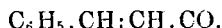


201. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Umwandlung der Cinnamyliden-brenztraubensäure in δ -Benzal-lävulinsäure.
(Eingegangen am 24. März 1904.)

Vor kurzem habe ich zusammen mit Hrn. Stirn¹⁾ gezeigt, dass man bei der alkalischen Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure zu einer schön krystallisirenden Cinnamoylameisensäure gelangt, welche bei der Reduction mit Natriumamalgam und Wasser glatt in die Phenyl- α hydroxyisocrotonsäure übergeht, welche vorher von Fittig und Ginsberg²⁾ durch Verseifung des Cyanhydrins des Zimmtaldehyds mit Salzsäure in der Kälte gewonnen worden war.

Diese Reductionsweise der Cinnamoylameisensäure oder Benzal-brenztraubensäure:

$C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H \rightarrow C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$,
erscheint besonders bemerkenswerth, da das Benzalacetone und die β ,
wie die δ -Benzallävulinsäure, welche dieselbe Gruppe:

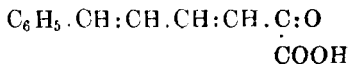


enthalten, in erster Linie an das Kohlenstoffdoppelbindung reducirt werden.

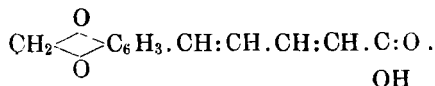
In Gemeinschaft mit einer Reihe von Schülern habe ich nun mehrere andere β,γ -ungesättigte α -Ketonsäuren der Reduction unterworfen und habe in allen Fällen nachweisen können, dass bei diesen Säuren stets die Ketongruppe allein reducirt wird unter Bildung β,γ -ungesättigter α -Hydroxysäuren, welche sich durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die γ -Ketonsäuren umlagern lassen.

Ein ganz besonderes Interesse in dieser Versuchsreihe bietet die Reduction der Cinnamylidenbrenztraubensäure, welche bei der alkalischen Condensation von Zimmtaldehyd mit Brenztraubensäure entstehen musste.

Die Säure hat die Formel:



und enthält dieselbe Gruppe wie die Piperinsäure:



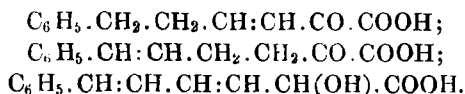
Verlief nun die Aufnahme des ersten Moleküls Wasserstoff bei der obigen Säure wie bei der Piperinsäure, so war die folgende α -Ketonsäure zu erwarten:



¹⁾ Diese Berichte 36, 2527 [1903].

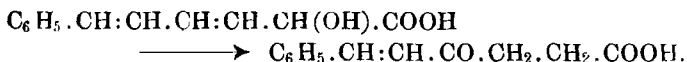
²⁾ Ann. d. Chem. 299, 20 [1898].

Ausser diesem Reactionsverlauf sind aber noch drei andere Möglichkeiten der Reduction in Betracht zu ziehen, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Auf Grund der Erfahrungen, die ich bei den bisher untersuchten β, γ -ungesättigten α -Ketonsäuren gemacht habe, war der durch die letzte Formel wiedergegebene Reductionsverlauf der wahrscheinlichste.

Der Nachweis, dass die Reduction thatsächlich in diesem Sinne verlaufen war, musste sich leicht erbringen lassen, indem eine Säure dieser Constitution durch Kochen mit Salzsäure in die von mir¹⁾ zuerst dargestellte δ -Benzallävulinsäure übergehen musste:



Die Untersuchung, die ich zusammen mit Hrn. Giloy ausgeführt habe, ergab folgende Resultate.

Zur Darstellung der Cinnamylidobrenztraubensäure haben wir zu einem Gemisch von 4.5 g Brenztraubensäure und 7.5 g Zimmtaldehyd allmählich unter Abkühlung und fortwährendem Schütteln eine Lösung von 3 g Natronhydrat in 30 ccm Wasser hinzugegeben. Nach einiger Zeit beginnen sich prächtige, gelbe Blättchen abzuscheiden, und gar bald erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde abgesaugt und auf einem Thonteller getrocknet. Die Substanz, die ein Natriumsalz vorstellt, löst sich ziemlich schwer in Wasser. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein in Nadeln krystallisirender Niederschlag aus, der theils gelb, theils orangeroth gefärbt erscheint. Bei öfterem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man einheitliche, orangegelbe gefärbte Nadeln, welche bei 75° schmelzen.

