

**392. Rudolph Fittig: Einwirkung von Säureanhydriden auf Säuren und deren Salze. Bildung von Ketodilactonen, Ketonensäuren und Ketonen.**

(Eingegangen am 11. August.)

Um zweibasische Lactonsäuren zu erhalten, welche bis jetzt wenig bekannt sind, veranlasste ich Hrn. Wilh. Sternberg, Benzaldehyd auf tricarballylsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, in der gleichen Weise wie bei der Synthese der Paraconsäuren, einwirken zu lassen. Bei 120—130° fand Reaction statt, aber diese verlief unter Kohlensäureentwicklung und in ganz anderer Weise, als wir erwartet hatten. Aus dem Product liess sich ein schön krystallisirender Körper von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_4$  abscheiden, der in Wasser unlöslich, in warmer verdünnter Essigsäure aber löslich war. In Aether war er nur sehr wenig, in Chloroform leicht löslich und krystallisirte aus der letzteren Lösung auf Zusatz von etwas Ligroin in glänzenden Blättchen, welche bei 160° schmolzen. Die Verbindung ist neutral, in kohlensaurem Natrium unlöslich, giebt aber, mit Basen gekocht, Salze einer um ein Molekül Wasser reicheren zweibasischen Säure  $C_{14}H_{14}O_5$ , die wenig beständig ist und sich leicht wieder in den neutralen Körper zurückverwandelt.

Es war zunächst ganz unverständlich, wie aus Benzaldehyd und Tricarballylsäure, die zusammen nur 13 Kohlenstoffatome haben, sich ein Körper mit  $C_{14}$  bilden kann.

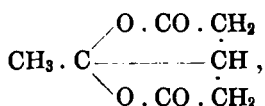
Als Hr. Ernst Roth darauf die gleiche Reaction mit Valeraldehyd, anstatt des Benzaldehyds, ausführte, erhielt er eine ähnliche, auch in Aether wenig, in Chloroform leicht lösliche Verbindung  $C_7H_8O_4$ , die bei 98° schmolz, ebenfalls neutral war und, mit Basen gekocht, gut charakterisirte Salze einer zweibasischen Säure  $C_7H_{10}O_5$  lieferte.

Die gleiche Verbindung  $C_7H_8O_4$  erhielt Hr. Tom Guthrie, als er die Reaction mit Oenanthol ausführte. Dadurch war bewiesen, dass bei der Bildung dieses Körpers die Aldehyde überhaupt nicht theilhaftig sind, und in der That erhielten wir ihn in guter Ausbeute, als ein Gemenge von gleichen Molekülen trocknen tricarballylsauren Natriums und Essigsäureanhydrid einige Stunden auf 120—130° erhitzt wurde, ja weitere Versuche zeigten, dass er auch aus freier Tricarballylsäure und Essigsäureanhydrid unter den gleichen Versuchsbedingungen entsteht, wenn auch in geringerer Ausbeute.

In der nämlichen Weise erhielt Hr. Guthrie bei Anwendung von Buttersäureanhydrid die homologe Verbindung  $C_9H_{12}O_4$ , welche der mit Essigsäureanhydrid bereiteten sehr ähnlich ist, aber schon bei 55° schmilzt.

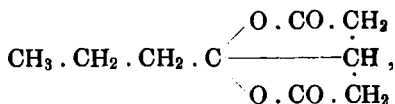
Es ist bemerkenswerth, dass diese Körper, auch wenn tricarballylsäures Natrium angewandt wird, nicht in Form der Natriumsalze der ihnen entsprechenden zweibasischen Säuren, sondern direct fertig gebildet werden, denn sie gehen beim Ausziehen der Reactionsmasse mit warmem Chloroform in dieses über und krystallisiren daraus auf Zusatz von Ligroïn aus.

Die Verbindung  $C_7H_8O_4$  ist verschieden von dem von Volhard entdeckten, gleich zusammengesetzten Ketodilacton der Hydrochelidonsäure<sup>1)</sup>, besitzt aber analoge chemische Eigenschaften, nur ist die aus unserer Verbindung entstehende zweibasische Säure viel weniger beständig, als die Hydrochelidonsäure; sie geht schon im Vacuum wieder in das Lacton über. Augenscheinlich ist unser Lacton aber identisch mit dem vor einigen Monaten von Emery<sup>2)</sup> beschriebenen Ketodilacton

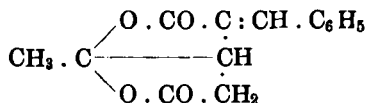


wengleich unsere Beobachtungen nicht in allen Punkten mit den Angaben von Emery übereinstimmen. Die Abweichungen sind aber nicht grösser, als man gewohnt ist, sie zu finden, wenn zwei Chemiker über denselben Körper arbeiten, und nachdem wir die Salze und auch die Anilinverbindung untersucht haben, halte ich die Identität für zweifellos.

