

Benzils erst nach zweimaligem Umkrystallisieren zu erhalten war. Als Verunreinigung kommt noch etwas Benzoesäure-anhydrid in Betracht.

C. Einwirkung von Ozon auf β -Formyl-desoxybenzoin.

Das β -Formyl-desoxybenzoin löst sich zwar nur schwierig aber unverändert in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Deshalb war es unbedenklich, die Suspension von 1 g β -Form in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei -20° mit Ozon zu beladen. Nach etwa 3 Stunden war fast völlige Lösung erfolgt. Aufarbeiten der abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit ergab äußerlich genau das gleiche Ergebnis wie beim α -Produkt. Phenyl-glyoxal war auch jetzt nicht nachweisbar. Der bei der Ozonisation etwa verbleibende Rückstand war unverändertes β -Formyl-desoxybenzoin.

Die bei der Ozonisation und nachfolgender Behandlung mit Wasser gebildete Kohlendioxyd-Menge betrug bei Anwendung von 1.0 g Substanz während der Ozonisation 0.0152 g, nach insgesamt 17 Stunden 0.0466 g, d. s. 23.7% der Theorie. Außerdem war in der wäßrigen Schicht Ameisensäure durch Überführen in Ceroformiat nachweisbar. Auch Wasserstoffsuroxyd war vorhanden.

Die entsprechende Benzil-Menge (Schmp. 90°) war 0.6762 g, d. s. 72.1% der Theorie.

Weiterhin konnte Benzoesäure nachgewiesen werden. Schließlich fand sich auch noch etwas unverändertes Formyl-desoxybenzoin. Die Mengen an diesen beiden Substanzen waren nur gering.

Aus alledem folgt, daß β -Formyl-desoxybenzoin zwar etwas langsamer von Ozon angegriffen wird als die α -Form, aber trotzdem ebenfalls ausschließlich im Sinne der Formel I reagiert.

390. W. Borsche: Über die Kondensation der γ -Keton-säuren mit Phthalsäure-anhydrid.

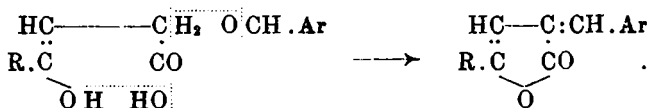
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1914.)

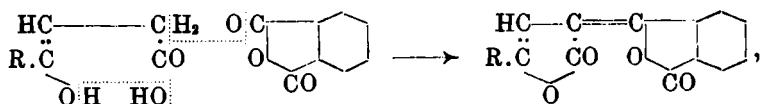
Wie ich vor einigen Monaten an dieser Stelle¹⁾ mitteilte, kann man zu Verbindungen vom Typus des von Thiele entdeckten Benzal-phenyl-crotonlactons in sehr einfacher Weise gelangen, indem man γ -Keton-säuren, $R.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, zweckmäßig in

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

Form ihrer Natriumsalze, mit Essigsäure-anhydrid und aromatischen Aldehyden erhitzt:



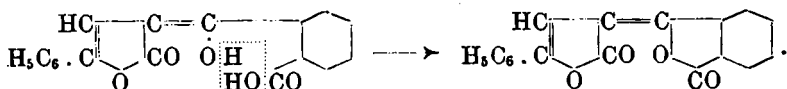
Bei der Weiterführung dieser Versuche habe ich gefunden, daß sich derartige γ -Ketonsäuren unter denselben Bedingungen auch mit Phthalsäure-anhydrid zu Kondensationsprodukten vereinigen, die einen bisher noch unbekanntem Typus von Doppellactonen darstellen:



Produkte, die mich um so lebhafter interessierten, als sie konstitutionell in naher Beziehung zu Verbindungen stehen, mit denen ich mich vor einigen Jahren beschäftigt habe, nämlich zu den ungesättigten Ketolactonen, die man durch Alkohol-Abspaltung aus α -acylierten γ -Ketonsäureestern erhält¹⁾. Phenacyl-benzoylessigester z. B. liefert so die »Phenylacetylen-benzoylessigsäure« von Paal, die ich als Analogon des Knorr'schen Acetyl-angelicalactons, als 1-Benzoyl-3-phenyl-crotonlacton erkannte:



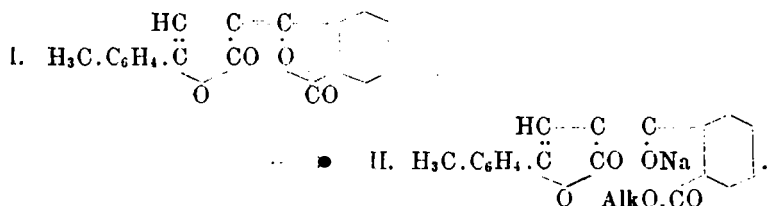
Es ist leicht zu übersehen, daß das Kondensationsprodukt aus β -Benzoyl-propionsäure und Phthalsäure-anhydrid nichts anderes ist als das Dilacton, das sich von der Enolform der entsprechenden Benzoyl- α -carbonsäure ableitet:



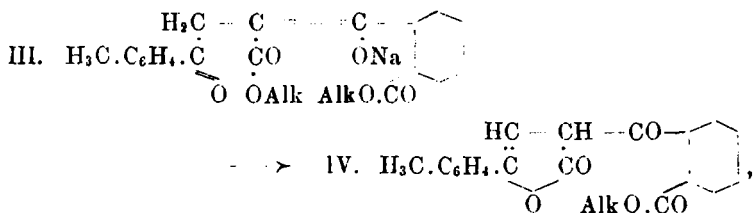
In der Tat verhalten sich die bei der Aufspaltung des Phthalsäure-anhydrid-Komplexes daraus entstehenden Lactonester gegen Eisenchlorid, gegen ammoniakalische Silberlösung usw. genau so wie die früher untersuchten carboxy-alkylfreien Verbindungen.

