

10. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine Darstellungsmethode der Benzallävulinsäure und ihres Dibromids.

(Eingegangen am 15. Januar.)

Bei der Prüfung verschiedener Substanzen auf die Fähigkeit, durch wässriges Natronhydrat in Condensation zu treten, beobachtete ich, dass diese Fähigkeit der Lävulinsäure in hohem Grade zukommt.

Die Vereinigung des Benzaldehydes mit Lävulinsäure geht bereits in der Kälte vor sich und zwar schon durch ganz verdünnte Natronhydratlösung, doch bildet sich dabei eine ziemliche Menge schmieriger Producte, die wohl auch Benzallävulinsäure enthalten, aus denen dieselbe aber nur mit Schwierigkeit in annehmbarer Form zu isoliren ist.

Die Menge der gebildeten Schmierien scheint abzuhängen von der Zeit, die die Agentien auf einander wirken.

Bringt man zu 5.8 g (= 1 Mol.-Gew.) Lävulinsäure und 4 g (= 2 Mol.-Gew.) Natronlauge, in der zwanzigfachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, 5.3 g (= 1 Mol.-Gew.) Benzaldehyd und schüttelt heftig um, so verschwindet nach und nach das Bittermandelöl immer mehr, so dass man nach einer halben Stunde durch ein nasses Filter filtriren kann und auf diese Weise ein nur mehr schwach getrübbtes Filtrat erhält. Beim Versetzen mit Mineralsäuren tritt Fällung ein, anfangs ölig, beim Abkühlen oder beim Reiben mit dem Glasstab bald erstarrend. Das feste Product abgesaugt, riecht noch nach Bittermandelöl und hat durch dasselbe etwas weiche Consistenz, kann jedoch leicht auf porösem Thon davon befreit werden. Der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, hat rein einen Schmelzpunkt zwischen 124 und 125° und giebt bei der Analyse Zahlen, die auf Benzallävulinsäure stimmen.

Die Ausbeute an festem Rohproduct ist bei diesem Verfahren in der Kälte meist etwas über 3 g.

Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man genau nach der folgenden Vorschrift arbeitet.

11.6 g Lävulinsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst, dazu eine Lösung von 8 g Natronlauge in 160 ccm Wasser gegeben und das Ganze in einem Kolben mit 10.2 g Benzaldehyd und 100 ccm Alkohol zusammengebracht. Erhitzt man dieses Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem kochenden Wasserbade, so tritt nach etwa zehn Minuten vollkommen klare Lösung ein. Nimmt man jetzt eine Probe heraus und kühlt dieselbe rasch ab, so findet man noch Abscheidung von ziemlich viel Bittermandelöl. Nach weiteren zehn Minuten ist die Lösung hellgelb gefärbt, und eine herausgenommene Probe trübt sich

bei raschem Abkühlen nur mehr ganz schwach und giebt auf Zusatz von Salzsäure erst ölige, durch Reiben rasch krystallinisch werdende Ausscheidung. Man kühlt nun die ganze Lösung rasch ab, versetzt mit der nöthigen Menge Salzsäure und giebt dann die bereits fest gewordene Probe hinzu. Sofort tritt allgemein Krystallisation ein. Die Ausscheidung auf dem Boden ist etwas gelblich gefärbt, während das darüber befindliche Product aus rein weissen Blättchen besteht. Man saugt ab und befreit auf Thontellern von Oel und Wasser. Die Ausbeute an lufttrockenem Rohproduct, abgesehen von dem, was sich noch aus dem Filtrat durch Eindampfen gewinnen lässt, beträgt aus 11.6 g Lävulinsäure zwischen 9 und 11 g Benzallävulinsäure. Die Krystallform der Säure erscheint je nach der Art der Ausscheidung verschieden, entweder quadratische Blättchen oder Nadeln. So erhielt ich aus Alkohol eine Ausscheidung in Blättchen, wenn ich die Ausscheidung, die in centrisch gruppirten Nadeln angefangen hatte, durch Schütteln beschleunigte. Als ich aber nochmals löste und langsam erkalten liess, krystallisirte alles in Nadeln.

