

17. Auf schriftlichem Wege (§ 15 der Statuten) wurde vom Vorstand am 19. März beschlossen, 10000 Mk. 5-prozentige Deutsche Reichsanleihe (2. Kriegsanleihe) zu zeichnen.

21. In die Hauskommission wird für den verstorbenen Hrn. G. Kraemer Hr. S. Gabriel gewählt. Den Vorsitz übernimmt Hr. W. Will.

22. Der Vorstand beschließt, Hrn. O. Diels zu bitten, die Vertretung der im Felde stehenden stellvertretenden Schriftführer übernehmen zu wollen.

Der Vorsitzende:
E. Beckmann.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

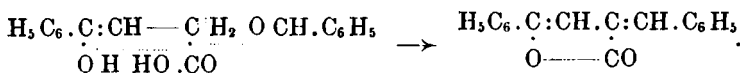
Mitteilungen.

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

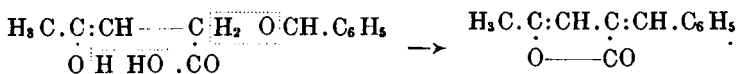
[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. April 1915.)

Wie ich vor etwa Jahresfrist an dieser Stelle¹⁾ mitteilte, vereinigen sich aromatische γ -Keton-säuren vom Typus der β -Benzoylpropionsäure, für sich oder in Form ihrer Natriumsalze mit Essigsäureanhydrid und aromatischen Aldehyden erhitzt, mit letzteren unter zweimaligem Wasseraustritt zu Thieles 1-Benzal-3-phenyl-crotonlactonen:



Lävulinsäures Natrium sollte unter den gleichen Umständen die ebenfalls schon von Thiele²⁾, zusammen mit Tischbein und Lossow, untersuchten 1-Benzal-angelicalactone ergeben:



¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

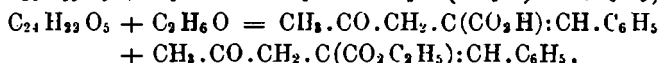
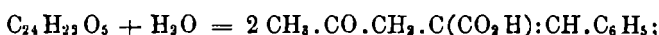
²⁾ A. 319, 180 [1901].

Das ist aber nach meinen Erfahrungen nicht der Fall. Vielmehr kondensieren sich 2 Mol. davon mit 2 Mol. Aldehyd unter Verlust von 3 Mol. Wasser:

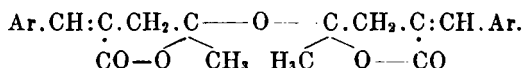


zu Verbindungen, die im Gegensatz zu den durch intramolekulare Wasserabspaltung aus einem Molekül Phenacyl-zimtsäure entstehenden Benzal-phenyl-crotonlactonen als intermolekulare Anhydride aus zwei Molekülen Acetonyl-zimtsäure betrachtet werden müssen.

Diese »dimolekularen Acetonyl-zimtsäureanhydride« sind schön krystallisierende Substanzen, die beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Sodalösung zu einem Gemisch der ihnen zugrunde liegenden Acetonyl-zimtsäuren und ihrer Äthylester aufgespalten werden:



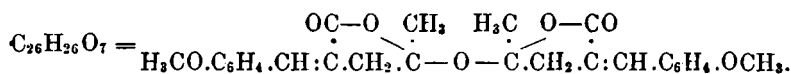
ursprünglich aber, wie aus ihrer Indifferenz gegen verdünnte, wäßrige Alkalilauge und ihrem Verhalten gegen Phenyl-carbaminsäurehydrazid hervorgeht, weder Carboxyle noch Keton-Carbonyle enthalten und danach folgendermaßen konstituiert sein dürften:



Experimentelles.

Das Anfangsglied der Reihe, dimolekulares α -Acetonyl-zimtsäureanhydrid, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_5$, das aus Methylalkohol in gelben, bei 108—109° schmelzenden Nadeln krystallisiert, entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von lävulinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd, aber nur in so geringer Menge, daß ich es nicht näher untersucht, sondern mich auf das Studium der glatter verlaufenden Kondensation von Natrium-lävulinat mit Anisaldehyd, Piperonal und Zimtaldehyd beschränkt habe.