¹⁾ B. 39, 1809 [1906].

Zu diesen Aufspaltungsversuchen habe ich aus praktischen Rücksichten vor allem das Kondensationsprodukt aus β -*p*-Toluy-propionsäure und Phthalsäure-anhydrid, 1-Phthaliden-3-*p*-tolyl-crotonlacton (I), herangezogen. Wenn man es mit der äquimolekularen Menge einer verdünnten Lösung von Natriumalkoholat übergießt, addiert es dieses glatt, aber nicht wie die Kondensationsprodukte aus γ -Ketonsäuren und Aldehyden unter Sprengung des Crotonlacton-Ringes, sondern an die andre Hälfte des Moleküls, indem es als Natriumverbindung des 1-[*o*-Carboxyalkyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlactons (II.) in Lösung geht:

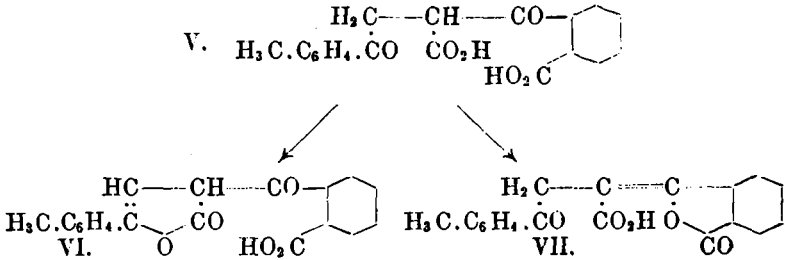


Dieses erste Reaktionsprodukt wird aber anscheinend schon durch die geringen Mengen freien Na-Alkoholates, die durch Alkohololyse daraus entstehen, weiter verändert. Es nimmt Alkohol auf und geht über in die Natriumverbindung des Diketon-dicarbon-säure-dialkylesters (III):



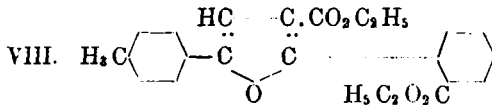
die sich unter den angegebenen Bedingungen aus der Lösung erst nach einiger Zeit in derben Kryställchen, bei Anwendung von zwei Mol. Alkylat dagegen schon nach wenigen Minuten in feinen Nadeln ausscheidet. Der Dicarbonsäureester selbst ist nach meinen bisherigen Beobachtungen in freier Form nicht beständig; aus den Lösungen der beiden Natriumverbindungen II und III wird nämlich durch Säuren dasselbe 1-[*o*-Carboxyalkyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton (IV.) gefällt. Ebenso liefert das Dinatriumsalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Na}_2$, das aus III. beim Erwärmen mit wäßriger Natronlauge entsteht, beim Zerlegen statt der erwarteten Dicarbonsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$

(V.) eine Lactonsäure $C_{19}H_{11}O_4$, — ob 1-*o*-Carboxybenzoyl-3-*p*-tolyl-crotonlacton (VI.) oder das isomere Phthalid (VII.):

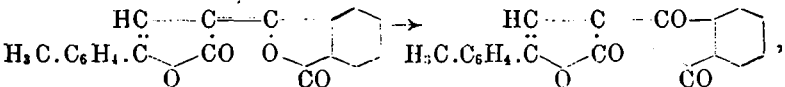


habe ich nicht sicher feststellen können, halte aber im Hinblick auf den glatten Übergang des Dicarbonsäureesters (III.) in das Crotonlacton ersteres für das wahrscheinlichere.

Der Lactonsäureester IV. sowohl wie die Lactonsäure VI. bzw. VII. verlieren beim Erwärmen für sich oder in dissoziierenden Lösungsmitteln Alkohol bzw. Wasser. Sie ergeben aber dabei nicht das bei 266° schmelzende Ausgangsmaterial, sondern eine neue Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$, die sich von ihm durch ihren Schmelzpunkt ($226-227^\circ$) und ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften, Farbe, Löslichkeit usw., deutlich unterscheidet. Dagegen stimmt sie chemisch völlig mit ihm überein: sie läßt sich ebenso glatt durch Natriumäthylat zum Äthylester des 1-*o*-Carboxybenzoyl-3-*p*-tolyl-crotonlactons aufspalten und durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure in 1-*o*-Carboxyphenyl-4-*p*-tolylfuran-2-carbonsäure-diäthylester (VIII.):



