

Einwirkung von Brom auf 1-Phenol-4-methylsulfid.

1-Phenol-4-methylsulfid-dibromid (Formel XIII).

Man löst das Sulfid in 5 Tln. wasserfreiem Chloroform, kühlt auf -15 bis -20° ab und setzt die berechnete Menge von Brom, gelöst in etwas Chloroform und stark abgekühlt, langsam zu. Das Dibromid scheidet sich als Öl ab, welches beim Anreiben erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit eiskaltem Chloroform und Äther aus.

Orangegelbe Krystalle, an feuchter Luft unter Bromwasserstoff-Entwicklung und teilweiser Bildung von Sulfoxyd zerfließend; in trockner Luft hält es sich kurze Zeit ohne Veränderung. Beim Stehen mit Eisessig zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

0.2606 g Subst. ($\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuumexsiccator getrocknet): 16.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_7H_8OSBr_2$. Ber. Br 53.31. Gef. Br 51.82.

1-Phenol-2.6-dibrom-4-methylsulfid (Formel XIV).

Man löst das Methylsulfid in der 10-fachen Menge Chloroform und setzt allmählich $2\frac{1}{2}$ Tle. Brom, gelöst in 10 Tln. Chloroform hinzu, läßt einige Stunden stehen, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad und dunstet das Chloroform ab. Die zurückbleibende Masse wird auf Ton abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 47° . Die Verbindung ist identisch mit der von Zincke und Glahn¹⁾ aus Dibrom-phenol-mercaptan dargestellten.

165. W. Borsche: Über die Kondensation der γ -Keton-säuren mit Aldehyden.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. März 1914.)

Während die einfachste γ -Keton-säure der aliphatischen Reihe, die Lävulinsäure, bereits wiederholt mit Aldehyden in Reaktion gebracht worden ist und dabei je nach den angewandten Bedingungen β -²⁾ oder δ -³⁾ substituierte Derivate geliefert hat⁴⁾, ist ihr aromatisches Analogon, die β -Benzoyl-propionsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, in dieser Beziehung bisher scheinbar noch gar nicht untersucht worden. Ich

¹⁾ B. 40, 3043 [1907].

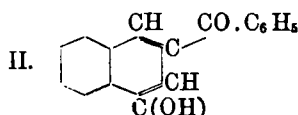
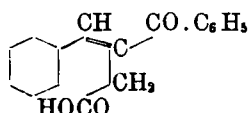
²⁾ Erdmann, A. 254, 182 [1889]; 258, 128 [1890].

³⁾ E. Erlenmeyer jun., B. 23, 74 [1890].

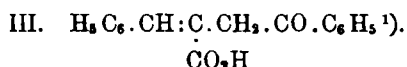
⁴⁾ Über α -Benzal- und Anisal-lävulinsäure siehe Thiele, Tischbein und Lossow, A. 319, 186, 187 [1901].

sah mich deshalb gelegentlich hier nicht näher zu erörternder synthetischer Versuche in der Naphthalin- und Phenanthren-Reihe, die die Kenntnis der Kondensationsprodukte aus Benzoyl-propionsäure und Aldehyden zur Voraussetzung hatten, genötigt, diese Lücke durch eigene Versuche auszufüllen, und habe diese dann, angeregt durch die unerwarteten Resultate, zu denen sie mich führten, etwas weiter ausgedehnt, als ich ursprünglich beabsichtigt hatte.

β -Benzoyl-propionsäure und ihre Homologen können mit Aldehyden in doppeltem Sinne reagieren, entweder als Acetophenon-Derivate mit dem vom Carboxyl entfernten oder als substituierte Essigsäuren mit dem ihm benachbarten $>CH_2$. Kondensationsprodukte ersterer Art werden erhalten, wenn man Alkalihydroxyd oder Salzsäuregas als wasser-entziehende Mittel anwendet. β -Benzoyl-propionsäure und Benzaldehyd liefern so β -Benzal- β -benzoyl-propionsäure [β -Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure] (I),

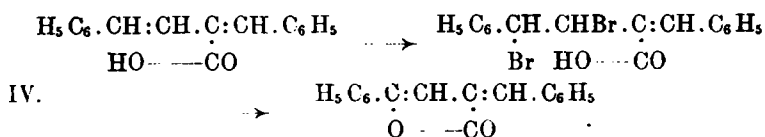


Ihre Konstitution folgt sowohl aus ihrer Fähigkeit, ebenso wie die einfache Phenyl-isocrotonsäure beim Erhitzen unter Wasseraustritt in ein Naphthalinderivat, 3-Benzoyl-naphthol-1 (II), sich zu verwandeln, wie aus ihrer Verschiedenheit von der bereits bekannten α -Benzal- β -benzoyl-propionsäure, Thieles »Phenacyl-zimtsäure« (III),

