

Condensation von Benzaldehyd mit Oxysäuren

von

Josef Mayrhofer und Karl Nemeth.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1902.)

Nachdem Perkin Phenylisocrotonsäure: $C_6H_5CH:CH \cdot CH_2COOH$ aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure,¹ Knövenagel Phenylacrylsäure: $C_6H_5CH:CHCOOH$ aus Benzaldehyd und Malonsäure² erhalten, war es von Interesse, zu untersuchen, ob nicht Oxysäuren ähnliche Condensationsproducte lieferten, und so unternahmen wir über Aufforderung des Herrn Dr. C. Pomeranz die Untersuchung, in welcher Weise Oxysäuren mit Aldehyden, hier speciell Benzaldehyd, reagieren könnten. Die Condensation wurde ohne Condensationsmittel, sowie mit verschiedenen Basen: mit alkoholischem Ammoniak, Anilin, Chinolin, Hydrochinolin, Pyridin, Piperidin und bei den verschiedensten Temperaturen versucht. Die Ausbeute war in allen Fällen sehr gering, was wohl auf nachtheilige Wirkung des Hydroxyls der Oxysäure — ein analoger Versuch mit Bernsteinsäure, der durchgeführt wurde, um die Ursache der kargen Ausbeute zu bestimmen, lieferte 95% Phenylisocrotonsäure — und auf die leichte Veränderlichkeit der Oxysäuren bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein dürfte.

Als die entsprechendste Methode erwies sich ein zwanzigstündiges Erhitzen zehntelmolecularer Mengen mit 5 g Pyridin (oder Piperidin) bei 140 bis 160°, wobei die Ausbeute etwas

¹ Journ. chem. Soc., 1877, 1, 395.

² Ber., 31, 2585.

vermehrt werden kann, wenn man circa alle 4 Stunden einige Tropfen der Base nachgießt.

Condensation von Äpfelsäure mit Benzaldehyd.

Das Gemenge von Säure, Aldehyd und Piperidin wurde durch 20 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, die entstandene harzige Masse wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen, der wässrige Extract mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene Product mit Äther ausgezogen (da es in Wasser etwas löslich ist), der Äther abgedampft. Es hinterblieb eine schwach gelbe, strahlig-krystallinische Masse, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, schöne weiße Blättchen bildete vom Schmelzpunkte 116°.

Die Elementaranalyse ergab:

- a) Für 0·0939 g Substanz 0·0452 g H₂O, 0·2332 g CO₂;
- b) für 0·159 g Substanz 0·079 g H₂O, 0·394 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	<i>a</i>	<i>b</i>	C ₁₀ H ₁₀ O ₃
H	5·34	5·52	5·62
C	67·72	67·57	67·42

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode ergab Benzol (19·5705 g) als Lösungsmittel:

- Für 0·023 g Substanz eine Erhöhung von 0·02°,
- » 0·05775 g » » » 0·05°,
- » 0·0785 g » » » 0·07°,

entsprechend einem Moleculargewichte von 156·9, respective 157·6 und 153; nach der kryoskopischen Methode, Eisessig als Lösungsmittel, ergaben:

Für 0·042 g Substanz eine Temperaturniedrigung von 0·045°, für 0·043 g Substanz eine Erniedrigung von 0·048°,

dem Moleculargewichte 178·8 und 173·7 entsprechend. Für C₁₀H₁₀O₃ ist das Molekelgewicht 178. Um den Körper als Säure zu charakterisieren, wurde ein Kalksalz dargestellt, und es ergaben 0·197 g wasserfreies Salz 0·028 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9O_3)_2 Ca$
Ca.	10·1	10·15

Da eine Acetylierung zu keinem Ergebnisse führte, wurde die Säure zur Bestimmung, ob etwa das dritte Sauerstoffatom in Ketonbindung vorhanden sei, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der eineinhalbfachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Nach halbtägigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, ausgeäthert und das Product aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 129°.