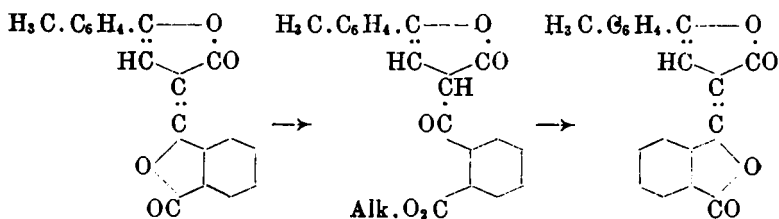
verwandeln. Unterschiede in der Konstitution beider Verbindungen, etwa ein Übergang des Phthalids in das isomere Diketo-hydrinden¹⁾:



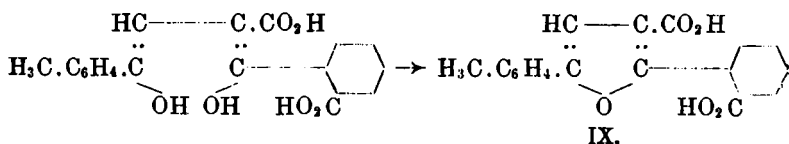
sind danach wohl ziemlich ausgeschlossen. Es dürfte sich bei ihnen vielmehr um stereoisomere Äthylen-Derivate handeln, deren

¹⁾ Siehe darüber z. B. B. 26, 951, 2576 [1893].

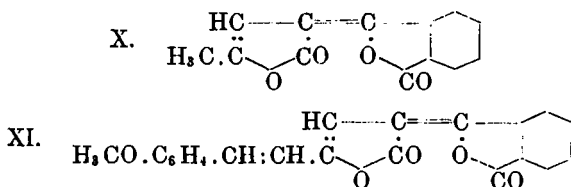
abileres sich über die Ketonform des Lactonesters hinweg in die stabile Modifikation umlagert:



Ich habe eben schon erwähnt, daß die beiden Phthalidentolyl-crotonlactone sich durch längeres Erwärmen mit methyl- oder äthylalkoholischer Schwefelsäure vollkommen glatt in Furan-Abkömmlinge überführen lassen, und damit eine weitere Reaktion berührt, die den neuen Dilactonen mit den α -acylierten Crotonlactonen gemeinsam ist. Ihr Mechanismus ist ohne weiteres verständlich: das Ausgangsmaterial addiert zunächst zwei Mol. Wasser und bildet ein 1,4-Diketon (V.), und dieses dann durch Wasserverlust in anderer Richtung in bekannter Weise das Furan (IX.):



In dem geschilderten Umfange habe ich die Beziehungen zwischen den einzelnen Aufspaltungsprodukten nur beim Phthaliden-*p*-tolylcrotonlacton experimentell verfolgen können. Das Kondensationsprodukt aus Lävulinsäure und Phthalsäureanhydrid, 1-Phthaliden-



3-methyl-crotonlacton (X.), liefert nämlich bei der Aufspaltung mit Natriumalkoholat nur ölige, 1-Phthaliden-3-phenylcrotonlacton (aus β -Benzoyl-propionsäure und Phthalsäureanhydrid) zwar feste, aber sehr veränderliche Produkte, und das Phthalidencrotonlacton aus δ -Anisal-lävulinsäure (XI.) wird als Abkömmling eines α, β -ungesättigten Ketons beim Erwärmen mit alko-

holischem Alkali schnell und vollständig verharzt. Die Umwandlung in die Dicarbonsäuren der Furangruppe gelingt indessen auch bei diesen drei Phthaliden-lactonen ohne Schwierigkeit. Ein Stereoisomeres des ursprünglichen Kondensationsproduktes ließ sich wenigstens aus dem Phthaliden-phenyl-crotonlacton ähnlich leicht wie aus der *p*-Tolyl-Verbindung gewinnen.

Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Dr. G. Heimbürger.)

1. *β-p*-Toluy-propionsäure und Phthalsäure-anhydrid: 1-Phthaliden-3-*p*-tolyl-crotonlacton, C₁₉H₁₂O₄ (I).

Ein Gemisch aus 43 g vollkommen trockenem *β-p*-toluy-propionsaurem Natrium und 30 g pulverisiertem Phthalsäure-anhydrid wird mit 50 ccm Acetanhydrid übergossen und das Ganze unter öfterem Umschütteln 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es färbt sich allmählich rotbraun und erstarrt schließlich zu einer festen Masse, die nach dem Erkalten zerkleinert und durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol von harzigen Nebenprodukten befreit wird. Dabei bleiben etwa 30 g Phthaliden-lacton als rotgelbes Krystallpulver zurück. Es ist so für weitere präparative Verwendung rein genug. Für die Analyse wurden 3 g davon in 42 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst, filtriert und noch warm mit dem doppelten Volumen heißer Essigsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisierten etwa 2 g orangegelber Nadelchen vom Schmp. 266° wieder aus. Sie sind praktisch unlöslich in den meisten der üblichen organischen Lösungsmitteln und werden außer von Nitrobenzol nur von siedendem Eisessig etwas reichlicher aufgenommen.

0.2005 g Sbst.: 0.5491 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₄. Ber. C 74.97, H 3.98.

Gef. » 74.69, » 4.01.

Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlacton und Natrium-äthylat: 1-[*o*-Carboxyäthyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton, C₂₁H₁₈O₅ (IV.).

