegenwart von 33-proz. Natronlauge bei 130—180° durchzuführen. Tatsächlich erhielten wir dabei neben anderen Produkten (n-Propylalkohol, Propionsäure, Isobutylalkohol, 2,2,4-Trimethyl-pentan-1,3-diol sowie nicht identifizierten Fraktionen) das Lacton IXd in einer Ausbeute von 15% (bez. auf 2-Methyl-pentenal). Es wurde identifiziert durch die Oxydation zur Säure Xd, von der wir nach dem Verfahren von *Meerwein* (loc. cit.) ein Vergleichspräparat dargestellt hatten. Damit war erwiesen, dass sich die Reaktionsfolge Ia +VId → (VIId) → VIIId → IXd nicht nur in absolut wasserfreiem Medium, sondern auch in Gegenwart von Wasser unter sehr einfachen Reaktionsbedingungen durchführen lässt.

Zugleich war damit ein Analogiebeweis geliefert für die Konstitution des Lactons IXb, das bei der Behandlung von 2-Äthyl-hexenal mit Natronlauge entstanden war. Aus Analogiegründen kann angenommen werden, dass diese Reaktion über folgende Stufen verläuft: Das 2-Äthyl-hexenal wird teilweise zu n-Butyraldehyd (VIb) gespalten; letzterer lagert sich in 1,4 an unverändertes 2-Äthyl-hexenal an (*Michael*-Addition) unter Bildung des 2,2′-Diäthyl-3-n-propyl-glutardialdehyds (VIIb), welcher intramolekular zur Oxysäure VIIIb bzw. zum Lacton IXb disproportioniert.

Versuche mit 2-Methyl-pentenal (Ia).

Bei der Darstellung des 2-Methyl-pentenals durch Kondensation von Propionaldehyd hatten wir als Nebenprodukt ein Lacton $C_9H_{16}O_2$ in einer Ausbeute von 2—4% isolieren können[2]). Aus den oben angeführten Gründen nahmen wir an, dass diesem Lacton die Konstitution IXa zukomme. Das 2-Methyl-pentenal wurde nun der gleichen Behandlung mit Natronlauge unterworfen wie vorher das 2-Äthyl-hexenal, in der Absicht, dabei analog gebaute Reaktionsprodukte, insbesondere das Lacton IXa zu erhalten. Aus dem Reaktionsgemisch isolierten wir n-Propylalkohol (IIa), 2-Methyl-n-pentanol (IVa),

[1]) *Meerwein* (loc. cit.) erwähnt, dass Versuche mit anderen aliphatischen Aldehyden im Gange seien. Wie uns Herr Prof. *Meerwein* kürzlich brieflich mitteilte, wurden diese Versuche nicht weitergeführt. Eigene Versuche, n-Butyraldehyd an 2-Äthyl-hexenal anzulagern, führten bei Anwendung der Arbeitsbedingungen von *Meerwein* nicht zur Bildung des Lactons IXb. Hierin gehört auch die Feststellung von *O. Bayer* (in „Präparative Organische Chemie", Teil I, herausg. von *K. Ziegler*, 1947, S. 196), dass sich aliphatische Aldehyde nur mit minimalen Ausbeuten an die Doppelbindung des Acrylnitrils anlagern lassen, mit der einzigen Ausnahme des Isobutyraldehyds, der Ausbeuten bis 60% an Additionsprodukt lieferte.

[2]) Hingegen bildete sich kein analoges Produkt bei der Kondensation von n-Butyraldehyd zu 2-Äthyl-hexenal.

Propionsäure (IIIa), 2-Methyl-pentensäure (Va), ein nicht identifiziertes Neutralprodukt vom Kp.$_{11}$ 99—101° und ein Lacton $C_9H_{16}O_2$. Letzteres bildete sich aber unter den offenbar zu energischen Reaktionsbedingungen nur in geringer Ausbeute und konnte nicht völlig analysenrein erhalten werden. Deshalb gelang auch seine Oxydation zur Dicarbonsäure Xa nicht. Immerhin liess sich mit diesem Versuch zeigen, dass sich das 2-Methyl-pentenal qualitativ ebenso verhält wie das 2-Äthyl-hexenal.