I. Natrium-lävulinat und Anisaldehyd,



28 g sorgfältigst getrocknetes Natrium-lävulinat wurden mit 56 g Acetanhydrid und 28 g Anisaldehyd 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann noch warm mit 150 ccm Wasser verrührt. Am nächsten Morgen hatte sich ein dunkelbrauner, von Schmierem durchtränkter

Krystallkuchen abgeschieden. Er wurde mit 50 ccm Alkohol durchgeknetet, abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol nachgewaschen, schließlich mit 50 ccm Alkohol aufgeköcht und nach dem Erkalten abermals scharf abgesaugt. Dabei blieben auf dem Filter 8.5 g des Kondensationsproduktes in dunkelgelben Nadeln. Die vereinigten alkoholischen Filtrate davon wurden stark eingeeengt und lieferten nach einigen Tagen noch weitere 1.1 g krystallisierter Substanz. Aus ihren Mutterlaugen ließ sich durch Wasserdampf ziemlich viel unveränderter Anisaldehyd abdestillieren; im Kolben blieb ein brauner, zähflüssiger, nicht krystallisierbarer Rückstand.

Das krystallisierte Reaktionsprodukt löste sich schwer in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig, Aceton und Chloroform; aus letzterem wurde es durch heißen Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 137—138° gefällt.

0.1596 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0828 g H₂O.
 C₂₆H₂₆O₇. Ber. C 69.30, H 5.82.
 Gef. » 69.51, » 5.81.

Aufspaltung der Verbindung C₂₆H₂₆O₇ zu α -Acetonyl-*p*-methoxy-zimtsäure (α -Anisal-lävulinsäure),
 CH₃.CO.CH₂.C(CO₂H):CH.C₆H₄.OCH₃,
 und α -Anisal-lävulinsäure-äthylester.

6 g des dimolekularen α -Anisal-lävulinsäure-anhydrids wurden mit 80 ccm Alkohol übergossen, 100 ccm Wasser und 6 g Natriumcarbonat hinzugefügt und über freier Flamme gekocht, bis eine klare, dunkelgelbe Lösung entstanden war. Sie wurde noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt, durch Einengen in einer Schale vom Alkohol und nach dem Erkalten durch Äther von einem dabei ausgeschiedenen bräunlichen Öl befreit, dann salzsauer gemacht und wieder ausgeäthert. Dieser zweite ätherische Auszug hinterließ bei freiwilligem Verdunsten 3.7 g rohe α -Anisal-lävulinsäure in bräunlichen Nadeln. Sie wurden einige Male aus der sechsfachen Menge heißen Benzols umkrystallisiert und so fast weiß mit dem von Thiele, Tischbein und Lossow loc. cit. angegebenen Schmp. 119—120° erhalten.

0.1766 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.0970 g H₂O.
 C₁₃H₁₄O₄. Ber. C 66.67, H 5.98.
 Gef. » 66.56, » 6.14.

Der Ätherauszug der sodaalkalischen Flüssigkeit wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und in einem gewogenen Kölbchen verdampft. Dabei blieben 2.2 g eines nicht erstarrenden Öles zurück, das in alkoholischer Lösung mit Semicarbazid fast augenblicklich unter Bildung

eines schwer löslichen Niederschlages reagierte. Aus viel siedendem Alkohol oder besser aus Eisessig + Wasser setzte er sich in weißen, bei 203—204° schmelzenden Blättchen ab; es lag also die Vermutung nahe, daß es sich um das nach Walbaum¹⁾ bei dieser Temperatur schmelzende Anisal-semicarbazon handle. Indessen war das Ausgangsmaterial vollkommen geruchlos gewesen. Die Verbindung wurde deshalb analysiert und nun zeigte sich, daß etwas ganz anderes vorlag, nämlich das Semicarbazon des α -Anisal-lävulinsäure-äthylesters.