1. Aufspaltung mit 1 Mol, Natrium-äthylat: 6.1 g Ausgangsmaterial wurden unter Zugabe von etwas Alkohol möglichst fein zerrieben, mit 100 ccm Alkohol aufgeköcht und heiß mit 0.46 g Natrium in 50 ccm Alkohol versetzt. Sie lösten sich zunächst vollkommen mit dunkelroter Farbe; am nächsten Morgen hatte sich jedoch der Boden des Kolbens mit orangefarbenen Kryställchen (5.5 g) bedeckt, die von 240° an unter Zersetzung schmolzen, sich aus ihrer Lösung in heißem Alkohol in feinen gelben Nadeln

ausschieden und nach ihrem Natrium-Gehalt aus dem Ausgangsmaterial durch Aufnahme von Natrium-äthylat und Äthylalkohol entstanden waren:

0.2588 g Sbst.: 0.0424 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Na}$. Ber. Na 5.51. Gef. Na 5.31.

Sie wurden in ca. 200 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fielen dunkelgelbe Flocken aus, die sich beim Umschütteln zu einem zähen Klumpen zusammenballten. Nach einigen Stunden war er zu einem spröden, leicht zerreiblichen Harz erstarrt, das sich glatt in warmem Aceton löste. Bei vorsichtigem Verdünnen schieden sich aus der Lösung gelbe Blättchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 131—132° schmolzen, bei weiterem Steigen der Temperatur aber wieder zu einer roten Masse erstarrten, die erst gegen 230° wieder flüssig wurde.

Ihre Zusammensetzung entsprach der Bruttoformel $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5$ des 1-[o-Carboxyäthyl-benzoyl]-3-p-tolyl-crotonlactons:

0.2152 g Sbst.: 0.5661 g CO_2 , 0.1027 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 71.97, H 5.18.

Gef. » 71.74, » 5.34.

Bei der präparativen Darstellung der Verbindung braucht man natürlich nicht das Auskrystallisieren der Natriumverbindung abzuwarten. Man säuert vielmehr an, sobald alles Phthaliden-lacton sich gelöst hat, und fällt dann den Ester durch vorsichtigen Wasserzusatz aus. Die Ausbeute daran ist unter diesen Umständen beinahe quantitativ.

2. Aufspaltung mit 2 Mol. Natrium-äthylat:

a) 6.1 g der Phthaliden-Verbindung wurden feinst gepulvert in eine etwa 50° warme Lösung von 0.92 g Natrium in 100 ccm Alkohol eingetragen. Beim Umschütteln lösten sie sich zunächst zum großen Teil darin; nach wenigen Minuten begannen jedoch feine gelbe Nadelchen auszukrystallisieren und bald war das ganze Gemisch zu einem dünnen Brei erstarrt. Er wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen, in 200 ccm Wasser gelöst, filtriert (dabei blieben 0.7 g unverändertes Phthalidenlacton auf dem Filter!) und angesäuert. Der Niederschlag glich in Aussehen und Eigenschaften dem unter 1. erhaltenen; er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton + Wasser ebenfalls bei 131—132°.

0.1994 g Sbst.: 0.5261 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.1848 g Sbst.: 0.4865 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 71.97, H 5.18.

Gef. » 71.95, 71.80, » 5.31, 5.15.

b) Um einen möglichst klaren Einblick in den Verlauf der Aufspaltung zu bekommen, habe ich sie endlich noch unter folgenden Bedingungen vor sich gehen lassen:

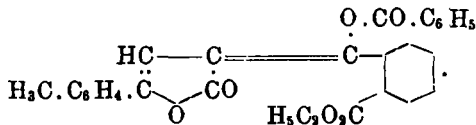
1 g Phthalidenlacton wurde in 50 ccm heißem Alkohol + 0.08 g Natrium gelöst, filtriert und das klare rotgelbe Filtrat mit weiteren 0.08 g Natrium in 15 ccm Alkohol versetzt. Es färbte sich dabei zuerst tief dunkelrot, fast schwarz, hellte sich aber bald wieder auf und schied zugleich reichlich gelbe Nadeln aus, die am nächsten Tage abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach achttägigem Verweilen im evakuierten Exsiccator analysiert wurden.

Sie schmolzen bei 250° unter Zersetzung und erwiesen sich identisch mit der oben beschriebenen Natriumverbindung des *α-o*-Carboxybenzoyl-*β-p*-toluylpropionsäure-diäthylesters:

0.2780 g Sbst.: 0.6696 g CO₂, 0.1398 g H₂O. — 0.2256 g Sbst.: 0.0373 g SO₄N₂.

C₂₃H₂₂O₆Na. Ber. C 65.99, H 5.54, Na 5.51.
Gef. > 65.69, > 5.62, > 5.36.