Da die anderen untersuchten β, γ -ungesättigten α -Ketonsäuren meist 1 Mol. Wasser enthalten, wurde die frisch krystallisirte Säure im Vacuum getrocknet. Sie verlor dabei genau die für 1 Mol. Wasser berechnete Gewichtsmenge. Dabei ging die Farbe von orangeroth wieder in gelb über und der Schmelzpunkt stieg auf 107°.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$.

Zur Reduction der Säure wurden zuerst, wie bei den anderen β, γ -ungesättigten α -Ketonsäuren, Natriumamalgam und Wasser ange-

¹⁾ Diese Berichte 23, 74 [1890].

wandt. Dabei zeigte es sich aber, dass während die anderen β, γ -ungesättigten α -Ketonsäuren im Verlauf weniger Stunden zu den α -Hydroxysäuren reducirt waren, die hier vorliegende Säure trotz der vielen Doppelbindungen selbst nach 8 Tagen nicht vollständig reducirt war.

Es wurde deshalb diese Reducionsmethode verlassen und statt dessen in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Eisessig auf dem Wasserbade mit Natriumamalgam reducirt.

Die anfangs klare, stark gelb gefärbte Lösung scheidet beim Zusatz von Natriumamalgam zuerst ein Natriumsalz ab, welches aber bei weiterem Erhitzen wieder in Lösung geht. Nach 3—4 Stunden erscheint die Lösung so gut wie farblos. Beim Erkalten scheiden sich grosse Mengen von Natriumacetat ab, von welchem abfiltrirt wird. Sodann wird der Alkohol abdestillirt und zu der Lösung viel Wasser gesetzt. War die Lösung genügend concentrirt, so scheidet sich ein dicker, fast weisser Niederschlag ab, welcher das Natriumsalz der reducirten Säure vorstellt. In anderen Fällen muss die Ausscheidung dieses Niederschlags durch Aussalzen herbeigeführt werden.

Der so erhaltene Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist, wird nun in heissem Wasser suspendirt und sodann mit verdünnter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein schwach gelblicher krystallinischer Niederschlag der freien Säure ab.

Beim Umkrystallisiren aus Benzol werden schöne gelbliche Nadelchen erhalten, welche bei 145° schmelzen und bei der Analyse auf die Formel $C_{12}H_{12}O_3$ stimmende Werthe geben.

Die doppelt ungesättigte α -Ketonsäure hat also 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Dass die Aufnahme des Wasserstoffs an der Carbonylgruppe stattgefunden hat, ergibt sich daraus, dass die Säure beim Kochen mit Natronlauge zersetzt wird unter Abscheidung von Zimmtaldehyd, ein Zeichen, dass die Säure das System $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH$. noch enthält.

Kocht man dagegen die Säure etwa eine Stunde mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler, so geht bis auf eine geringe Menge Oel alles in Lösung. Man filtrirt heiss durch ein nasses Filter und lässt abkühlen. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab. Erhitzt man eine Probe derselben mit Natronlauge, so tritt jetzt deutlich der Geruch des Benzaldehyds auf.

Der Schmelzpunkt liegt zuerst bei 120° . Nach öfterem Krystallisiren steigt derselbe auf 123° . Eine Probe der früher von mir aus Lävulinsäure dargestellten, von H. Erdmann¹⁾ als δ -Benzallävulin-

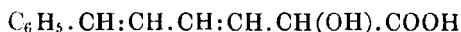
¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 129 [1890].

säure erkannten Substanz schmolz gleichfalls bei 123° ¹⁾, ebenso die Mischprobe. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$.

Wenn danach auch nicht an der Identität der so gewonnenen Säure mit der δ -Benzallävulinsäure zu zweifeln ist, so wurde dennoch nach der früher von mir angegebenen Methode das Dibromid dargestellt. Dasselbe schied sich genau wie früher beobachtet, aus der Eisessiglösung in schönen Krystallen ab, welche sich bei 150° zu bräunen beginnen und sich bei $153-154^{\circ}$ zersetzen.

Wie ich mich überzeugt habe, giebt ganz reine δ -Benzallävulinsäure, aus Lävulinsäure dargestellt, mit concentrirter Schwefelsäure eine Gelbfärbung; in der gleichen Weise verhielt sich die durch Umlagerung gewonnene Säure. Worauf die Rothfärbung der aus Lävulinsäure gewonnene Säure, so lange sie noch nicht genügend gereinigt ist, beruht, werde ich untersuchen.