Die mit Buttersäureanhydrid gewonnene Verbindung ist das Ketodilacton



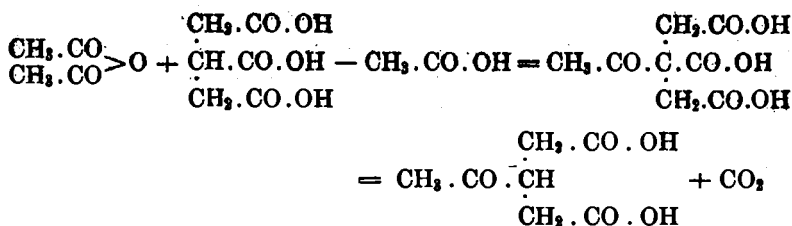
und der bei Gegenwart von Benzaldehyd gebildete Körper  $C_{14}H_{12}O_6$  ist ein einfaches Condensationsproduct des Ketodilactons  $C_7H_8O_4$  mit Benzaldehyd, also



Wenn man sich über diese sehr interessante Bildung der Ketodilactone Rechenschaft zu geben versucht, so ist die einfachste Annahme, dass der chemische Vorgang nach den Gleichungen

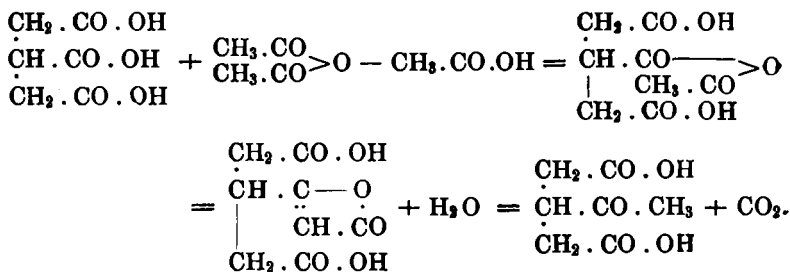
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 253, 206; 267, 48.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 295, 94.



stattfindet, dass also bei der Einwirkung des Anhydrids das Wasserstoffatom der CH-Gruppe in der Tricarballysäure durch ein Säureradical ersetzt wird. Die so gebildete dreibasische  $\beta$ -Ketonsäure spaltet selbstverständlich unter den Versuchsbedingungen Kohlensäure ab — sie ist ja eine zweifach substituirte Acetessigsäure —, und die zweibasische Ketonsäure geht unter Wasserabspaltung in das Ketodilacton über, ein Vorgang, der, wie oben bemerkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator stattfindet.

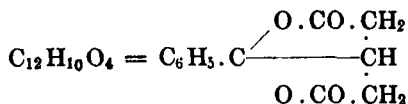
Diese einfache Erklärung des Processes erschien mir zunächst etwas unwahrscheinlich, weil der Vorgang, dass bei der Einwirkung von Säureanhydriden Wasserstoff am Kohlenstoff fast mit derselben Leichtigkeit, wie bei der Esterbildung, durch Säureradicalen ausgetauscht wird, so viel ich weiss, bisher niemals beobachtet worden ist. In der That lässt sich der Vorgang auch noch in anderer Weise und zwar ebenso erklären, wie Volhard es bei der Bildung seines Ketodilactons thut. Man kann annehmen, dass sich zunächst ein gemischtes Säureanhydrid bildet, aus welchem dann durch Wasserabspaltung und Wasseranlagerung die zweibasische Ketonsäure resp. deren Dilacton entsteht.



Welche von diesen beiden Erklärungsweisen die richtige ist, musste sich entscheiden lassen, wenn man statt der Fettsäureanhydride Benzoësäureanhydrid auf die Tricarballysäure einwirken liess, weil dann der Vorgang nach dem zweiten Schema nicht stattfinden konnte.