1-[*o*-Carboxyäthyl-benzoyl]-3-*p*-toluyl-crotonlacton ist leicht löslich in verdünnter Natron- oder Sodalösung und den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen in letzteren sind jedoch z. T. ziemlich veränderlich und scheiden namentlich in der Wärme bald Kryställchen des schwer löslichen Dilactons vom Schmp. 226—227° ab. In glatter Reaktion bildet dieses sich, wenn man den Ester kurze Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch eine Lösung des Esters in Ammoniakwasser oder mit MnO₄K gereinigtem Aceton unter reichlicher Silberausscheidung reduziert. Mit Eisenchlorid gibt er in alkoholischer Lösung eine tief dunkelgrüne Färbung, die aber schnell verblaßt. Beim Benzoylieren in Pyridin wird er nur zum kleinen Teil in das bei 226—227° schmelzende Dilacton, in der Hauptsache in ein Benzoyl-Derivat verwandelt, das wohl als Analogon des benzoylierten 1-Benzoyl-3-phenyl-crotonlactons¹⁾ aufzufassen, also folgendermaßen konstituiert ist:



Zu seiner Darstellung übergieß ich 1.75 g des Esters mit 10 ccm Pyridin und fügte zu der intensiv rotgelb gefärbten Lösung 1 g Benzoylchlorid. Als sie am nächsten Tage in einen Überschuß verdünnter Essigsäure eingebracht wurde, fielen orangerote Öltropfen aus, die allmählich erstarrten. Sie lösten sich nur langsam und unvollkommen in heißem Alkohol, leichter in siedendem Aceton und blieben bei dessen Verdunsten als Gemisch gelber Nadeln und orangefarbener Körnchen zurück. Beide ließen sich durch Auskochen mit Alkohol ganz gut von einander trennen. Die Körnchen blieben dabei

¹⁾ B. 39, 1817 [1906].

ungelöst zurück, sie schmolzen nach dem Trocknen bei 227°. Aus dem Filtrat krystallisierte wieder eine Kleinigkeit davon mit den Nadeln zusammen aus; nach nochmaligem Lösen in Aceton und vorsichtigem Ausfällen mit Wasser waren aber letztere ganz rein und schmolzen scharf bei 154–155°.

0.2774 g Subst.: 0.7518 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₆. Ber. C 73.98, H 4.88.

Gef. » 73.92, » 4.86.

In alkoholischer Lösung beginnt die Verbindung namentlich in der Wärme bald Benzoesäure-äthylester abzuspalten und das bei 226–227° schmelzende Dilacton in orangefarbenen Kryställchen abzuscheiden.

Ebenso glatt wie mit Na-Äthylat und unter ganz ähnlichen äußeren Erscheinungen läßt sich Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlacton auch mit Na-Methylat aufspalten. Auch in diesem Fall resultiert, gleichgültig ob man ein oder zwei Moleküle Alkoholat in Anwendung bringt, als Endprodukt dasselbe:

1-[*o*-Carboxymethyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton, C₂₇H₁₆O₅.

Es krystallisiert aus Methylalkohol oder Aceton in dicken, dunkelgelben Blättchen, schmilzt bei 140° und verhält sich im übrigen genau wie der Äthylester.

0.1767 g Subst.: 0.4642 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1706 g Subst.: 0.4455 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 71.40, H 4.80.

Gef. » 71.65, 71.27, » 4.79, 4.99.

1-[*o*-Carboxy-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton, C₁₉H₁₄O₅ (VI).

2.1 g der Natriumverbindung C₁₉H₁₄O₅Na aus [*o*-Carboxyäthyl-benzoyl]-*p*-tolyl-crotonlacton wurden in ca. 60 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm *n*-Natronlauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein Teil des entstandenen Dinatriumsalzes der α -[*o*-Carboxy-benzoyl]- β -*p*-toloylpropionsäure (V.) in feinen, gelben, radial gruppierten Nadeln ab, die sich bis 250° nicht sichtbar veränderten, auf dem Pt-Spatel jedoch unter völliger Zersetzung schmolzen:

0.1878 g Subst.: 0.0692 g SO₄Na₂.

C₁₉H₁₄O₅Na₂. Ber. Na 12.00. Gef. Na 11.95.

In der wäßrigen Lösung dieses Salzes gab verdünnte Salzsäure einen feinflockigen, gelben Niederschlag, der um 165° zusammensinterte und um 220° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmolz. Beim Erwärmen mit Alkohol ging er zunächst in Lösung, die dann aber sehr bald die charakteristischen Nadelchen des bei 226–227° schmelzenden Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlactons absetzte. Dagegen

ließ er sich aus warmem Aceton durch vorsichtigen Zusatz von Wasser unverändert in orangeroten Nadeln ausfällen, die von etwa 160° an zu sintern begannen, bei 177—178° aufschäumten, dann wieder erstarrten und oberhalb 220° endgültig schmolzen. Sie lösten sich schon in der Kälte spielend leicht in verdünntem Alkali und Alkalicarbonat, erwiesen sich aber bei der Analyse nicht als die erwartete Diketondicarbonsäure $C_{19}H_{16}O_6$, sondern als Ketolacton-carbonsäure $C_{19}H_{14}O_5$:

0.1989 g Sbst.: 0.5165 g CO_2 , 0.0729 g H_2O .
 $C_{19}H_{14}O_5$. Ber. C 70.78, H 4.38.
 Gef. » 70.82, » 4.10.

1-[*o*-Carboxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-furan-2-carbonsäure,
 $C_{19}H_{14}O_5$ (IX.).