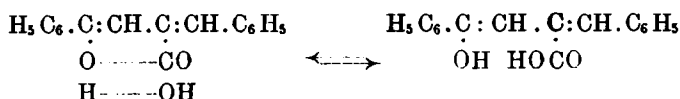


Verbindungen, die zu dieser in nächster Beziehung stehen, also Kondensationsprodukte, bei deren Bildung das $>CH_2$ neben dem Carboxyl reagiert, bilden sich außerordentlich glatt, wenn γ -Keton-säuren und Aldehyde unter den Bedingungen der Perkinschen Zimtsäure-Synthese auf einander einwirken. Dabei resultieren neutrale, prachtvoll krystallisierende und intensiv gefärbte Substanzen, deren einfachste, aus einem Molekül Benzoyl-propionsäure und einem Molekül Benzaldehyd durch Austritt von zwei Molekülen Wasser hervorgegangen, sich mit dem sogenannten Benzal-phenylcroton-lacton (IV) identisch erweist, das Thiele aus α, β -Dibenzal-propionsäure und Brom auf folgendem Wege gewonnen hat:

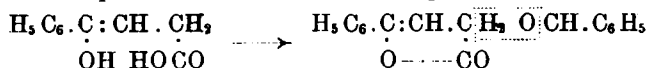
¹⁾ A. 306, 145 [1899].



Es kann durch Wasser-Anlagerung leicht zu α -Phenacyl-zimtsäure aufgespalten und durch Wasser-Entziehung aus ihr regeneriert werden:



und könnte so, durch Anhydrierung zunächst gebildeter α -Phenacyl-zimtsäure, auch bei unseren Versuchen entstanden sein. Wahrscheinlicher ist uns aber, daß beim Erhitzen von β -benzoyl-propionsaurem Natrium mit Aldehyden und Acetanhydrid primär das der Benzoyl-propionsäure entsprechende ungesättigte 3-Phenyl-crotonlacton entsteht, und daß erst dieses sich mit dem Aldehyd zu dem von uns isolierten Endprodukt der Reaktion vereinigt¹⁾:



Wir haben mit Hilfe der von uns aufgefundenen, sehr bequemen und abänderungsfähigen Synthese eine ganze Anzahl derartiger ungesättigter Lactone dargestellt und untersucht, möchten von diesen heute aber nur einen Teil beschreiben, nämlich diejenigen, die wir aus β -Benzoyl-propionsäure, der präparativ noch bequemer zugänglichen β -*p*-Toloyl-propionsäure, $\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und δ -Anisal-lävulinsäure, $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ auf der einen, Benzaldehyd, Anisaldehyd und Zimtaldehyd auf der andren Seite erhielten. Über die Kondensationsprodukte aus γ -Ketonsäuren und Phthalsäure-anhydrid und ihre mannigfachen Abwandlungen hoffen wir später in einer besonderen Mitteilung ausführlich berichten zu können.

Experimentelles.

[Mitbearbeitet von H. Sauernheimer und G. Heimbürger.]

I. Ausgangsmaterialien.

β -Benzoyl-propionsäure und β -*p*-Methyl-benzoyl-propionsäure [β -*p*-Toloyl-propionsäure] gewannen wir in bekannter Weise aus 5 Tln.

¹⁾ Über eine analoge Reaktion (Bildung von 1-Anisal-3-methyl-crotonlacton aus Δ^2 -Angelicalacton und Anisaldehyd) siehe Thiele, Tischbein und Lossow, A. 319, 185 [1901].

Benzol bezw. Toluol, 1 Tl. Bernsteinsäureanhydrid und 1.5 Tle. AlCl_3 durch eintägiges gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Rohsäuren wurden zur Abtrennung regenerierter Bernsteinsäure auf dem Wasserbade getrocknet, durch mehrstündiges Erwärmen mit der doppelten Menge 10-prozentiger alkoholischer Schwefelsäure verestert und das Estergemisch unter vermindertem Druck fraktioniert.

p-Toloyl-propionsäure-äthylester siedet unter 14 mm bei 183° und erstarrt beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 50° schmelzen.

0.1716 g Sbst.: 0.4457 g CO_2 , 0.1156 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 70.87, H 7.32.

Gef. » 70.83, » 7.54.