Versuche mit n-Heptanal und Acetaldol.

Vorläufige orientierende Versuche, die mit n-Heptanal (VIc) bei 280° unternommen wurden, lieferten Anhaltspunkte dafür, dass sich dieser Aldehyd gleich verhalte wie sein Kondensationsprodukt, das 2-Pentyl-nonen-(2)-al (Ic). Jedenfalls konnten wir neben grösseren Mengen neutraler harziger Produkte 13% n-Heptylalkohol (IIc), 22% Oenanthsäure (IIIc) und 7% eines Lactons $C_{21}H_{40}O_2$ (IXc?) isolieren. Das Lacton konnte wegen seiner geringen Menge und seines hohen Siedepunktes nicht völlig analysenrein erhalten und nicht zu einer Dicarbonsäure oxydiert werden.

Schliesslich wurde ein Versuch der Kondensation von Acetaldol durch Natronlauge bei 200° durchgeführt (an Stelle von Acetaldehyd bzw. Crotonaldehyd, die sich aus versuchstechnischen Gründen nicht verwenden liessen), doch ohne den erwarteten Erfolg.

Neben Spuren von Essigsäure wurde ausschliesslich ein rotbraunes, sprödes, nicht schmelzbares und in organischen Lösungsmitteln unlösliches Harz erhalten, das durch erneute Behandlung mit 50-proz. Natronlauge bei 250° nicht mehr verändert wurde.

Diskussion.

Wie auf Grund der Literaturangaben zu erwarten war, liess sich mit α,β-ungesättigten Aldehyden keine glatte Disproportionierung nach *Cannizzaro* bewerkstelligen. Es bildeten sich stets Gemische verschiedener neutraler und saurer Verbindungen, darunter solcher von der halben C-Anzahl der Ausgangsaldehyde, die sich durch die Disproportionierung von Spaltprodukten gebildet hatten.

Überraschend war die Bildung von δ-Lactonen aus 2-Äthyl-hexenal sowie aus der gemischten Kondensation von 2-Methyl-pentenal mit Isobutyraldehyd, da diese nur über eine 1,4-Anlagerung verlaufen konnte. Diese Reaktion wurde bisher in wasserhaltigem Medium nur selten beobachtet[1]). Das Lacton IXb konnte aus 2-Äthyl-hexenal im besten Fall in einer Ausbeute von 36% erhalten werden. Zweifellos liesse sich jedoch diese Ausbeute auf Grund systematisch durchgeführter Reihenversuche noch steigern.

[1]) Als Analogiebeispiel sei die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen erfolgende Kondensation des Acetons zu Isophoron erwähnt. (F. P. 953 100 (1947/49).)

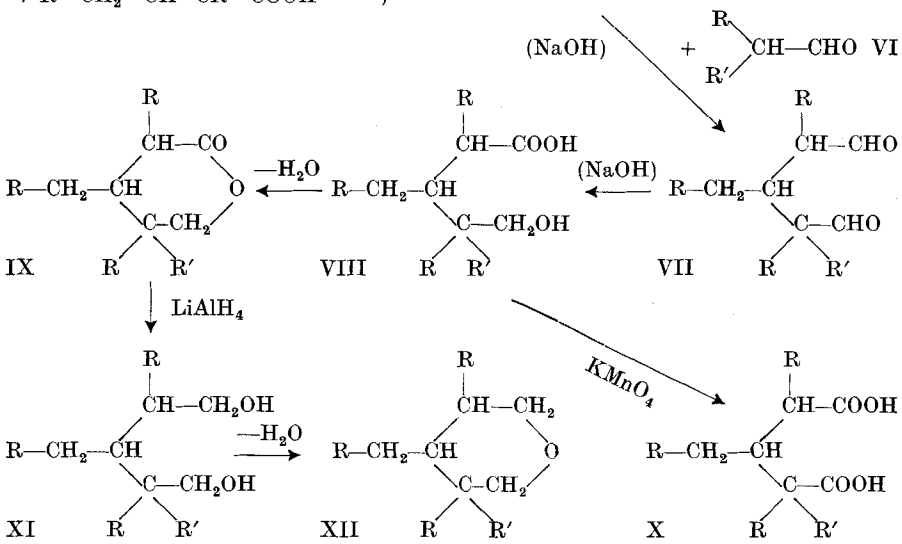
Die mit dem n-Heptanal durchgeführten Versuche lassen vermuten, dass sich gesättigte aliphatische, in α nicht substituierte Aldehyde gleich verhalten wie ihre Crotonisierungsprodukte.