Alle bisher erwähnten Umwandlungsprodukte des Dilactons liefern, bis zu völliger Lösung mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht, Ester der mit der eben besprochenen Lactonsäure isomeren [*o*-Carboxy-phenyl]-*p*-tolyl-furan-carbonsäure. Bei ihrer Darstellung geht man natürlich am einfachsten vom Phthaliden-*p*-tolyl-crotonlacton selbst aus:

2 g davon wurden mit 30 ccm Methylalkohol + 3 ccm SO_2H_2 am Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, bis nach etwa 32 Stunden die orangeroten Kryställchen des Ausgangsmaterials verschwunden waren. Beim Erkalten setzte sich der Dimethylester der Furanverbindung aus der Flüssigkeit in kaum gefärbten, derben Krystallen ab, die sich beim Umlösen aus Methylalkohol in schiefwinklige Prismen vom Schmp. 103° verwandelten.

0.1453 g Sbst.: 0.3819 g CO_2 , 0.0654 g H_2O .
 $C_{21}H_{18}O_5$. Ber. C 71.97, H 5.18.
 Gef. » 71.63, » 5.04.

1-[*o*-Carboxyäthyl]-phenyl]-4-*p*-tolyl-furan-2-carbonsäure-äthylester, mit äthylalkoholischer Schwefelsäure auf dem gleichen Wege gewonnen, krystallisiert aus Äthylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 76—77°.

0.1961 g Sbst.: 0.5226 g CO_2 , 0.1003 g H_2O .
 $C_{23}H_{22}O_5$. Ber. C 72.98, H 5.86.
 Gef. » 72.68, » 5.72.

Zur Verseifung wurden 3.8 g Äthylester in 76 ccm Alkohol mit 3.8 g Ätznatron in 76 ccm Wasser bis zu klarer Lösung erwärmt, nach dem Verjagen des Alkohols mit Wasser verdünnt, filtriert und heiß mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Rohsäure fiel dabei als gelblich weißes Krystallpulver aus. Sie krystallisiert aus Methyl-

alkohol in prächtigen, diamantglänzenden Krystallen von hellgelber Farbe und eigenartiger bläulich-grüner Fluorescenz und schmilzt unter schwacher Gasentwicklung bei 265—266°.

0.1853 g Sbst.: 0.4829 g CO₂, 0.0747 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₅. Ber. C 70.78, H 4.38.

Gef. > 71.07, > 4.52.

Isomeres 1-Phthaliden-3-*p*-tolyl-crotonlacton
(Schmp. 226—227°).

3 g 1-[*o*-Carboxyäthyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton wurden in einem Erlenmeyer geschmolzen und im Metallbade auf etwa 225° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die dunkelrote Schmelze erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Sie wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht, dann in 12 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst und in 48 ccm siedend heiße Essigsäure filtriert. Das Dilacton setzte sich daraus allmählich in rotbraunen Nadeln ab, die bei 226—227° schmolzen und von Alkohol, Äther, Aceton usw. nicht merklich, verhältnismäßig reichlich dagegen von Chloroform aufgenommen wurden; Ausbeute daran etwa 1.5 g.

0.2384 g Sbst.: 0.6563 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₄. Ber. C 74.97, H 3.98.

Gef. > 75.08, > 4.20.

0.6 g davon wurden in 12 ccm heißem Alkohol suspendiert und 0.046 g Natrium in 6 ccm Alkohol hinzugefügt. Es entstand eine klare, rotbraune Lösung, die nach dem Abkühlen filtriert, salzsauer gemacht und mit Wasser ausgespritzt wurde. Dabei erstarrte sie zu einem dünnen Brei gelber Blättchen, die sich mit 1-[*o*-Carboxyäthyl-benzoyl]-3-*p*-tolyl-crotonlacton aus dem hochschmelzenden Isomeren vollkommen identisch erwiesen.

Weitere 0.5 g wurden durch elfstündiges Kochen in 18 ccm Methylalkohol + 2 ccm SO₄H₂ gelöst. Aus der Lösung waren am nächsten Morgen 0.4 g 1-[*o*-Carboxy-phenyl]-4-*p*-tolyl-furan-2-carbonsäure-dimethylester auskrystallisiert.

II. β -Benzoyl-propionsäure und Phthalsäure-anhydrid:
1-Phthaliden-3-phenyl-crotonlacton, C₁₈H₁₀O₄.

Phthaliden-phenyl-crotonlacton entsteht aus β -benzoyl-propionsäurem Natrium und Phthalsäureanhydrid unter ganz denselben Bedingungen wie die *p*-Tolylverbindung in einer Ausbeute von 60—65 % der Theorie. In roher Form bildet es ein dunkelgelbes Krystallpulver vom Schmp. 256—257°, praktisch unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Eisessig, reichlich in Nitro-

benzol. Beim Umkrystallisieren aus einer Mischung der beiden letzteren ist aber Vorsicht nötig, da sich das Ausgangsmaterial dabei außerordentlich leicht in das niedriger schmelzende Isomere verwandelt.

3 g wurden in 40 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst, 80 ccm heiße Essigsäure zugefügt und das Ganze sich selbst überlassen. Beim Erkalten schieden sich daraus dunkelgelbe Nadeln und gelbrote Blättchen nebeneinander ab, die nochmals in derselben Weise behandelt nur noch letztere ergaben; sie verflüssigten sich bei 228–229°. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde deshalb die Nitrobenzol-Lösung in das doppelte Volumen kalter Essigsäure getropft und der Niederschlag sofort abgesaugt. Er bestand aus einheitlichen dunkelgelben Nadelchen vom Schmp. 263–264°, während aus dem Filtrat wieder ein Gemisch der beiden Isomeren herauskam.