Zur Verseifung wurde der Ester unter Zusatz von etwas Alkohol mit einem kleinen Überschuß 5-prozentiger Natronlauge erwärmt, bis er sich klar gelöst hatte, und nach dem Verjagen des Alkohols die freie Säure in farblosen Krystallblättchen vom Schmp. 127° gefällt. Ausbeute daran 65—70% der Theorie, bezogen auf das angewandte Bernsteinsäureanhydrid.

δ -Anisal-lävulinsäure [ϵ -*p*-Methoxyphenyl- γ -keto- Δ^8 -hexensäure], $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Erlenmeyer jun. hat bereits vor längeren Jahren gefunden, daß sich Lävulinsäure und Benzaldehyd beim Erwärmen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu δ -Benzal-lävulinsäure vereinigen¹⁾. Ihre Reinigung ist aber mit erheblichen Verlusten verknüpft, da sie in unreinem Zustande schlecht krystallisiert. Wir zogen es deshalb vor, für unsere Versuche die sehr viel angenehmer zu handhabende Anisalverbindung zu verwenden, die sich aus Anisaldehyd und Lävulinsäure unter den von Erlenmeyer angegebenen Bedingungen leicht bereiten läßt. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 131 — 132° ab; SO_4H_2 löst sie mit grünlich-gelber Farbe, um die einzelnen Kryställchen bildet sich dabei ein dunkelgrüner Hof.

0.1735 g Sbst.: 0.4246 g CO_2 , 0.0972 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 66.63, H 6.03.

Gef. » 66.74, » 6.27.

δ -Anisal-lävulinsäure-äthylester bildet sich leicht, wenn man die Säure einige Zeit mit der dreifachen Menge äthylalkoholischer Schwefelsäure erwärmt; beim Erkalten krystallisiert er zum größten Teil in weißen Nadeln aus, die sich nach dem Umkrystallisieren bei 64.5° verflüssigen.

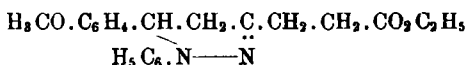
¹⁾ l. c.

0.1693 g Sbst.: 0.4251 g CO₂, 0.1046 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.66, H 6.92.

Gef. » 68.48, » 6.92.

Eine mit Phenylhydrazin versetzte Eisessiglösung des Esters scheidet nach einiger Zeit ein krystallinisches Kondensationsprodukt ab, das aus Äthylalkohol in derben, gelblichweißen Kryställchen vom Schmp. 70—71° herauskommt. Ob es das normale Phenylhydrazon oder das isomere Pyrazolin-Derivat,

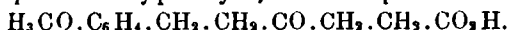


ist, haben wir nicht weiter untersucht, möchten aber letzteres annehmen, da im allgemeinen die ungesättigten Verbindungen höher schmelzen als die analog konstituierten gesättigten und wir den Schmelzpunkt des gesättigten Phenylhydrazons, des ϵ -*p*-Methoxyphenyl- γ -keto-capronsäure-äthylester-phenylhydrazons, bei 108° fanden.

0.1896 g Sbst.: 13.05 ccm N (16°, 753 mm).

C₂₁H₂₄O₂N₂. Ber. N 7.96. Gef. N 8.06.

ϵ -*p*-Methoxyphenyl- γ -keto-capronsäure,



12 g δ -Anisalävulinsäure wurden mit der berechneten Menge Natriumbicarbonat in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Pd-Kolloid mit Wasserstoff geschüttelt, bis nichts mehr davon aufgenommen wurde. Dann wurde angesäuert und das Reduktionsprodukt zur Reinigung wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es bildete lange, weiße, bei 87—88° schmelzende Nadeln.

0.1854 g Sbst.: 0.4497 g CO₂, 0.1139 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.06, H 6.83.

Gef. » 66.16, » 6.87.

ϵ -*p*-Methoxyphenyl- γ -keto-capronsäure-äthylester siedet unter 12 mm bei 209—210° und erstarrt in einer Eis-Kochsalz-Mischung zu derben Krystallen, die sich aber schon unter 0° wieder verflüssigen.

0.3243 g Sbst.: 0.8091 g CO₂, 0.2155 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₄. Ber. C 68.14, H 7.63.

Gef. » 68.04, » 7.43.

Sein Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 108°.

0.2431 g Sbst.: 17.0 ccm N (18°, 752 mm).

C₂₁H₂₆O₂N₂. Ber. N 7.91. Gef. N 8.00.