I bis V: a: R=CH_3; b: R=C_2H_5; c: R=n-C_5H_{11}
VI bis XII: a: R=CH_3, R′=H; b: R=C_2H_5, R′=H;
c: R=n-C_5H_{11}, R′=H; d: R=R′=CH_3

II $R-CH_2-CH_2-OH$
III $R-CH_2-COOH$
IV $R-CH_2-CH_2-CHR-CH_2OH$
V $R-CH_2-CH=CR-COOH$

(NaOH) ← $R-CH_2-CH=CR-CHO$ I

(NaOH) + $R'CH_2-CHO$ VI



Herrn Prof. *A. Perret* sei für sein Interesse an dieser Arbeit und seine Hilfe herzlich gedankt.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert. Die Analysen (Semimikromethode) wurden von uns im eigenen Laboratorium ausgeführt.

2-Äthyl-hexenal (Ib). Von verschiedenen Ausführungsarten der Kondensation von n-Butyraldehyd war die folgende am einfachsten und ergab die beste Ausbeute: 750 cm³ n. Natronlauge wurden auf 80° erwärmt und unter kräftigem Rühren während 1½ Stunden mit 2520 g (35 Mol) frisch destilliertem n-Butyraldehyd versetzt. (Die Zuflussgeschwindigkeit richtet sich nach der Wirksamkeit des Rückflusskühlers und soll so gross wie möglich sein.) Die Temperatur stieg im Verlauf der Zugabe auf 93°. Nachher wurde noch 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die obere Schicht abgetrennt und ohne weitere Behandlung über eine 150 cm-*Vigreux*-Kolonne destilliert. Man erhielt 1880 g reines 2-Äthyl-hexenal (86% der Theorie) vom Kp.$_{10}$ 59,5—60,0°. d_4^{20} 0,8532. n_D^{18} 1,4556.

Semicarbazon: Smp. 154°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Orangefarbene Kristalle aus Alkohol, Smp. 120°.

2-Methyl-pentenal (Ia). Die Darstellung erfolgte nach dem gleichen Verfahren, jedoch war es notwendig, den Propionaldehyd (350 g, 6 Mol) innert kürzester Zeit (10 bis 15 Minuten) zur n. Natronlauge (200 cm³) fliessen zu lassen und nach beendigter Zugabe

das Gemisch sogleich abzukühlen, da andernfalls die Ausbeute an 2-Methyl-pentenal 50% der Theorie nicht überstieg. Die obere Schicht wurde über eine 150-cm-*Vigreux*-Kolonne in eine tiefgekühlte Vorlage destilliert (Wasserstrahlvakuum). Ausbeute an reinem 2-Methyl-pentenal 200—215 g (68—73% der Theorie) vom $Kp._{11}$ 31—32°. d_4^{22} 0,8539. n_D^{18} 1,4463.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Zinnoberrote Kristalle aus Alkohol-Wasser. Smp. 158 bis 159°.