0.1903 g Sbst.: 0.5188 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.46, H 3.47.

Gef. » 74.35, » 3.83.

Phthaliden-phenyl-crotonlacton wird von der äquimolekularen Menge einer 0.5-prozentigen Natriumäthylatlösung glatt mit rotbrauner Farbe aufgenommen. Aus der mit überschüssiger Salzsäure versetzten Flüssigkeit krystallisierten bei freiwilligem Verdunsten feine, gelbe, um 78° schmelzende Nadeln von 1-[*o*-Carboxyäthylbenzoyl]-3-phenyl-crotonlacton, durch etwas niedrigschmelzendes Dilacton verunreinigt. Letzteres bildet sich in den Lösungen des Lactonesters außerordentlich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ich habe ihn deshalb nicht weiter zu reinigen versucht, sondern ihn durch viertelstündiges Erhitzen auf 230° sogleich vollständig in Dilacton verwandelt. Von dem Ausgangsmaterial unterscheidet sich das so erhaltene Produkt außer durch seine Farbe und durch seinen fast 40° tieferen Schmp. (228–229°) auch durch seine bedeutend größere Löslichkeit in Eisessig und Chloroform, aus denen es sich in leuchtend orangefarbenen, flachen Nadelchen absetzt.

0.1712 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.46, H 3.47.

Gef. » 74.46, » 3.65.

1-[*o*-Carboxy-phenyl]-4-phenyl-furan-2-carbonsäure, C₁₈H₁₂O₄.

5 g Phthaliden-phenyl-crotonlacton (Schmp. 256–257°), die mit 72 ccm Methylalkohol + 8 ccm SO₄H₂ auf dem Wasserbade gekocht wurden, waren nach 16 Stunden völlig in Lösung gegangen. Wasser fällt daraus den Furanester als zähes, gelbliches Öl, das auch nach mehreren Tagen noch nicht erstarrt war. Er wurde deshalb ohne weitere Reinigung mit 100 ccm fünfprozentiger, wäßrig-alkoholischer Natronlauge zur Säure verseift. Diese löst sich in der zwanzigfachen Menge siedenden Alkohols und krystallisiert daraus in gelblichen

Nadelchen, die intensiv bläulichgrün fluorescieren und sich bei 263° verflüssigen.

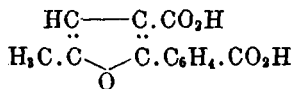
0.1812 g Sbst.: 0.4672 g CO₂, 0.0690 g H₂O.
 C₁₈H₁₂O₅. Ber. C 70.11, H 3.92.
 Gef. > 70.32, > 4.26.

III. Lävulinsäure und Phthalsäure-anhydrid: 1-Phthaliden-3-methyl-crotonlacton, C₁₃H₈O₄ (X).

Lävulinsäure liefert zwar in Form ihres Natriumsalzes ebenso wie die aromatisch substituierten γ-Ketonsäuren schon bei Wasserbad-Temperatur ein Kondensationsprodukt mit Phthalsäure-anhydrid, aber in wesentlich schlechterer Ausbeute (aus 21 g mit 23 g Phthalsäure-anhydrid und 35 ccm Acetanhydrid nach 8 Stunden 2.4 g = 7 % der Theorie). Es ist in diesem Falle vorteilhaft, die Reaktion bei 125–130° vor sich gehen zu lassen. Man bekommt dann eine schwarze krystallinische Masse, die beim Auskochen mit Wasser (150 ccm) in ein zähes Harz übergeht. Wenn man dieses einige Male mit heißem Alkohol extrahiert, bleiben schließlich gelbe, glitzernde Kryställchen zurück (aus 21 g Natriumlävulinat nach 8-stündigem Erhitzen 12.2 g = 36 % der Theorie), die sich kaum in Alkohol, Äther und Aceton, aber wenigstens in der Wärme reichlich in Eisessig und Chloroform lösen. Fügt man zu einer solchen Lösung ihr mehrfaches Volumen Alkohol, so krystallisiert beim Erkalten das Phthaliden-lacton in gelben, flachen Nadelchen vom Schmp. 225–226° aus.

0.1910 g Sbst.: 0.4792 g CO₂, 0.0644 g H₂O.
 C₁₃H₈O₄. Ber. C 68.40, H 3.54.
 Gef. > 68.43, > 3.77.

Bei Aufspaltungsversuchen (wäßrig-alkoholische Sodalösung in der Wärme oder Natriumäthylat bei Zimmertemperatur!) bekam ich aus dem Dilacton nur braunschwarze, ölig-harzige Substanzen, in denen die ursprünglichen Reaktionsprodukte augenscheinlich z. T. schon weiter verändert waren, denn sie gaben beim Kochen mit methyl-alkoholischer Schwefelsäure nur wenig und stark verunreinigten 1-[o-Carboxymethyl-phenyl]-4-methyl-furan-2-carbonsäure-methylester. Auch als ich von reinem Dilacton ausging, konnte ich ihn nur als schweres, bräunliches, nicht erstarrendes Öl erhalten. Ich habe ihn deshalb gleich zur Säure:



verseift, die aus einer Mischung von wenig Alkohol und viel Wasser in gelblichen, lebhaft glänzenden Blättchen krystallisiert und bei 238–240° schmilzt.

