

Über die Kondensationen von Valerolacton mit aromatischen Aldehyden und fettaromatischen Ketonen

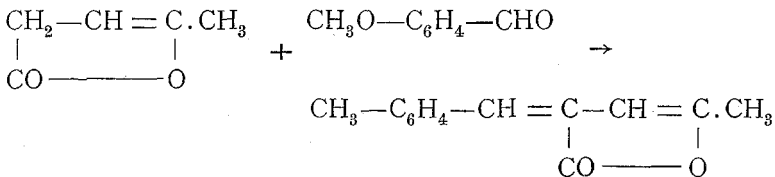
von

M. S. Losanitsch.

Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der Universität zu Belgrad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Februar 1914.)

Abgesehen von der von Fittig¹ und seinen Schülern untersuchten Kondensation des Valerolactons zu Divalolacton ist merkwürdigerweise die Kondensationsfähigkeit gesättigter Lactone mit anderen Körpern, in erster Linie mit den in dieser Richtung so mannigfach untersuchten Aldehyden und Ketonen, bisher noch nicht studiert gewesen. Es liegen nur Beispiele für die Kondensationen Δ^2 ungesättigter Lactone mit aromatischen Aldehyden vor:

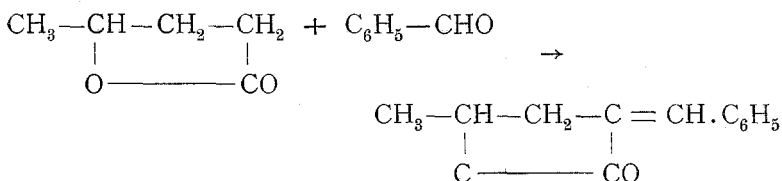


und Thiele² schreibt diese Kondensation, die durch neutral reagierende Basen bewirkt wird, der besonderen Reaktionsfähigkeit der Methylenwasserstoffatome, die sich zwischen der Äthylen- und Carbonyldoppelbindung befinden, zu.

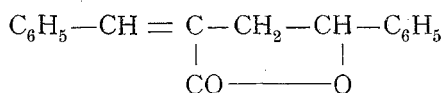
¹ Liebig's Annalen, 256, 126.

² Liebig's Annalen, 319, 147.

Ausgehend von der Ähnlichkeit, die zwischen Lactonen als inneren Estern und Säureestern besteht, könnte man hoffen, daß sich die Perkin-Claisen'schen Kondensationen der Aldehyde und Säureester durch Übertragung auf Lactone noch erweitern ließe, und daß z. B. aus Benzaldehyd und Valerolacton ein Benzalvalerolacton im Sinne folgender Gleichung entstände:



Ein Vertreter dieser Körperklasse, das Benzalphenylbutyrolacton



ist zwar durch Thiele¹ schon bekannt geworden, es entsteht aber auf ganz anderem Wege durch Reduktion der Phenacylzimtsäure.

Unter Anwendung von alkoholfreiem Natriumalkoholat verläuft die Kondensation in angedeuteter Richtung zwischen Valerolacton und aromatischen Aldehyden, wie Benzaldehyd oder Piperonal. Es entsteht zunächst eine Natriumverbindung, die durch Behandlung mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure in ein Produkt übergeht, das sich schon auf dem Wasserbade unter Wasserverlust kondensiert. Es ist wahrscheinlich, daß durch die kurze Einwirkung des bei der Zerlegung mit Wasser entstandenen Alkalihydroxydes die Aufspaltung des Lactons in Oxysäure bewirkt wird, welche sich beim Erwärmen wieder lactonisiert.

Diese Kondensationsprodukte sieden unzersetzt im Vakuum bei hoher Temperatur, aber auch in engen Temperaturintervallen isolierte Destillate werden nur langsam fest und lassen sich durch Krystallisation von ihren öligen Begleitern

¹ Liebig's Annalen, 306, 164.

nicht ohne Schwierigkeiten befreien. Die Frage, ob diese öligen Produkte Isomere sind, muß vorläufig dahingestellt werden.

Durch die Anwendung von Piperidin läßt sich Benzaldehyd mit Valerolacton nicht kondensieren; ebensowenig gelang die Kondensation des Piperonals durch Triäthylamin. Diese Kondensationsmittel rufen die Umsetzungen ungesättigter Lactone mit aromatischen Aldehyden herbei,¹ was wohl auf ihrer größeren Reaktionsfähigkeit beruht.