Aus der Natronlauge konnte beim Ansäuern in einer Ausbeute von 2—4% (bez. auf Propionaldehyd) ein Lacton erhalten werden: $Kp._{12}$ 124—126°. d_4^{25} 0,990. $n_D^{21,5}$ 1,4594. Mol.-Refr. f. $C_9H_{16}O_2$: Ber. 43,3; Gef. 43,0. Mol.-Gew. aus Verseifungszahl: 161.

$C_9H_{16}O_2$ (156,22) Ber. C 69,2 H 10,32% Gef. C 69,2 H 10,23%

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gelang es nicht, daraus eine kristallisierte Dicarbonsäure zu erhalten.

Umsetzung von 2-Äthyl-hexenal (Ib) mit Natronlauge[1]). In einem auf einer Schüttelmaschine befestigten Autoklaven aus V2A-Stahl wurden 252 g 2-Äthyl-hexenal (2 Mol) und eine Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in 240 cm³ Wasser (d. h. 2 Mol in 25-proz. Lösung oder 200% der für eine Disproportionierung benötigten Menge) gemäss den Angaben in Tabelle 1 (Versuch 1) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die honiggelbe, homogene Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und während 24 Stunden mit Äther kontinuierlich extrahiert. Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und auf die gleiche Weise ausgeäthert.

a) *Neutralprodukte.* Die Destillation der Neutralprodukte über eine 20-cm-*Widmer*-Kolonne lieferte 24,5 g n. Butylalkohol (IIb), 5,5 g 2-Äthyl-hexanol (IVb), 33 g einer Fraktion A vom $Kp._{10}$ 130—132° und 21 g eines viskösen Öles B vom $Kp._{10}$ 180—190°.

Eigenschaften und Reaktionen von A nach Rektifikation: $Kp._{12}$ 138—140°. d_4^{18} 0,908. n_D^{18} 1,4796. Mol.-Gew. (Kryoskop. in Benzol): 221. Aktiver Wasserstoff (nach *Zerewitinoff*): Spuren.

Analyse[2]): Gef. C 80,48 H 11,48%. Daraus liess sich keine brauchbare Bruttoformel berechnen. Das Produkt war also trotz der scharfen Siedegrenzen unrein. Auch wiederholte Rektifikationen gaben kein analysenreines Produkt.

A liess sich nicht acetylieren; seine Verseifungszahl war unbedeutend; mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin liess sich daraus kein Derivat darstellen. Es konnte sich daher weder um einen Alkohol, noch um einen Ester oder eine Carbonylverbindung handeln. Auch um ein Acetal konnte es sich nicht handeln, da A weder durch verdünnte Essigsäure bei 150° im Autoklaven, noch beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure und mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure verändert wurde. Gegenüber Brom erwies es sich als ungesättigt (BZ = ca. 50). Es wurde daher versucht, A in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei 100—150° zu hydrieren. Ein Ende der (langsam verlaufenden) Wasserstoffaufnahme liess sich jedoch nicht feststellen. Sowohl der Siedepunkt als die Bromzahl waren nachher praktisch unverändert. Hingegen liess sich das hydrierte Produkt teilweise acetylieren (AZ = 111). Beim Kochen von A mit 80-proz. Jodwasserstoffsäure bildeten sich in der Hauptsache Harze. Auf Grund dieser Befunde sowie unter Berücksichtigung der relativ hohen Dichte von A[3]) kann vermutet werden, dass es sich um ein Derivat des Furans oder des Pyrans handle[4]).

---

[1]) Apparatives siehe I. Mitt., Helv. **34**, 1215 (1951).

[2]) Ausgeführt vom Analytischen Laboratorium Dr. *R. Dietrich*, Zürich.

[3]) Ein offener Äther scheint auf Grund der Dichte von A nicht vorzuliegen. Der Di-(2-äthyl-hexyl)-äther z. B. hat eine D_4^{20} 0,811 und einen n_D^{20} 1,4331. (Von uns an einem eigenen Präparat bestimmt.)