II. β -Benzal- β -benzoyl-propionsäure [β -Benzoyl-phenylisocrotonsäure], H₅C₆.CH:C(CO.C₆H₅).CH₂.CO₂H.

β -Benzoyl-phenylisocrotonsäure kann aus Benzoyl-propionsäure und Benzaldehyd unter sehr verschiedenen Bedingungen ge-

wonnen werden. Die besten Ausbeuten (bis zu 90% der Theorie) lieferte uns folgendes Verfahren:

Eine Lösung von 2.3 g Na in 46 ccm 96-prozentigem Alkohol wurde mit Eiswasser gekühlt und unter gutem Umschütteln ein Gemisch von 20.6 g Benzoylpropionsäure-äthylester und 10.6 g Benzaldehyd dazugetrofft. Am nächsten Tage war das Ganze zu einer festen, weißen Masse erstarrt, die sich klar in Wasser löste. Die wäßrige Lösung wurde schwefelsauer gemacht. Sie ließ dabei ein schweres, gelbliches Öl fallen, das allmählich fest wurde und sich als beinahe reine Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure erwies.

Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure wird von den meisten organischen Lösungsmitteln spielend leicht aufgenommen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in farblosen Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff als weißes Krystallpulver vom Schmp. 130—131°.

0.1594 g Sbst.: 0.4470 g CO₂, 0.0737 g H₂O.
C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.48, H 5.17.
Gef. » 76.66, » 5.30.

Von Derivaten der neuen Säure haben wir einstweilen nur Oxim und Phenylhydrazon näher untersucht. Ersteres entsteht leicht, wenn man sie, in überschüssiger Natronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat erwärmt, und krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 117—118°.

0.1630 g Sbst.: 0.4327 g CO₂, 0.0796 g H₂O.
C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.40, H 5.46.
Gef. » 72.57, » 5.37.

Letzteres erhielten wir aus heißem Alkohol in hellgelben, stark glänzenden, kleinen Prismen, die sich bei 150—151° unter lebhafter Gasentwicklung verflüssigten:

0.1950 g Sbst.: 0.5532 g CO₂, 0.0998 g H₂O.
C₂₃H₂₀O₂N₂. Ber. C 77.48, H 5.66.
Gef. » 77.37, » 5.73.

3-Benzoyl-1-naphthol, C₁₇H₁₂O₂ (II)

5 g Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure wurden in einem Fraktionierkolben mit angeschmolzener Vorlage bei einem Druck von 16 mm etwa 20 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten (Badtemperatur am Anfang 260°, am Schluß 300°). Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt — es war kaum etwas davon in die Vorlage übergegangen — zu einem braunen, glasigen Harz, das mit Äther aufgenommen und viermal mit je 50 ccm 2-prozentiger Natronlauge extrahiert wurde. Beim Ansäuern gaben aber nur die beiden ersten Auszüge nennenswerte Fällungen, ein schweres, dunkelgelbes Öl, das allmählich zum

größten Teil fest wurde (nach dem Trocknen 3 g). Zur Reinigung kristallisierten wir es zweimal aus je 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und ein drittes Mal aus Methylalkohol um und erhielten so schließlich gelbliche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 169°.

0.1588 g Sbst.: 0.4796 g CO₂, 0.0736 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₂. Ber. C 82.23, H 4.87.

Gef. » 82.38, » 5.19.

β-Benzoyl-*γ*-phenyl-buttersäure,

C₆H₅.CH₂.CH(CO.C₆H₅).CH₂.CO₂H.

Wir lösten 2.7 g Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure mit 0.7 g Kaliumcarbonat in 100 ccm Wasser und reduzierten sie nach Zusatz von 0.05 g Pd-Kolloid in üblicher Weise mit molekularem Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt schied sich beim Ansäuern zunächst als farbloses Öl ab, erstarrte aber bald. Es wurde in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und filtriert. Aus dem mit dem doppelten Volumen Ligroin versetzten Filtrat kristallisierte die neue Säure nach einiger Zeit in farblosen, derben, büschelförmig zusammenstehenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt lag bei 100—101°.

0.1979 g Sbst.: 0.5514 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 76.09, H 6.01.

Gef. » 75.99, » 6.26.

III. 1-Benzal-3-phenyl-crotonlacton und verwandte Verbindungen.

1-Benzal-3-phenyl-crotonlacton,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \underset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

20 g gut getrocknetes und fein gepulvertes, benzoyl-propionsaures Natrium¹⁾ wurden mit 12 g Benzaldehyd und 24 g Acetanhydrid einen Tag lang am Steigrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Das Gemisch hatte sich danach in eine rotbraune, feste Masse verwandelt, die wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht und schließlich aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert wurde. Sie schied sich daraus in leuchtend gelben Blättchen vom Schmp. 150—151° ab, die in ihren Eigenschaften vollkommen mit Thieles Angaben über 1-Benzal-3-phenyl-crotonlacton²⁾ übereinstimmten.