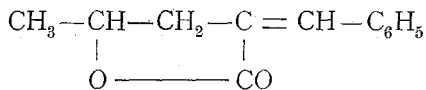
Es ist etwas überraschend, daß auch fettaromatische Ketone wie das Acetophenon dieselbe Kondensation mit Valerolacton einzugehen vermögen, eine Analogie, die meines Wissens nach zwischen Fettsäureestern und Acetophenon, die zu β -substituierten Zimtsäuren führen würde, noch nicht beobachtet ist.

Von den Fettaldehyden wurde nur die Kondensation mit Heptanal versucht; es bilden sich aber Produkte, die noch weiterer Aufklärung bedürfen.

Ebensowenig gelang die Kondensation des Valerolactons mit Essigester; es entsteht der Hauptsache nach das Divalolacton (identifiziert durch den Siedepunkt und die Überführung in Oxeton); der ziemlich beträchtliche Vorlauf des Divalolactons färbt sich mit Eisenchlorid augenblicklich intensiv violett.

Experimenteller Teil.

Benzalvalerolakton



Aus 4·6 g metallischem Natrium ($\frac{1}{5}$ Mol) dargestelltes alkoholfreies Natriumalkoholat wird mit absolutem Äther überschichtet und ein im absoluten Äther gelöstes Gemenge von 20·0 g Valerolacton und 21·2 g Benzaldehyd ($\frac{1}{5}$ Mol) portionsweise zugegeben. Unter Wärmeentwicklung wird die Mischung zunächst dünnflüssig, um sich nach kurzer Zeit in einen dicken Brei zu verwandeln. Nach zweistündigem Stehen wird das

¹ Thiele, Liebig's Annalen, 319, 185.

Reaktionsprodukt mit 25 cm^3 Wasser und 100 cm^3 zweimal normaler Schwefelsäure zerlegt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abdampfen des Äthers verbleibt ein Rückstand sirupösen Aussehens, der auch nach wochenlangem Verweilen über Schwefelsäure oder tagelangem Stehen in Winterkälte nicht fest wird, verändert sich auch nicht beim Impfen mit krystallisiertem Benzalvalerolacton und stellt wahrscheinlich die Oxysäure dar.

Beim verlängerten Erwärmen des Ätherrückstandes auf dem Wasserbade scheidet sich Wasser ab; ohne dasselbe zu trennen, wird der Kolben mit freier Flamme erhitzt, bis ein eingetauchtes Thermometer nicht 200° anzeigt, wobei hauptsächlich Wasser übergeht. Bei der Destillation des Rückstandes (34·5 g) unter 15 mm Quecksilberdruck geht bis 204° ein Vorlauf von 6·4 g über, in welchem etwas Benzoesäure festgestellt wurde; von 204 bis 210° Destillierendes wird für sich aufgefangen (21·4 g). Das dickflüssige, hell zitronengelbe Destillat erstarrt nach einiger Zeit von selbst oder erst nach Einführen eines Krystalsplitters; $Kp_{15} = 204$ bis 205° (korr.).

In der wässerigen Lösung bleibt praktisch nichts über; bei unvollständiger Erschöpfung mit Äther scheidet sich beim Erwärmen ein Öl ab, welches bei der Destillation ebenfalls Benzalvalerolacton liefert.

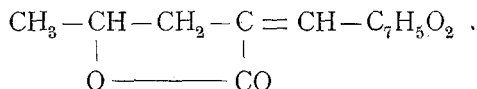
Das rohe Benzalvalerolacton ($Kp_{15} = 204$ bis 210°) enthält ölige Beimengungen, schmilzt bei 49 bis 55°, ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus viel Ligroin gereinigt. Es krystallisiert in 2 bis 3 cm langen, sehr feinen Prismen, sieht wie Glaswolle aus und bildet leicht übersättigte Lösungen. Wenn rein, läßt es sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren (kurze Prismen); im Wasser ist es kaum löslich. Beim Erwärmen erweicht es bei 58° und schmilzt von 61·5 bis 62°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0·2340 g Substanz: 0·6552 g CO_2 und 0·1309 g H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$	Gefunden
C	76·55	76·36
H	6·44	6·27
O	17·01	—
	<hr/> 100·00	

Piperonylvalerolacton



Die Kondensation wird durch die Einwirkung von aus 1·15 g metallischen Natriums dargestellten alkoholfreien Natriumalkoholat auf die ätherische Lösung von 5 g Valerolacton und 7·5 g Piperonal ($\frac{1}{20}$ Mol) herbeigeführt. Nach Aufarbeiten des Reaktionsproduktes scheidet sich ein dickes Öl ab, das von gelben Krystallen durchschossen ist; dieselben sind fast ganz rein und schmelzen nach Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 122·5 bis 123·5° (korr.).