[4]) Bei der Hydrierung solcher Verbindungen unter energischen Bedingungen wird der Ring aufgespalten unter Bildung von Glykolen, während die Behandlung mit Jodwasserstoffsäure vorwiegend Harze liefert. Vgl. z. B. *Dietrich & Paal*, B. **20,** 1086 (1887), (Dimethylfuran und Jodwasserstoffsäure).

Eigenschaften und Reaktionen von B. Wegen seines hohen Siedepunktes liess sich B nicht analysenrein erhalten. $Kp._{10}$ 180—190°.

$C_{16}H_{30}O_2$(?) (254,40) Ber. C 75,6 H 11,88% Gef. C 76,1 H 11,60%

B hatte eine Acetylzahl von 392, während sich für ein Diol der obigen Formel eine AZ von 472 berechnet. Ein Cyclisierungsversuch mit 60-proz. Schwefelsäure lieferte keinen cyclischen Äther, sondern führte zur Verharzung; um ein 1,4- oder 1,5-Glykol konnte es sich demnach kaum handeln. Auf Grund dieser Befunde sowie von Literaturangaben[1]) wurde vermutet, dass die Fraktion B ein ungesättigtes Glykol $C_{16}H_{30}O_2$ enthalte.

b) *Saure Produkte.* Die Destillation der sauren Produkte über eine 20-cm-*Widmer*-Kolonne lieferte 18 g n-Buttersäure (IIIb), 101 g eines Säure-Lacton-Gemisches vom $Kp._{10}$ 120—145° und 38 g nicht destillierbare Anteile.

Aufarbeitung des Säure-Lacton-Gemisches. Veresterung mit 250 g Methanol und 10 g konz. Schwefelsäure durch 6stündiges Kochen am Rückfluss. Nach der Aufarbeitung wurde über eine 20-cm-*Widmer*-Kolonne destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

2-Äthyl-hexensäure-methylester. $Kp._{10}$ 66—69°. d_4^{20} 0,9012. n_D^{21} 1,4403. Zur Identifizierung der Säure wurde das Anilid dargestellt; dieses hatte einen Schmelzpunkt von 87° und gab in der Mischprobe mit authentischem 2-Äthyl-hexensäure-anilid keine Schmelzpunktserniedrigung.

Lacton IXb. Dieses hatte nach zweimaliger Rektifikation folgende Eigenschaften: $Kp._{11}$ 147—149°. d_4^{20} 0,9655. n_D^{18} 1,4660. Mol.-Gew. aus Verseifungszahl (direkte Titration der warmen alkoholischen Lösung des Lactons mit 0,5-n. Natronlauge): 198. Das Produkt war eine farblose, bewegliche, wasserdampfflüchtige Flüssigkeit von angenehmem, zugleich frucht- und pfefferminzartigem Geruch.

$C_{12}H_{22}O_2$ (198,32) Ber. C 72,70 H 11,17% Gef. C 72,65 H 11,03%

2,2'-Diäthyl-3-n-propyl-glutarsäure (Xb). 2 g des Lactons IXb wurden mit n. Natronlauge durch Kochen am Rückfluss verseift. Hierauf gaben wir bei ca. 50° in kleinen Portionen 2,1 g gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu. Am Schluss wurde kurz aufgekocht, vom Braunstein abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Im Verlauf von 2 Tagen schieden sich auf dem Boden des Gefässes ölige Tropfen ab, aus denen nach mehreren Wochen die Säure kristallisierte. Die Kristalle wurden auf einer Tonplatt getrocknet und durch Kochen mit Petroläther, in dem sie unlöslich sind, vom anhaftenden Öl befreit. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol (10:1) erhielt man farblose Nadeln vom Smp. 149—150°. Mol.-Gew. aus Säurezahl: 226.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230,32) Ber. C 62,6 H 9,63% Gef. C 62,7 H 9,59%