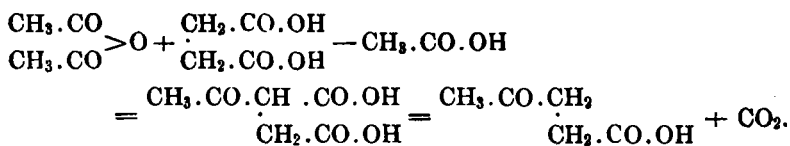
Erwärmt man 1 Th. gepulverter Tricarballysäure mit 1.8 Th. Benzoësäure-Anhydrid in einer weiten Proberöhre im Paraffinbad, so löst sich bei ungefähr 140° die Säure in dem geschmolzenen An-

hydrid auf, und bei 150° beginnt unter schwacher Färbung der Flüssigkeit eine langsame Kohlensäure-Entwicklung, welche, wenn man die Temperatur des Bades auf 150—160° hält, 5—6 Stunden gleichmässig fortdauert. Beim nachherigen Lösen der Masse in Chloroform und Zusatz von Ligroin erhält man eine kleine Menge (der Versuch wurde bisher nur mit 1 g Tricarballylsäure ausgeführt) einer sehr schön krystallisirenden, bei 137° ohne Zersetzung schmelzenden Verbindung, welche man, schon bei niedrigerer Temperatur, bequemer und in besserer Ausbeute aus trockenem tricarballylsaurem Natrium und Benzoësäure-Anhydrid bei 120—130° gewinnt. Sie ist, wie die anderen Ketolactone, fertig gebildet in der Reactionsmasse enthalten und lässt sich dieser mit Chloroform entziehen. Die Analyse bewies, dass dieser schöne und leicht rein darstellbare Körper die den obigen Ketodilactonen entsprechende Verbindung:



ist. Dadurch ist bewiesen, dass das eine Wasserstoffatom der Tricarballylsäure direct durch Säureradicale ersetzbar ist.

Aber diese Reaction ist nicht auf die Tricarballylsäure beschränkt, sie scheint vielmehr eine ganz allgemeine zu sein. Vorläufige Versuche zeigten mir, dass sie auch bei der Bernsteinsäure stattfindet. Auf die freie Bernsteinsäure wirkt das Essigsäure-Anhydrid bei seinem Siedepunkt nur äusserst langsam ein, aber nach 4—5-stündigem Kochen am Rückflusskühler liess sich doch aus der Masse eine freilich sehr kleine Menge einer flüssigen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure isoliren, welche ein in heissem Alkohol leicht lösliches, daraus krystallisirendes Calciumsalz gab und auch sonst die allgemeinen Eigenschaften der Lävulinsäure besitzt, deren Bildung ganz der obigen Reaction entsprechen würde:



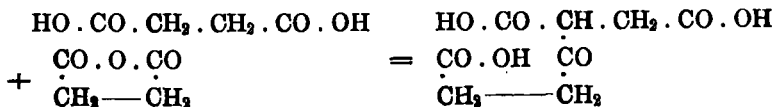
Ganz überraschend aber ist die Einwirkung des Essigsäure-Anhydrids auf trocknes bernsteinsaures Natrium. Erwärmt man das Gemenge im Paraffinbad auf 130°, so beginnt bald eine lebhaft Kohlensäure-Entwicklung, die Masse schwillt auf, färbt sich tief schwarz und verkohlt, auch wenn man die Temperatur constant bei 130° hält, nach einiger Zeit fast ganz. Beim nachherigen Auslaugen mit Wasser erhält man ganze Filtra voll Kohle, aber nur sehr wenig

Reactionsproduct. Bei niedrigerer Temperatur, im siedenden Wasserbad, findet die Reaction langsamer statt; in den ersten Stunden bemerkt man nichts, dann aber tritt auch Kohlensäure-Entwicklung und zu gleicher Zeit Dunkelfärbung ein, und nach 12-stündigem Erwärmen ist die Masse ganz schwarz. In allen diesen Fällen konnte ich aus den Reaktionsmassen eine immer sehr kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure isoliren, welche ich für Lävulinsäure halte, da auch die Analyse des Calciumsalzes Zahlen gab, welche annähernd für lävulinsaures Calcium passen. Da meine Versuche bisher aber nur Orientierungsversuche waren, bei ihnen die Reaction, sobald sie einmal begonnen hatte, gleich weiter und zu weit gegangen ist und ich bis jetzt immer nur geringe Mengen des Productes erhielt, möchte ich im Augenblick mich noch nicht mit aller Bestimmtheit über die Natur desselben äussern. Ich werde in der nächsten Zeit die Sache eingehend studiren.