0.2698 g Sbst.: 0.5984 g CO₂, 0.1622 g H₂O. — 0.1776 g Sbst.: 20.8 ccm N (13°, 750 mm).

C₁₆H₂₁O₄N₃. Ber. C 60.14, H 6.63, N 13.19.
Gef. • 60.49, » 6.73, » 13.61.

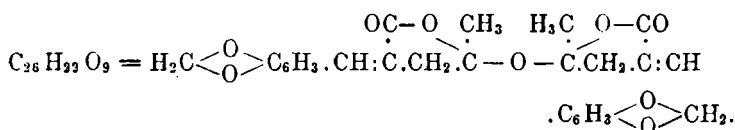
α -Anisal-lävulinsäure und Anisaldehyd.

α, δ -Dianisal-lävulinsäure,



Um die α -Stellung des Anisalrestes in meiner Anisal-lävulinsäure experimentell mit aller Sicherheit nachzuweisen, löste ich 1.2 g davon in 18 ccm Wasser + 0.4 g Ätznatron und erwärmte mit 0.7 g Anisaldehyd und 5 ccm Alkohol einige Minuten über die zum Verschwinden des Aldehyds erforderliche Zeit hinaus auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen fällte Salzsäure aus der alkalischen Flüssigkeit ein gelbes, schnell erstarrendes Öl, das aus siedendem Alkohol in gelblichen Nadelchen krystallisierte und in jeder Hinsicht mit der früher²⁾ beschriebenen α, δ -Dianisal-lävulinsäure übereinstimmte.

II. Natrium-lävulinat und Piperonal,



Das Kondensationsprodukt aus Natrium-lävulinat und Piperonal gewann ich unter ganz denselben Bedingungen wie die Anisalverbindung; die Ausbeute daran aus 28 g Natriumsalz betrug in der Regel 10—11 g. In rohem Zustande bildete es ein rotstichig gelbes Krystallpulver, nach dem Umkrystallisieren — 2 g wurden dazu in 40 ccm kochendem Chloroform gelöst, filtriert und mit 40 ccm Alkohol verdünnt — orangefelbe Nadeln vom Schmp. 187°.

¹⁾ J. pr. [2] 68, 235 [1903].

²⁾ B. 47, 1120 [1914].

0.2303 g Sbst.: 0.5525 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1416 g Sbst.: 0.3402 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₉. Ber. C 65.25, H 4.64.
Gef. » 65.43, 65.52, » 4.69, 4.68.

Aufspaltung der Verbindung C₂₆H₂₂O₉ zu α -Piperonyliden-lävulinsäure, CH₃.CO.CH₂.C(CO₂H):CH.C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$ CH₂ und α -Piperonyliden-lävulinsäure-äthylester.

Nach verschiedenen Vorversuchen habe ich die Verbindung C₂₆H₂₂O₉ schließlich folgendermaßen zu α -Piperonyliden-lävulinsäure hydratisiert:

6 g wurden mit 6 g Na-Carbonat, 90 ccm Alkohol und 90 ccm Wasser auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erwärmt, obgleich das Ausgangsmaterial bereits nach der Hälfte der Zeit vollkommen gelöst war. Dann spülte ich mit 45 ccm Wasser in eine Schale, verjagte durch einstündiges Einengen den Alkohol und extrahierte die ölig ausgeschiedenen neutralen Spaltungsprodukte nach dem Erkalten mit Äther. Die ausgeätherte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Salzsäure erst eine milchige Trübung, dann eine bräunliche, allmählich erstarrende Fällung von roher α -Piperonyliden-lävulinsäure (4 g). Sie wurde ebenfalls mit Äther aufgenommen, über CaCl₂ getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einige Male aus wenig heißem Benzol umkrystallisiert. So erhielt ich schließlich 2.7 g reiner Substanz in schwach gelblichen, derben Prismen vom Schmp. 125—126°.

0.2470 g Sbst.: 0.5677 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

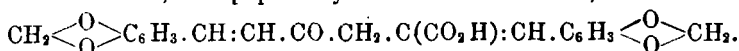
C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 62.88, H 4.81.
Gef. » 62.68, » 5.00.