β,β'-Diäthyl-γ-propyl-tetrahydro-pyran (XIIb). 15,0 g Lacton IXb (0,075 Mol) wurden nach *Nystrom & Brown*[2]) mit 2,0 g $LiAlH_4$ (0,05 Mol, d. h. ein Überschuss von 33%) reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte nach der erwähnten Vorschrift. Bei der ersten Destillation ging das Produkt als gelbliche, bewegliche Flüssigkeit von 100—140° über (11,7 g). Die Rektifikation über eine 10-cm-*Widmer*-Kolonne lieferte 10 g einer farblosen Flüssigkeit vom $Kp._{12}$ 103—104°. d_4^{30} 0,8715. n_D^{23} 1,4527. Geruch muskatähnlich. Der niedere Siedepunkt liess darauf schliessen, dass sich das primär gebildete 1,5-Diol XIb während der Destillation zum Ringäther XIIb entwässert hatte. Die Analyse bestätigte dies:

$C_{12}H_{24}O$ (184,33) Ber. C 78,7 H 13,10% Gef. C 78,4 H 12,99%

Nicht destillierbare saure Anteile. Der zähflüssige Destillationsrückstand liess sich quantitativ verseifen. Durch zwei erneute Behandlungen mit Natronlauge im Autoklaven bei 250° wurde er jedoch nicht verändert, da beim Ansäuern stets wieder das nicht destil-

[1]) Ein ungesättigtes Glykol $C_{16}H_{30}O_2$ wurde bei der Behandlung von n-Butyraldehyd mit wässeriger Natronlauge erhalten (BIOS Report Nr. 1053, zit. bei *R. F. Goldstein*, „The Petroleum Chemicals Industry", 1950, S. 300.). Zur Bildung ungesättigter α-Glykole aus α,β-ungesättigten Aldehyden (unter andersartigen Bedingungen) vgl. *Verley*, Bl. [4] **37**, 537 (1925), sowie *Farmer*, Soc. **1927**, 2951.

[2]) Am. Soc. **69**, 1197 (1947).

lierbare hochvisköse Produkt anfiel. Wahrscheinlich lag ein Gemisch alkydharzartiger Ester vor.

Kondensation von 2-Methyl-pentenal (Ia) mit Isobutyraldehyd (VId). a) *Mit Kaliummethylat in absolutem Methanol* nach *Meerwein*[1]). Ausbeute an Lacton IXd 41,5% (*Meerwein:* 43%). Die Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 20° gab die kristallisierte Säure Xd vom Smp. 140—141° (*Meerwein:* 135—136°).

b) *Mit Natronlauge im Autoklaven* (Apparatur wie beim Versuch mit 2-Äthyl-hexenal). 144 g Isobutyraldehyd (2 Mol), 147 g 2-Methyl-pentenal (1,5 Mol) und 120 g Natriumhydroxyd, gelöst in 240 cm³ Wasser (d. h. 3 Mol in 33-proz. Lösung) wurden in den Autoklaven gegeben, der in einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt wurde. Beim Ingangsetzen der Schüttelmaschine stieg die Temperatur im Autoklaven innert 20 Minuten auf 75°, um dann wieder zu sinken. Nun wurde innert 30 Minuten auf 130° aufgeheizt und hierauf im Verlauf von 4½ Stunden die Temperatur auf 180° gesteigert. Es entstanden 650 cm³ Wasserstoff. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch wie bei den Versuchen mit 2-Äthyl-hexenal aufgearbeitet. Es wurden 133 g Neutralprodukte erhalten, von denen wir identifizierten: 6 g n-Propylalkohol, 12 g Isobutylalkohol, 38 g 2,2,4-Trimethyl-pentan-1,3-diol ($Kp._{11}$ 117—119°; Smp. 51°). Die Zwischenfraktionen und der Destillationsrückstand wurden nicht untersucht, da wir ausschliesslich an der Isolierung des Lactons IXd interessiert waren. Dieses wurde bei der Destillation der sauren Produkte (170 g) neben 18 g Propionsäure, 58,3 g Isobuttersäure und nicht weiter untersuchten Fraktionen in einer Rohausbeute von 38 g erhalten (15%, bzw. auf 2-Methyl-pentenal).