0.1772 g Sbst.: 0.5356 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂. Ber. C 82.26, H 4.84.

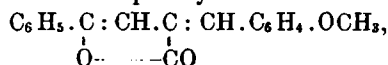
Gef. » 82.43, » 4.83.

¹⁾ Auch die freie Benzoyl-propionsäure läßt sich, freilich nicht ganz so glatt, unter den gleichen Bedingungen mit Benzaldehyd zu Benzal-phenyl-crotonlacton kondensieren.

²⁾ A. 306, 157 ff. [1899].

Wenn man Benzal-phenyl-crotonlacton (2.4 g) feingepulvert in eine Lösung von 0.23 g Natrium in 23 ccm Methylalkohol einträgt, geht es beim Umschütteln bald in Lösung. Versetzt man diese sofort mit überschüssiger, sehr verdünnter Salzsäure, so trübt sie sich milchig und scheidet allmählich ein farbloses, schnell erstarrendes Öl ab, das aus Methylalkohol in farblosen Prismen krystallisiert und sich durch Schmelzpunkt (79—80°) und sonstige Eigenschaften als α -Phenacyl-zimtsäure-methylester, $H_5C_6 \cdot C \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ¹⁾, erweist. Verdünnt man dagegen zunächst nur mit wenig Wasser und läßt dann stehen, bis weitere Wasserzugabe keine Trübung mehr hervorruft, so fällt Salzsäure α -Phenacyl-zimtsäure selbst als weißes Krystallpulver vom Schmp. 171°. Thiele hat diese durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, durch siedendes Essigsäureanhydrid oder schwefelsäure-haltiges Acetanhydrid in der Kälte wieder in Benzal-phenyl-crotonlacton zurückverwandelt. Wir beobachteten gelegentlich, daß dieser Übergang sich auch vollzieht, wenn man eine Eisessig-Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salzsäure versetzt oder Salzsäuregas einleitet.

1-Anisal-3-phenyl-crotonlacton,



aus 10 g benzoyl-propionsaurem Natrium, 7 g Anisaldehyd und 12 g Acetanhydrid durch eintägiges Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 168°.

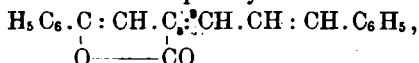
0.2699 g Sbst.: 0.7718 g CO₂, 0.1165 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70, H 5.04.

Gef. » 77.79, » 4.83.

Aus Zimtaldehyd und benzoyl-propionsaurem Natrium endlich entsteht unter den gleichen Bedingungen:

1-Cinnamal-3-phenyl-crotonlacton,



ein leuchtend orangerotes Krystallpulver, schwer in Alkohol und Eisessig, leichter in Chloroform oder Aceton löslich, vom Schmp. 154°.

0.2139 g Sbst.: 0.6542 g CO₂, 0.1066 g H₂O.

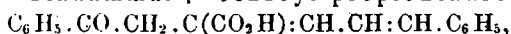
C₁₉H₁₄O₂. Ber. C 83.18, H 5.14.

Gef. » 83.41, » 5.45.

¹⁾ Thiele, loc. cit.

Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung¹⁾ wird es glatt zu

α -Cinnammal- β -benzoyl-propionsäure,



aufgespalten. Sie bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbliche Kryställchen und schmilzt bei 219—220°.

0.2833 g Sbst.: 0.8106 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber. C 78.05, H 5.52.

Gef. » 78.04, » 5.15.

IV. 1-Benzal-3-tolyl-crotonlacton und verwandte Verbindungen.

1-Benzal-3-tolyl-crotonlacton, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$$

Aus 10.7 g toloyl-propionsauren Natrium, 6 g Benzaldehyd und 12 g Acetanhydrid durch eintägiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt, ein dunkelgelber Krystallkuchen, wurde wiederholt mit siedendem Alkohol extrahiert und schließlich aus Aceton umkrystallisiert, aus dem es sich in gelben, bei 133—134° schmelzenden Nadelchen absetzte.

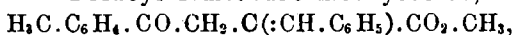
0.1766 g Sbst.: 0.5315 g CO₂, 0.0877 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 0.5361 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.40, H 5.38.

Gef. » 82.08, 82.23, » 5.56, 5.66.

Durch eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat wird das Lacton schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgespalten, und zwar je nach der Arbeitsweise zu

α -Tolacyl-zimtsäure-methylester,



oder zur Säure selbst. Ersterer scheidet sich aus Methylalkohol bei raschem Krystallisieren in weißen Blättchen ab, bei allmählichem Eindunsten der Lösung in derberen, farblosen, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 78—79°.