Erhitzt man das obige Gemisch länger als zwanzig Minuten, oder lässt man in der Kälte die Agentien mehrere Stunden auf einander wirken, so erstarrt die Säure nicht vollständig, und es bilden sich unangenehme Schmierer nebenher. Ebenso ist es nicht vortheilhaft, grössere Mengen als 11.6 g Lävulinsäure auf einmal zu verarbeiten, da das ausgeschiedene Product dann mehr Oel enthält.

Dass die Ausbeute 50 pCt. der Theorie nicht übersteigt, ist wohl deshalb nicht zu verwundern, da Natronhydrat bei höherer Temperatur die fertig gebildete Benzallävulinsäure in ihre Componenten Benzaldehyd und Lävulinsäure spaltet.

H. Erdmann hat bereits diese Berichte XVIII, 3441 und kürzlich in *Liebig's Annal.* 254, 182 eine Methode der Darstellung der Benzallävulinsäure beschrieben. Die Methode besteht darin, dass er die berechneten Mengen von Lävulinsäure und Benzaldehyd mit geschmolzenem Natriumacetat 3—6 Stunden auf freier Flamme erhitzt, durch Wasserdampfdestillation von Benzaldehyd und Essigsäure befreit, nach der Destillation mit Wasser stark verdünnt, durch Filtration von dem ausgeschiedenen Harz trennt und schliesslich mit Salzsäure fällt. Er erhält dabei an direct ausgeschiedener Säure 50 g aus 232 g Lävulinsäure, das ist aus 11.6 g 2.5 g, gegen die Ausbeute bei der Condensation mit Natronhydrat: aus 11.6 g 9—11 g.

Die Benzallävulinsäure hat, wie Erdmann mitgetheilt, die charakteristische Eigenschaft, sich mit prachtvoll rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure zu lösen. Hierzu möchte ich erwähnen, dass ein Gemisch von Benzaldehyd und Lävulinsäure, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sich stark erwärmt und eine ebenso roth ge-

färbte Lösung liefert wie die Benzallävulinsäure. Lässt man berechnete Mengen beider Substanzen bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure aufeinander wirken und giesst dann in Wasser, so erstarrt die Masse in demselben zu einem gelben aber nicht klebrigen Harz.

In welcher Beziehung dieser Körper zur Benzallävulinsäure steht, müssen weitere Versuche lehren.

Auch die Bernsteinsäure giebt mit Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure, besonders bei gelindem Erwärmen, eine rothe Lösung.

Ueber das Dibromid der Benzallävulinsäure.

H. Erdmann giebt Seite 195 der citirten Abhandlung in den Annalen an, dass die Benzallävulinsäure in Chloroform-Lösung nur langsam Brom addirt. Es ist ihm auf diese Weise nicht gelungen, das Bromadditionsproduct zu fassen. Sehr leicht gelangt man zu demselben, wenn man zu der Lösung der Säure in wenig Eisessig die berechnete Menge Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, giebt. Die Mischung erwärmt sich schwach; nach Verlauf von wenigen Minuten ist alles Brom verbraucht und beim Erkalten krystallisirt die neue Säure in schönen weissen Prismen aus. Die Säure bräunt sich bereits vor 150° und schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Sie hat laut Analyse die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_3Br_2$. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Blaugrün umschlägt.

Die Fähigkeit der Lävulinsäure, durch wässriges oder alkoholisches Natronhydrat mit Benzaldehyd zusammen zu treten, entspricht vollkommen den Beobachtungen Claisen's bei dem Aceton. Und wie das Aceton mit *o*-Nitrobenzaldehyd Indigo liefert, so auch die Lävulinsäure. Allerdings bleibt die Menge des Indigos bei der Anwendung von Lävulinsäure hinter der Menge desselben bei der Anwendung von Aceton zurück.

Darmstadt. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.