Lacton IXd. Das rohe Lacton wurde zur Reinigung mit verdünnter Kalilauge verseift. Die nicht verseiften Anteile wurden ausgeäthert und das Lacton durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgeschieden. Durch Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde es von Säuren befreit und schliesslich über eine 10-cm-*Widmer*-Kolonne destilliert. Farbloses Öl von schwachem Pfefferminzgeruch. $Kp._{16-17}$ 140°. d_4^{20} 0,9845. n_D^{24} 1,4602[2]).

$C_{10}H_{18}O_2$ (170,24) Ber. C 70,6 H 10,65% Gef. C 70,4 H 10,64%

Dicarbonsäure Xd. 5,1 g Lacton IXd (0,025 Mol) wurden mit verdünnter Natronlauge verseift und mit dest. Wasser auf 100 cm³ verdünnt. Unter portionenweisem Zusatz von 105 cm³ 5-proz. Kaliumpermanganatlösung wurde 22 Stunden bei 20° geschüttelt. Ein geringer Permanganatüberschuss wurde mit Äthanol zerstört. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung der Dicarbonsäure Xb. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhielten wir kleine prismatische Kristalle vom Smp. 140—141°, die bei der Mischprobe mit der nach *Meerwein* erhaltenen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

$C_{10}H_{18}O_4$ (202,24) Ber. 59,4 H 8,96% Gef. C 59,4 H 8,89%

Umsetzung von 2-Methyl-pentenal (Ia) mit Natronlauge. Ausführung der Reaktion und Aufarbeitung des Gemisches erfolgten wie bei den Versuchen mit 2-Äthyl-hexenal. 182 g 2-Methyl-pentenal (1,8 Mol) und 216 g 33-proz. Natronlauge wurden 8½ Stunden auf 160—200° erhitzt; es entwickelten sich ca. 2 Liter Wasserstoff. Es wurden isoliert (Rohprodukte): 13 g n-Propylalkohol (IIa), 26 g Propionsäure (IIIa), 5,2 g 2-Methyl-pentanol (IVa), 30,5 g einer nicht identifizierten Neutralfraktion ($Kp._{12}$ 98—108°) von campherartigem Geruch und 74 g eines Gemisches, das stufenlos von 95—215°/10 mm destillierte und das gesuchte Lacton IXa sowie eine geringe Menge 2-Methyl-pentensäure (Va) enthielt. Letztere wurde in Form ihres Methylesters (8,5 g) isoliert und durch Vergleich mit einem auf anderem Weg dargestellten Produkt[3]) identifiziert.

2-Methyl-pentensäure-methylester. $Kp._{11}$ 51°. d_4^{25} 0,920. n_D^{24} 1,4336.

---

[1]) B. **53,** 1829 (1920). Ein Versuch, unter den gleichen Bedingungen n-Butyraldehyd an 2-Äthyl-hexenal anzulagern, lieferte kein Lacton IXb.

[2]) Angaben von *Meerwein* (loc. cit.): $Kp._{16-17}$ 140—141°. D_4^{20} 0,9892. n_D^{20} 1,46412.

[3]) Dargestellt nach *Gardner & Rydon*, Soc. **1938,** 53, aus 2-Brom-2-methyl-valeriansäure-methylester.

Lacton IXa. Dieses Lacton war nur in sehr geringer Menge gebildet worden und konnte nicht analysenrein isoliert werden. Kp.$_{10}$ 116—123°. d_4^{25} 0,985. n_D^{21} 1,4564. Diese Daten stimmen angenähert überein mit denjenigen des Lactons, das wir bei der Darstellung des 2-Methyl-pentenals aus Propionaldehyd (s. d.) erhalten hatten.