0.1672 g Sbst.: 0.4746 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃. Ber. C 77.51, H 6.17.

Gef. » 77.41, » 6.25.

α -Tolacyl-zimtsäure krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 166—167°.

0.1857 g Sbst.: 0.5226 g CO₂, 0.0967 g H₂O.

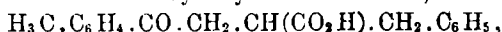
C₁₈H₁₆O₃. Ber. C 77.10, H 5.76.

Gef. » 76.77, » 5.83.

¹⁾ Thiele, loc. cit.

In der fünfzigfachen Menge Alkohol suspendiert und in Gegenwart von 0.05 g Palladiumkolloid mit Wasserstoff geschüttelt, lieferte uns Benzal-tolyl-crotonlacton die zugehörige gesättigte Verbindung als farbloses, auch bei monatelangem Aufbewahren nicht krystallisierendes Öl, das wir vorläufig nicht weiter untersucht haben. α -Tolacyl-zimtsäure läßt sich in derselben Weise wie β -Benzoyl-phenyl-isocrotonsäure glatt zu

α -Tolacyl-hydrozimtsäure,



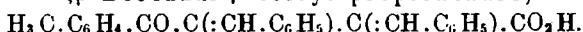
reduzieren. Sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen und verflüssigt sich bei 120°.

0.1755 g Sbst.: 0.4928 g CO₂, 0.1059 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₃. Ber. C 76.56, H 6.43.

Gef. » 76.58, » 6.75.

α, β -Dibenzal- β -toloyl-propionsäure,



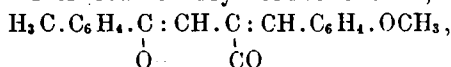
2.6 g Benzal-tolyl-crotonlacton wurden in 35 ccm Alkohol und 0.23 g Natrium gelöst und mit 1.2 g Benzaldehyd versetzt. Als die Mischung am nächsten Tage mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, blieb sie klar, schied aber auf Zugabe von Salzsäure ein zähes, gelbliches Öl ab, das wiederholt mit Wasser dekantiert und schließlich in Methylalkohol gelöst wurde. Es krystallisierte daraus nach einiger Zeit in großen, wohlausgebildeten Krystallen aus, schiefwinkligen, vierseitigen Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden, die bei 184–185° schmolzen.

0.1813 g Sbst.: 0.5424 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₃. Ber. C 81.49, H 5.47.

Gef. » 81.59, » 5.79.

1-Anisal-3-tolyl-crotonlacton,



aus β -toloyl-propionsaurem Natrium und Anisaldehyd in üblicher Weise dargestellt, kommt aus Aceton bei vorsichtigem Verdünnen in leuchtend goldgelben Nadeln vom Schmp. 168–169° heraus.

0.1151 g Sbst.: 0.3215 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₃. Ber. C 78.05, H 5.52.

Gef. » 77.84, » 5.59.

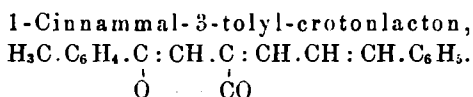
Der Methylester der zugehörigen Säure,

α -Tolacyl-*p*-methoxy-zimtsäure-methylester,



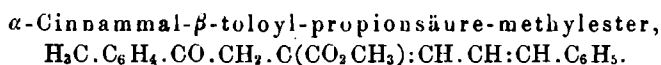
bildet gelblichweiße, bei 92° schmelzende Nadeln.

0.1684 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.0960 g H₂O.
 C₂₀H₂₀O₄. Ber. C 74.04, H 6.22.
 Gef. » 74.32, » 6.39.



Die Verbindung bildet in rohem Zustande ein rotgelbes Krystallmehl, das sich nur wenig in siedendem Alkohol oder Eisessig löst, sich aber aus Aceton bequem umkrystallisieren läßt und so in lebhaft orangeroten Nadeln vom Schmp. 180° erhalten wird.

0.2573 g Sbst.: 0.7858 g CO₂, 0.1281 g H₂O.
 C₂₀H₁₆O₂. Ber. C 83.30, H 5.60.
 Gef. » 83.29, » 5.57.