Auf die Salze anderer, besonders ungesättigter zweibasischer Säuren wirkt das Essigsäure-Anhydrid noch viel energischer ein. Uebergiesst man z. B. trocknes itaconsaures Natrium bei gewöhnlicher Temperatur mit 1—2 Mol. Essigsäure-Anhydrid, so tritt nach wenig Augenblicken unter Freiwerden von viel Wärme eine heftige Reaction ein, bei der die ganze Masse verkohlt; ja selbst beim Abkühlen mit Eiswasser bildet sich eine tiefschwarze Masse.

Das sind für mich ausserordentlich überraschende Vorgänge, die aufzuklären ich versuchen werde.

Nach diesen Erfahrungen theile ich nicht mehr die Ansicht meines Freundes Volhard über die Bildung der Hydrochelidonsäure resp. ihres Ketodilactons beim Erhitzen von Bernsteinsäure, ich glaube nicht, dass die Gleichungen für die Bildung der Oxetone aus den Lactonen, welche ich Schritt für Schritt verfolgt habe, auch die Entstehungsgeschichte des Dilactons aus Bernsteinsäure-Anhydrid erzählen<sup>1)</sup>, ich glaube, dass die Sache ausserordentlich viel einfacher ist und die Hydrochelidonsäure durch Einwirkung von 1 Mol. Bernsteinsäure-Anhydrid auf 1 Mol. Bernsteinsäure, den obigen Reactionen entsprechend, entstanden ist



Da die Hydrochelidonsäure beim Erhitzen in das Ketodilacton übergeht, muss natürlich dieses entstehen.

<sup>1)</sup> Volhard, Liebig's Ann. 267, 95.

Wenn diese Reaction der Säure-Anhydride auf die Säuren und deren Salze aber eine allgemeine ist, so sollte sie auch bei den Fettsäuren statthaben und nach dem Schema:

$$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO.OH} = \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO.OH} + \text{CH}_3\text{CO.OH}$$

verlaufen. Anstatt der Acetessigsäure und der homologen  $\beta$ -Keton-säuren müssten aber selbstverständlich die entsprechenden Ketone auftreten. Dass das wirklich der Fall ist, haben die wichtigen und interessanten Versuche von Perkin sen.<sup>1)</sup> schon vor 10 Jahren bewiesen. Ich glaube, dass diese Thatsachen erst jetzt im klaren Lichte erscheinen und durch meine Versuche in viel einfacherer Weise erklärt werden, als es von Perkin versucht worden ist.

Auch die Bildung der Ketone nach Kipping<sup>2)</sup> durch Eintragen von Phosphorsäure-Anhydrid in die erhitzten Fettsäuren ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass zunächst Säure-Anhydride entstehen und diese auf die Säuren einwirken. Sie wäre dann ein vollständiges Analogon der Volhard'schen Reaction.

Ich werde das weite Gebiet, welches die oben beschriebenen Versuche und Anschauungen eröffnen, mit meinen Schülern in der nächsten Zeit nach verschiedenen Richtungen durchforschen, aber dasselbe ist zu umfassend, als dass es in meiner Absicht liegen könnte, es für mich zu monopolisiren.

Strassburg, den 8. August 1897.

**393. P. Friedlaender und L. C. Schnell: Ueber einige Ketone der Phloroglucinreihe. (Untersuchungen über Flavonderivate VII)<sup>3)</sup>.**

(Eingegangen am 13. August.)

In einer Reihe früherer Abhandlungen wurden Verbindungen beschrieben, welche aus in der Seitenkette chlorirten resp. bromirten *o*-Oxyacetophenonen dargestellt waren und als muthmaassliche Flavonderivate mit gewissen natürlichen gelben Farbstoffen in Zusammenhang gebracht wurden.

Letztere enthalten nun in fast allen Fällen das Molekül des Phloroglucins, während die synthetisch dargestellten Verbindungen sich vom Pyrogallol, Resorcin und Phenol ableiten. Sowohl zur Bestätigung unserer Ansicht, wie um eventuell zu einer ersten Synthese eines natürlichen gelben Farbstoffes zu gelangen, schien es uns dringend

<sup>1)</sup> J. chem. soc. 1886, 317.

<sup>2)</sup> J. chem. soc. 1890, 532 u. 980; 1893, 452.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1077, 1466.