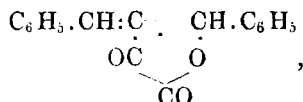
Die Entstehung der Benzallävulinsäure liefert den sicheren Beweis, dass der reducirten Säure die Formel:



zukommt, da die Bildung der Benzallävulinsäure aus den anderen, oben angegebenen, denkbaren, reducirten Säuren unmöglich ist.

Theoretisch ist dieser Befund von höchstem Interesse.

Benzalacetone, sowie die β - und δ -Benzallävulinsäure, welche die Gruppe $C_6H_5.CH:CH.CO$ enthalten, werden an der Kohlenstoffdoppelbindung reducirt, die Cinnamoylameisensäure: $C_6H_5.CH:CH.CO.COOH$, welche dieselbe Gruppe enthält, wird am Carbonyl reducirt, das α -Oxo- β -benzyliden- γ -phenylbutyrolacton:



welches mit der Cinnamoylameisensäure die Gruppe: $C_6H_5.CH:C.CO.CO$ gemeinsam hat, wird wieder an der Kohlenstoffdoppelbindung reducirt; endlich wird die Cinnamylidenbrenztraubensäure, welche dieselbe Gruppe wie die Piperinsäure enthält, nicht an den beiden Kohlenstoffdoppelbindungen, sondern nur an der Carbonylgruppe reducirt.

Man sieht daraus, wie der Reduktionsverlauf derselben mehrfach ungesättigten Gruppen in noch unbekannter Weise beherrscht wird von den mit der ungesättigten Gruppe verbundenen Radicalen.

¹⁾ Anmerkung. Der früher von mir angegebene Schmp. $124-125^{\circ}$ war, wie sich herausstellte, an einem falsch gehenden Thermometer ausgeführt worden. Es wurden deshalb die jetzigen Schmelzpunktsbestimmungen an verschiedenen Thermometern ausgeführt.

Aber noch in anderer Richtung ist die Bildung der Benzallävulinsäure auf dem geschilderten Wege von Bedeutung. Einerseits ist damit ein sicherer Beweis für die von Erdmann gefolgerte δ -Stellung der Benzalgruppe geliefert, und weiter giebt uns die Reaction einen Weg, um die einfachste α -Ketonsäure, die Brenztraubensäure, in die einfachste γ -Ketonsäure, die Lävulinsäure, zu verwandeln, da sich die Benzallävulinsäure spalten lässt in Benzaldehyd und Lävulinsäure.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden fortgesetzt, und ich hoffe, bald über die Resultate in ihrer Gesamtheit an anderem Orte berichten zu können.

Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Krenz.

202. Wilhelm Koenigs und Alfred Mengel: Ueber einige Derivate des α, γ -Dimethyl-chinolins und des α, γ, α' -Trimethylpyridins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 19. März 1904.)

In den verschiedenen Homologen des Pyridins und Chinolins besitzen bekanntlich nur die Alkylgruppen in der α - und in der γ -Stellung die Fähigkeit, sich mit Phtalsäureanhydrid oder mit Aldehyden zu condensiren. Pyridinbasen, welche gleichzeitig Methylgruppen in der α - und in der γ -Stellung enthalten, sind namentlich in Ladenburg's Laboratorium verschiedentlich mit Aldehyden condensirt worden, z. B. das α, γ -Dimethylpyridin mit Formaldehyd¹⁾, sowie mit Benzaldehyd²⁾, das α, α', γ -Trimethylpyridin mit Benzaldehyd³⁾. Indessen blieb die Frage unseres Wissens bisher unentschieden, ob eine α - oder eine γ -Methylgruppe in jenen Condensationsproducten, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}$, mit den betreffenden Aldehyden reagirt hatte. Das Beispiel des β -Methyl- γ -Aethylpyridins⁴⁾, sowie des γ -Picolins⁵⁾ hat ja gezeigt, dass auch die γ -Methylgruppe der homologen Pyridinbasen leicht Formaldehyd anzulagern vermag.

¹⁾ Engels, diese Berichte 33, 1087 [1900].

²⁾ Bachér, diese Berichte 21, 3076 [1888].

³⁾ Dubke, diese Berichte 27, 79 [1894].

⁴⁾ Königs, diese Berichte 35, 1349 [1902].

⁵⁾ Koenigs und Happe, diese Berichte 36, 2904 [1903].