Die Menge des neutralen Produkts betrug etwa 1.8 g. Es war ein bräunliches Öl, das nach einiger Zeit fest zu werden begann. Eine Probe davon gab nach öfterem Umkrystallisieren aus Ligroin gelbliche Kryställchen vom Schmp. 84—85°, die bei der Analyse annähernd auf α -Piperonyliden-lävulinsäure-äthylester stimmende Werte lieferten. Die Reinigung der Gesamtmenge auf diesem Wege wäre aber zu unsicher und zu verlustreich gewesen. Sie wurde deshalb in Alkohol gelöst und in das Semicarbazon verwandelt, das in seinen Eigenschaften wieder sehr dem Piperonal-semicarbazon ähnelte. Wie dieses löste es sich kaum in Alkohol, aber leicht in heißer Essigsäure, aus der es Wasser in weißen, bei 212° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen fällte.

0.1580 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 750 mm).

C₁₆H₁₉O₅N₃. Ber. C 57.61, H 5.74, N 12.64.
Gef. » 57.44, » 5.81, » 12.69.

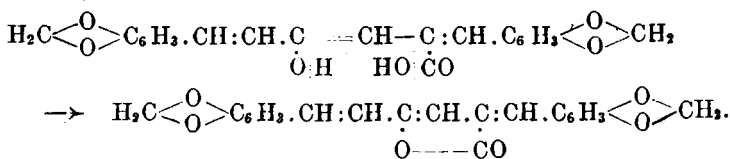
α-Piperonyliden-lävulinsäure und Piperonal:
α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure,



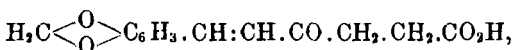
α-Piperonyliden-lävulinsäure läßt sich in alkalischer Lösung unter denselben Bedingungen und ebenso leicht wie α-Anisal-lävulinsäure noch einmal mit aromatischen Aldehyden kondensieren. Bei Anwendung von Piperonal führt der Versuch zu α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure. Sie wird durch Salzsäure als dunkelgelbes, amorphes Harz gefällt, das aber beim Aufkochen mit Alkohol schnell in ein gelblich-weißes Krystallpulver übergeht. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther schmilzt es bei 201°.

0.1280 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0506 g H₂O.
C₂₁H₁₆O₇. Ber. C 66.30, H 4.24.
Gef. » 66.14, » 4.42.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, schwefelsäurehaltiges Acetanhydrid usw. wird α,δ-Dipiperonyliden-lävulinsäure wie die anderen Säuren dieser Gruppe¹⁾ in ein dreifach ungesättigtes Lacton, 1,4-Dipiperonyliden-angelicalacton, verwandelt:



Bequemer gewinnt man letzteres jedoch aus δ-Piperonyliden-lävulinsäure²⁾,



nach dem l. c. angegebenen Verfahren durch Erhitzen ihres Na-Salzes mit Piperonal und Essigsäureanhydrid. Es löst sich kaum in Alkohol, Eisessig oder Chloroform, reichlich in kochendem Nitrobenzol und

¹⁾ B. 47, 1108 [1914].

²⁾ Aus 11.6 g Lävulinsäure in 200 ccm Wasser, 15 g Piperonal in 100 ccm Alkohol durch kurzes Erwärmen mit 160 ccm fünfprozentiger Natronlauge. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten in gelblichen Krystallen vom Schmp. 150° ab.

krystallisiert daraus in rotbraunen Nadelchen, die sich bei 260—261° verflüssigen und von SO_4H_2 mit blauerer Farbe aufgenommen werden.

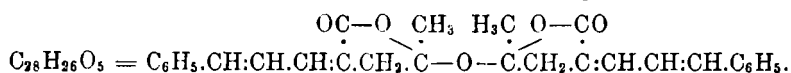
0.2048 g Sbst.: 0.5211 g CO_2 , 0.0740 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 69.50, H 3.90.

Gef. » 69.40, » 4.04.