Die Zwischenfraktionen und Destillationsrückstände wurden nicht untersucht. Um eine grössere Ausbeute an Lacton IXa zu erhalten, müsste die Kondensation wahrscheinlich unter milderen Bedingungen durchgeführt werden.

Umsetzung von n-Heptanal (VIc) mit Natronlauge. Orientierende Versuche, die mit je 234 g n-Heptanal (2 Mol) und 50-proz. Natronlauge bei Temperaturen von 200—280° durchgeführt wurden, lieferten im besten Fall eine Ausbeute von nur 12,5 g eines Lactons $C_{21}H_{40}O_2$ (IXc ?), das überdies nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte.

Lacton IXc(?). Kp.$_{10}$ 215—229°. d_4^{20} 0,906. n_D^{17} 1,4581.
$C_{21}H_{40}O_2$ (324,53) Ber. C 77,7 H 12,41% Gef. C 77,4 H 12,03%

Es bildete sich bei dieser Reaktion mehrheitlich ein Gemisch neutraler, durch fraktionierte Destillation nicht auftrennbarer Stoffe neben grösseren Mengen nicht destillierbarer, neutraler Produkte. Ausserdem wurden bei einem Versuch 28 g n-Heptanol und 56 g Oenanthsäure erhalten. Die Reaktionsbedingungen waren für eine quantitative Disproportionierung offenbar zu wenig energisch gewesen. Das zeigte sich unter anderem auch darin, dass im Reaktionsgemisch das Crotonisierungsprodukt des n-Heptanals, das 2-Pentyl-nonenal (Ic) isoliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert werden konnte.

2-Pentyl-nonenal (Ic). Kp.$_{10}$ 139—141°. $d_4^{22,5}$ 0,8441. n_D^{20} 1,4630. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, orangerote Kristalle aus Alkohol. Smp. 130°.

Umsetzung von Acetaldol mit Natronlauge. 220 g Acetaldol (2,5 Mol) wurden mit 300 g 33-proz. Natronlauge 8 Stunden auf ca. 200° erhitzt. Wir erhielten 2—3 g Essigsäure und ca. 170 g hartes, rotbraunes Harz, das sich auch bei erneuter Behandlung mit 50-proz. Natronlauge bei 260° nicht mehr veränderte. Es war unlöslich in Wasser, Mineralsäuren, Alkalien, Äthanol, Glycerin, Benzylalkohol, Äther, Dioxan, Aceton und Pyridin. Auch nach mehrstündigem Kochen mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin wurde es nicht verändert. Die Verbrennung ergab einen Aschengehalt von 6—7%. Für die aschenfreie Substanz wurde gefunden: C 75—76%, H 8—9%. Daraus berechnet sich eine statistische Bruttoformel $C_{24-26}H_{32-36}O_4$.

Zusammenfassung.

Bei der Behandlung von 2-Äthyl-hexenal, 2-Methyl-pentenal und von einem Gemisch aus 2-Methyl-pentenal und Isobutyraldehyd mit wässeriger, 25—50-proz. Natronlauge bei ca. 200° wurden Stoffgemische erhalten, die je ungefähr zur Hälfte aus neutralen und sauren Produkten bestanden. Folgende Teilreaktionen waren an der Bildung der Produkte beteiligt: 1. Direkte Disproportionierung der Aldehyde. 2. Spaltung an der Doppelbindung, gefolgt von weiteren Reaktionen der Spaltprodukte, wie Cannizzarisierung, Reaktion von *Guerbet*, Anlagerung nach *Michael*. Bemerkenswert ist, dass sich diese letztere in wasserhaltigem Medium durchführen liess. Die Verkoppelung von mehreren dieser Teilreaktionen führte beim 2-Äthyl-hexenal und bei der gemischten Kondensation von 2-Methyl-pentenal mit Isobutyraldehyd zur Bildung von δ-Oxysäuren bzw. δ-Lactonen.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Neuchâtel.