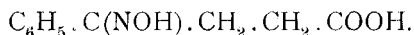
0·2 g Substanz lieferten 12·6 cm^3 N bei 17° und 756 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$
N	7·3	7·25

Dieses Resultat stimmt mit dem Synoxim der β -Benzoylpropionsäure¹ überein. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Synoxim durch 2 Tage mit concentrirter Schwefelsäure überschichtet stehen gelassen, sodann unter Eiskühlung verdünnt, wobei das Antioxim ausfiel, welches auch entsteht, wenn das Synoxim im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wird. Schmelzpunkt 96°.

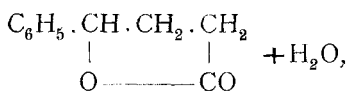
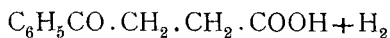
Umkrystallisieren aus heißem Wasser führt wieder zum Synoxim:



Mit Acetylchlorid in absolutem Äther behandelt, geben beide Oxime das Acetat: $C_6H_5C(NO \cdot COCH_3) \cdot C_2H_4 \cdot COOH$ vom Schmelzpunkte 99°.

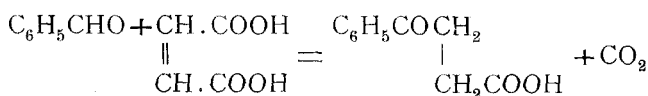
Reduction der Säure mit Natriumamalgam bei Wasserbadtemperatur liefert das Phenylbutyrolacton

¹ Dollfus, Ber., 25, 1932.

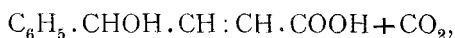


Schmelzpunkt 37°, Siedepunkt 207°.

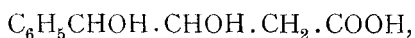
Dasselbe Product, nämlich β -Benzoylpropionsäure, entstand auch bei der Condensation von Fumarsäure mit Benzaldehyd:



etwa so, dass zunächst entsteht:



daraus + H₂O

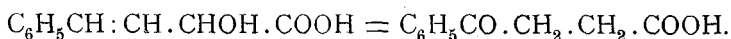
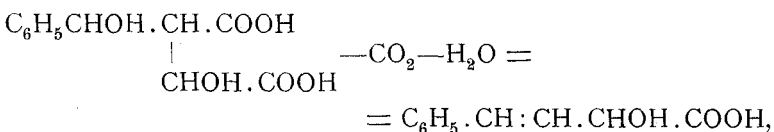
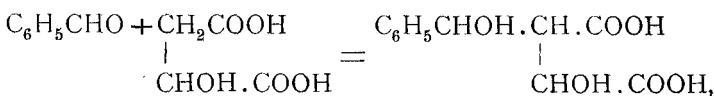


daraus



Darauf gestützt könnte man annehmen, dass auch bei der Reaction mit Äpfelsäure erst durch die hohe Temperatur Fumarsäure entstanden sei, die dann durch Condensation mit Benzaldehyd in vorstehender Weise Benzoylpropionsäure geliefert hätte.

Man kann sich übrigens die Condensation von Äpfelsäure mit Benzaldehyd, ohne Bildung von Fumarsäure anzunehmen, auch so denken:



Dass die durch die letzte Gleichung ausgedrückte Umlagerung thatsächlich erfolgt, hat bekanntlich Fittig¹ nachgewiesen.

Welcher von diesen beiden Vorgängen wirklich statthat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

Condensation von Citronensäure mit Benzaldehyd.

Die Condensationsbedingungen waren dieselben wie vorhin, jedoch durfte man die Temperatur 140° nicht überschreiten, da sonst bald Verkohlung eintrat. Die Ausbeute war erheblich geringer und wurde kein einheitliches Product erhalten. Da die einzelnen Producte verschiedene Löslichkeit in heißem Wasser zeigten, so wurde dies zur Trennung benützt und drei Körper mit den Schmelzpunkten 135°, 143 bis 144° und 175° abgeschieden. Nur der bei 143 bis 144° schmelzende, in etwas erheblicher Menge erhalten, ist vorläufig untersucht worden. Die Elementaranalyse desselben ergab für 0·0842 g Substanz 0·0385 g H₂O und 0·1929 g CO₂, für 0·183 g Substanz 0·0805 g H₂O und 0·4215 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₈
	a	b	
H.	5·08	4·89	4·66
C.	62·47	62·34	62·17

Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde die Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammon verjagt und in der neutralen Lösung mit Silbernitrat versetzt; das Silbersalz fiel als voluminöser Niederschlag aus.