Ein Versuch, das Lacton in der üblichen Weise durch heiße, wäßrig-alkoholische Sodalösung aufzuspalten, scheiterte an seiner außerordentlich geringen Löslichkeit. Nach dreitägiger Einwirkung waren von 2 g Ausgangsmaterial noch über 0.5 g unangegriffen, der Rest aber schon zu nicht mehr krystallisierenden Substanzen zersetzt.

III. Na-lävulinat und Zimtaldehyd:



28 g lävulinsäures Natrium wurden genau wie vorher und mit etwa der gleichen Ausbeute (10—12 g) an Kondensationsprodukt mit Zimtaldehyd und Acetanhydrid umgesetzt und weiter verarbeitet. Dabei blieb schließlich das rohe α -Cinnammal-lävulinsäure-anhydrid als blutrotes Krystallmehl auf dem Filter, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Aceton, noch leichter in Chloroform. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 80 Tln. siedenden Alkohols bildete es gelbrote Nadelchen vom Schmp. 166°, die sich in kleinen Mengen unter stark vermindertem Druck (15 mm) ohne erhebliche Zersetzung destillieren ließen.

0.2394 g Sbst.: 0.6630 g CO_2 , 0.1226 g H_2O . — 0.1497 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Ber. C 75.98, H 5.93.

Gef. » 75.67, 75.62, » 5.71, 5.87.

Aufspaltung der Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_5$ zu α -Cinnammal-lävulinsäure, $\text{H}_5\text{C}_6.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$, und ihrem Äthylester.

Zur Überführung in α -Cinnammal-lävulinsäure erwärmte ich 6 g des Anhydrids mit 60 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser und 3 g Na-Carbonat zwei Stunden auf dem Wasserbade. Dabei entstand eine klare, dunkelgelbe Lösung, die sich aber beim Einengen durch Abscheidung von Cinnammal-lävulinsäure-äthylester bald milchig trübte. Sie wurde durch Ausäthern davon befreit und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt; es fiel ein rotes, schnell erstarrendes Harz (nach dem Trocknen etwa 5 g), das, zweimal aus der zehnfachen Menge heißen Ben-

zols umkrystallisiert, 4 g reiner α -Cinnammal-lävulinsäure in gelblich-weißen, bei 154—155° schmelzenden Nadeln ergab:

0.1628 g Sbst.: 0.4373 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13.

Gef. » 73.26, » 6.14.

Die Ausbeute an rohem α -Cinnammal-lävulinsäure-äthylester betrug 0.7 g. Er verwandelte sich nach kurzem Stehen in eine strahlige Krystallmasse, die mit warmem Ligroin aufgenommen und so von harzigen Verunreinigungen getrennt wurde. Beim Erkalten krystallisierte er in flachen, gelblichen Spießeln wieder aus, deren Schmelzpunkt sich auch durch öftere Wiederholung des Verfahrens nicht über 62—63° hinaustreiben ließ.

0.1544 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.0978 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₃. Ber. C 74.38, H 7.03.

Gef. » 74.19, » 7.08.

α -Cinnammal- δ -anisal-lävulinsäure,

H₅C₆.CH:CH.CH:C(CO₂H).CH₂.CO.CH:CH.C₆H₄.OCH₃,

kann entweder aus α -Cinnammal-lävulinsäure und Anisaldehyd durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder besser aus dem früher beschriebenen 1-Cinnammal-4-anisalangelicalacton,

H₅C₆.CH:CH.CH:C.CH:C.CH:CH.C₆H₄.OCH₃,
 $\begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$

gewonnen werden; 2 g davon waren nach zwölfstündigem Kochen mit 2 g Na-Carbonat, 50 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol völlig zu α -cinnammal- δ -anisal-lävulinsäurem Natrium gelöst. Die Säure selbst löst sich nur wenig in siedendem Alkohol, leichter in heißer Essigsäure; sie krystallisiert daraus in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 233—234°.

0.1792 g Sbst.: 0.4966 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₂₂H₂₀O₄. Ber. C 75.83, H 5.79.

Gef. » 75.59, » 5.73.