0.1970 g Sbst.: 0.4574 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₅. Ber. C 63.39, H 4.10.

Gef. » 63.32, » 4.40.

IV. δ -Anisal-lävulinsäure und Phthalsäure-anhydrid:

1-Phthaliden-3-*p*-methoxystyryl-crotonlacton, C₂₁H₁₄O₅ (XI).

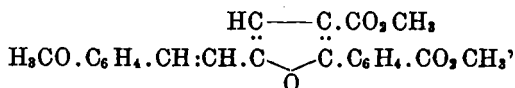
Wenn man 25 g δ -anisa-lävulinsaures Natrium mit 15 g Phthalsäure-anhydrid und 30 ccm Acetanhydrid zusammen auf dem Wasserbade erhitzt, färbt sich das Gemisch nach wenigen Minuten rotbraun und ist schon nach einer halben Stunde zu einer barten Masse erstarrt, die zerkleinert und wiederholt mit Alkohol ausgekocht, das neue Phthalidenlacton als dunkelrotes Krystallpulver hinterläßt. Die Ausbeute daran beträgt bei einer Reaktionsdauer von sechs Stunden etwa 22 g = 65% der Theorie. Es löst sich kaum in Alkohol, Aceton und Chloroform, etwas mehr in Essigsäure oder Essigester und kann aus letzterem oder noch besser aus der zehnfachen Menge kochenden Nitrobenzols, dem man nach erfolgter Lösung das doppelte Volumen heißer Essigsäure zusetzt, umkrystallisiert werden. Man bekommt so prächtige dunkelrote Blätter, die bei 255° schmelzen und bei weiterem Erhitzen z. T. unzersetzt zu sublimieren scheinen.

0.1590 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1671 g Sbst.: 0.4456 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₅. Ber. C 72.81, H 4.08.

Gef. » 73.24, 72.73, » 4.26, 4.35.

Zur Umwandlung in das Furan wurden 6 g Rohprodukt mit 180 ccm Methylalkohol + 18 ccm SO₄H₂ gekocht, bis sie sich völlig gelöst hatten (48 Stunden). Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge des gebildeten 1-[*o*-Carboxymethyl-phenyl]-4-*p*-methoxystyryl-furan-2-carbonsäure-methylesters:



in mattgelben, schwach grünlich fluoreszierenden Nadeln aus. Der Rest wurde durch vorsichtiges Verdünnen gefällt und die Gesamtausbeute dann noch einmal aus 200 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Sie schmolz danach bei 112°.

0.1987 g Sbst.: 0.5104 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₆. Ber. C 70.36, H 5.14.

Gef. » 70.05, » 5.21.

Die zugehörige Säure ist gar nicht bzw. fast gar nicht löslich in Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform und Essigester; aus

viel siedendem Eisessig erhielt ich sie in gelben, grünlich fluorescierenden Kryställchen vom Schmp. 268—269°.

0.1914 g Subst.: 0.4840 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₆. Ber. C 69.21, H 4.43.

Gef. » 68.97, » 4.80.

391. Ernst Beckmann und Hans Lindner: Polarisations- und Spektral-Lampen mit Salzverstäubung.

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. September 1914).

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich, zuletzt gemeinsam mit Walter Weber²⁾, für die Polarisation Natriumlampen konstruiert, denen das Natrium in Form von Lösungsstaub als Hydroxyd oder Salz vermittels elektrolytischer Gasentwicklung zugeführt wird. Entweder durchsetzt man Leuchtgas-Luft-Gemisch in seiner Gesamtheit mit Lösungsstaub und läßt es im Bunsen-Brenner abbrennen, während die Flamme außen mit einer Luft- oder Sauerstoffzone umgeben ist, oder man verteilt den Lösungsstaub in dieser Zone und läßt ihn von außen an die Bunsen- oder Wasserstoff-Flamme herantreten.

Auf diese Weise ist es möglich, das färbende Material ohne wärmeableitende Unterlage in die Flamme einzuführen und je nach Anwendung von Leuchtgas oder Wasserstoff einerseits, von Luft oder Sauerstoff andererseits die Temperaturen und somit die Intensitäten der Flamme zu variieren.

Bekanntlich ist es für die Lage der Spektrallinien oder die Wellenlänge des Lichtes ohne Belang, wie hoch die Temperatur genommen wird. Bei höheren Temperaturen wird aber nicht nur die Intensität der Linien verstärkt, sondern neue Linien können in geringerer oder größerer Zahl auftreten.

Es erschien nicht ohne Interesse, zu untersuchen, welche Spektren von den heißen, sehr intensiv leuchtenden Flammen geliefert werden, welche man beim Brennen von Wasserstoff innerhalb salzbeladenen Sauerstoffs erhält.

Die folgende Tabelle gewährt einen Überblick über die Veränderung des Natrium-Spektrums mit der Temperatur.

¹⁾ Ph. Ch. 35, 655—660 [1900] und B. 45, 2523 [1912].

²⁾ Meinem hochgeschätzten Mitarbeiter sage ich nachträglich den verbindlichsten Dank, nachdem in der ersten Abhandlung der betreffende Schlußsatz versehentlich fortgefallen ist.