0·1766 g des Salzes ergaben nach dem Glühen 0·0811 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₂₀ H ₁₅ O ₈ Ag ₃
Ag	45·92	45·83

¹ Ber., 28, 1724; Ann., 299, 1.

Zur Gewinnung des Esters wurde die Säure in Alkohol gelöst, die Lösung fast bis zur Sättigung mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt und sodann 8 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung neutralisiert und rasch ausgeäthert. Es resultierte ein dickes braunes Öl, das glatt bei 195° unter einem Drucke von 12 *mm* siedete.

Die Elementaranalyse ergab für:

0·089 g des Esters 0·05 g H_2O und 0·1492 g CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{30}O_8$
H	6·25	6·38
C	66	66·38

Dieser Ester, im Bombenrohr durch 6 Stunden mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt, ergab einen krystallinen Körper vom Schmelzpunkt 104° , der bei der Verbrennung gab:

0·103 g Substanz 0·0713 g H_2O , 0·2452 g CO_2 .

In 100 Theilen:

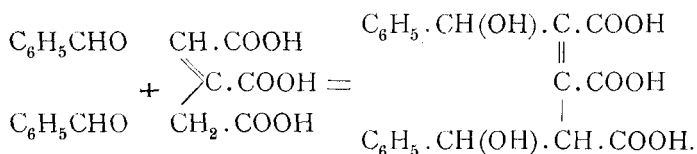
	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{34}O_{10}$
H	6·09	6·137
C	64·93	64·98

Es sind also zwei Wasserstoffe durch zwei Acetylgruppen ersetzt worden.

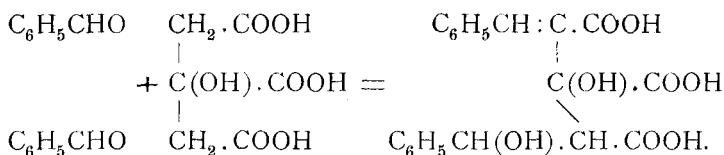
Bei der Abspaltung der Carboxylgruppen durch Destillation mit Kalkhydrat entstand ein intensiv aromatisch riechender, an Acetophenon erinnernder Körper, der jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht untersucht werden konnte.

Die Säure destilliert bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 235° , nachdem sie bei 110° ein Molekel Wasser abgegeben. Sie entfärbt nach Sodazusatz Kaliumpermanganat sofort in der Kälte, addiert aber nur äußerst langsam Brom, ist in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser leicht, schwerer in Äther und kaltem Wasser löslich, in den übrigen gebräuchlichen Solventien unlöslich.

Was die Constitution der Säure betrifft, so ist nachgewiesen, dass sie dreibasisch ist und sonst noch zwei Hydroxyle enthält. Vielleicht entsteht zuerst Aconitsäure, die sich mit zwei Moleculen Benzaldehyd condensiert:



Auch ohne vorhergehende Bildung von Aconitsäure könnte, indem zugleich mit der Condensation sich Wasser abspaltet, aus Citronensäure und Benzaldehyd der obige Körper hervorgehen. Doch wäre auch die Bildung des folgenden, mit dem obigen isomeren Körpers nicht ausgeschlossen:



Condensationsversuche von Weinsäure und Tartronsäure mit Benzaldehyd konnten wegen geringer Ausbeute noch nicht abgeschlossen werden.

Zum Schlusse erfüllen wir eine angenehme Pflicht, wenn wir dem verehrten Lehrer Herrn Hofrath Lieben, sowie Herrn Dr. C. Pomeranz den besten Dank für die freundliche Unterstützung aussprechen, die sie unserer Arbeit durch ihre Rathschläge angeideihen ließen.