11.5 g Cinnammal-tolyl-crotonlacton (Rohprodukt) wurden portionsweise unter Umschütteln in eine Auflösung von 0.92 g Na in 184 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach wenigen Minuten war eine klare, rotgelbe Lösung entstanden, aus der 300 ccm $\frac{1}{5}$ -Salzsäure ein schweres, orangefarbenes Öl fällten. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, die aber nur Spuren freier Säure aufnahm, und einige Stunden über Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieb eine dunkelgelbe Krystallmasse zurück, die wiederholt aus wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

So erhielten wir schließlich feine, bei 102° schmelzende Nadelchen, in dünner Schicht scheinbar weiß, in dichteren Lagen bei durchfallendem Licht aber deutlich gelb gefärbt.

0.1513 g Sbst.: 0.4360 g CO₂, 0.0854 g H₂O.
 C₂₁H₂₀O₃. Ber. C 78.71, H 6.29.
 Gef. » 78.59, » 6.31.

α -Cinnammal- β -toloyl-propionsäure selbst krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 232—233°.

0.2758 g Sbst.: 0.7894 g CO₂, 0.1463 g H₂O.
 C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78.29, H 5.93.
 Gef. » 78.06, » 5.93.

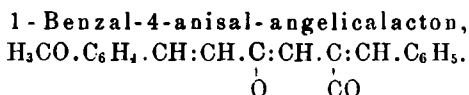
Die Säure vereinigt sich mit Semicarbazid und Phenylhydrazin zu gut charakterisierbaren Kondensationsprodukten (Reagensglas-Versuche) und läßt sich als Alkalisalz durch Schütteln mit H₂ + Pd-Kolloid leicht zu

α -Tolacyl- δ -phenyl-valeriansäure,

$$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5,$$
 reduzieren, aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 115°.

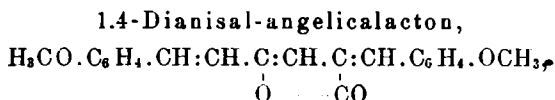
0.1707 g Subst.: 0.4835 g CO₂, 0.1092 g H₂O.
 C₂₀H₂₂O₃. Ber. C 77.38, H 7.15.
 Gef. » 77.25, » 7.16.

V. 1-Benzal-4-anisal-angelicalacton und verwandte
 Verbindungen.



12.8 g δ-anisal-lävulinsaures Natrium wurden unter den üblichen Bedingungen durch 15 ccm Acetanhydrid mit 6 g Benzaldehyd kondensiert. Beim Auskochen mit Alkohol blieb das Lacton als dunkelgelbes Pulver zurück, das durch Umlösen aus Aceton oder Eisessig sich in dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 160—161° verwandelte.

0.1725 g Subst : 0.4977 g CO₂, 0.0854 g H₂O.
 C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.91, H 5.30.
 Gef. • 78.69, » 5.54.



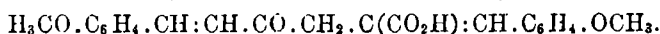
wird in Form eines rotbraunen Krystallmehles erhalten, wenn man 25.6 g δ-anisal-lävulinsaures Natrium mit 14 g Anisaldehyd und 30 g Acetanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, das feste Reaktionsprodukt wiederholt mit nicht zu wenig Alkohol auskocht und schließlich an der Pumpe gründlich mit Alkohol und Äther wäscht. Zur Reinigung löst man es am besten in siedendem Chloroform und versetzt mit dem gleichen Volumen Alkohol; es krystallisiert dann beim Erkalten in derben, rotgelben Nadelchen vom Schmp. 176° aus.

0.1757 g Subst.: 0.4860 g CO₂, 0.0893 g H₂O.
 C₂₁H₁₈O₄. Ber. C 75.42, H 5.43.
 Gef. » 75.44, » 5.69.

1.4-Dianisal-angelicalacton in der wiederholt beschriebenen Weise durch Na-Methylat in den Methyl ester der zugehörigen Ketonsäure zu verwandeln, ist uns nicht gelungen. Bei gewöhnlicher Temperatur reagiert es, wohl wegen seiner geringen Löslichkeit in Methylalkohol, nicht merklich damit. Bei vorsichtigem Erwärmen geht es zwar allmählich in Lösung, wird aber dabei nicht nur aufgespalten, sondern auch noch anderweitig verändert; aus der intensiv gefärbten Lösung ließen sich durch Wasser oder verdünnte Salzsäure nur rotbraune

Harztropfen abscheiden. Dagegen lieferte uns das Aufspaltungs-
verfahren von Thiele ziemlich glatt die gesuchte

α, δ -Dianisal-lävulinsäure,



16.7 g Lacton wurden in einer Kupferblase mit 400 ccm Alkohol, 400 ccm Wasser und 12 g Natriumcarbonat gekocht, bis sie sich vollständig gelöst hatten. Die Lösung wurde durch Einengen vom Alkohol befreit, filtriert und salzsauer gemacht. Dabei fiel die Ketonsäure zunächst als zähes, dunkelgelbes Harz aus, wurde aber nach einiger Zeit fest und spröde, so daß sie leicht zerrieben und ausgewaschen werden konnte. Aus siedendem Alkohol (500 ccm) erhielten wir sie in gelblichen, bei 188—189° schmelzenden Nadelchen. Ausbeute etwa 12 g = 68% der Theorie. Der Rest des Ausgangsmaterials blieb bei freiwilligem Verdunsten der Mutterlaugen als braunes, klebriges Harz zurück.

0.1965 g Sbst.: 0.5148 g CO_2 , 0.1005 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 71.56, H 5.73.

Gef. » 71.45, » 5.72.

Die Säure wird wieder zum Lacton anhydriert, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt;

sie mit (schwefelsäure-haltigem) Acetanhydrid aufkocht;

ihre Lösung in heißer Essigsäure mit Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt;

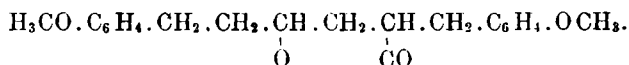
ihrer Lösung in Pyridin die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid hinzufügt.

Mit Phenylhydrazin vereinigt sie sich in alkoholischer oder Eisessig-Lösung bei kurzem Erwärmen zu einem Kondensationsprodukt, das aus Alkohol in gelblichweißen, bei 194—196° schmelzenden Kryställchen herauskommt.

0.2041 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 6.32. Gef. N 6.20.

α, δ -Dianisyl- γ -oxy-valeriansäure-lacton,



Für die Reduktion des Dianisal-angelicalactons zur gesättigten Verbindung fanden wir am vorteilhaftesten die Arbeitsweise von Skita. Wir suspendierten 3.34 g in 100 ccm Alkohol, setzten je 5 ccm PdCl_2 - und Gummilösung hinzu und schüttelten mit Wasserstoff, solange noch etwas davon absorbiert wurde. Das Reaktionsprodukt nahmen wir nach dem Abblasen des Alkohols mit Äther auf,

trockneten und krystallisierten es schließlich wiederholt aus Ligroin um. Es setzte sich daraus in weißen Krystallen ab und schmolz bei 68—69°.

0.1813 g Sbst.: 0.4907 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₄. Ber. C 74.09, H 7.11.

Gef. » 73.82, » 7.27.

Dianisal-lävulinsäure lieferte uns unter denselben Bedingungen

α,δ-Dianisyl-lävulinsäure,

H₃CO.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.CH₂.CH(CH₃.C₆H₄.OCH₃).CO₂H,

aus Alkohol in weißen, bei 133—134° schmelzenden Prismen krystallisierend.

0.1530 g Sbst.: 0.3967 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₅. Ber. C 70.75, H 6.79.

Gef. » 70.71, » 6.62.

1-Cinnammal-4-anisal-angelicalacton,

H₃CO.C₆H₄.CH:CH.C:CH.C:CH.CH:CH.C₆H₅.

O CO

Ein Gemisch von 6.4 g δ-anisal-lävulinsäurem Natrium, 4 g Zimtaldehyd und 8 g Acetanhydrid erstarrt beim Erhitzen auf dem Wasserbade sehr bald zu einer dunkelroten, krystallinischen Masse, aus der sich das neue Lacton durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol leicht isolieren läßt. Es wird auch von siedendem Chloroform nur schwierig aufgenommen und durch Alkohol daraus in roten, flimmernden Blättchen vom Schmp. 186—187° gefällt.

0.1823 g Sbst.: 0.5327 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 79.96, H 5.50.

Gef. » 79.69, » 5.79.

166. Ossian Aschan: Über die direkte Bildung von Camphensäure (Camphen-camphersäure) aus Camphenylsäure.

(Eingegangen am 19. März 1914.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß es nicht gelingt, die bei der Oxydation von Camphen mit Permanganat in verdünnter alkalischer Lösung entstehende Camphenylsäure (I) in die gleichzeitig in überwiegender Menge gebildete Camphensäure (II) unter Anwendung derselben Operation zu verwandeln:

(I) C₁₀H₁₆O₂ + O = C₁₀H₁₆O₄ (II).

Nachdem dann festgestellt worden war²⁾, daß das Camphen entgegen früheren Annahmen³⁾ einheitlich und folglich die Bildung der

¹⁾ A. 375, 359 [1910]. ²⁾ Aschan, A. 388, 39 [1911].

³⁾ Moycho und Zienkowski, A. 840, 41, 51 [1905].