Die Ausbeute ist gering, da das Hauptprodukt der Reaktion schmierige Substanzen ausmachen.

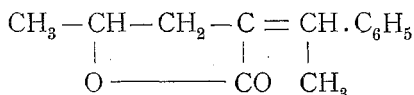
Das Piperonylvalerolacton stellt kleine zitronengelbe Rhomboeder dar; es löst sich im heißen Wasser sehr wenig und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Es ist löslich in Ligroin, weniger in Petroläther oder Äther, leicht in heißem Alkohol oder Benzol.

Die Analyse des zweimal umkrystallisierten Produktes ergab folgende Werte:

0·2105 g Substanz: 0·5173 g CO_2 und 0·0961 g H_2O .

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4$	Gefunden
C	67·21	67·02
H	5·22	5·12
O	27·57	—
	<hr/> 100·00	

Acetophenonvalerolacton



Die Kondensation von je ein Mol Acetophenon und Valerolacton durch ein Mol alkoholfreien Natriumalkoholats verläuft unvollständig, so daß etwa die Hälfte der angewandten Komponenten unverändert zurückgewonnen wird. Die Hauptmenge des Kondensationsproduktes siedet unter gewöhnlichem Druck von 325 bis 328° (korr.). Gute Ausbeuten werden erhalten, wenn die Menge des Natriumalkoholats verdoppelt wird.

Aus 4·6 g metallischem Natrium ($2\frac{1}{10}$ Mol) dargestelltes, in Äther suspendiertes alkoholfreies Alkoholat wird mit der ätherischen Lösung von 10·0 g Valerolacton und 12·0 g Acetophenon ($\frac{1}{10}$ Mol) portionsweise versetzt, die Mischung drei Stunden auf 40 bis 45° gehalten, das Reaktionsprodukt wie üblich verarbeitet und der bis 200° eingedampfte ätherische Rückstand (21·6 g) der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bis 190° destillieren 3·3 g, dann folgt die Hauptfraktion (14·6 g) bis 200°, welche bei erneuerter Destillation unter 13 mm ohne nennenswerten Vorlauf von 196 bis 198° (die Hauptmenge bei 197°) übergeht.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0·2013 g Substanz: 0·5691 g CO₂ und 0·1220 g H₂O.

0·2490 g Substanz: 0·7031 g CO₂ und 0·1541 g H₂O.

0·2034 g Substanz: 0·5743 g CO₂ und 0·1251 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1.	2.	3.
C	77·17	77·11	77·01	77·06
H	7·00	6·79	6·94	6·90
O	15·83	—	—	—
	100·00			

Als die beiden ersten Analysen schon ausgeführt waren, erstarrte plötzlich das Acetophenonvalerolacton. Die kristallinische Masse, die ölige Beimengungen enthält, löst sich in den

üblichen organischen Lösungsmitteln, ohne daraus zu kristallisieren. Sie kann gereinigt werden, wenn man ihre kalte alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, durch einige Tropfen Alkohol das ausgeschiedene Öl zum Verschwinden bringt und sich selbst überläßt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das Acetophenonvalerolacton in großen Prismen aus, welche nochmals auf die beschriebene Weise gereinigt werden. In diesem Zustande wird es aus heißem 96% Alkohol mit geringen Verlusten umkristallisiert. Beim Erwärmen erweicht es bei 54°, schmilzt unscharf zwischen 55 und 57° und in seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich nicht von dem flüssigen Präparat (Analyse 3).

Das Valerolacton und das Heptanal kondensieren unter der Einwirkung von Natriumalkoholat zu einer öligen, in der Kälte nicht erstarrenden Substanz, die unter 13 mm zwischen 179 bis 184° siedet und folgende empirische Zusammensetzung besitzt:

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$2 \text{ C}_5\text{H}_8\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_5$ $2 \text{ C}_7\text{H}_{14}\text{O}$
C	70·07	70·85	70·90	70·18
H	10·14	10·48	10·38	10·33
O	—	—	—	19·49
				100·00

Die Ausbeuten betragen bei dieser Reaktion kaum 40%, da sich das Heptanal größtenteils zu komplizierten Körpern kondensiert, welche oberhalb 300° siedend sich zum Teil depolymerisieren.

Als ich aus dem obigen Kondensationsprodukt eine *m*-Nitrobenzoylverbindung in Pyridinlösung darzustellen versuchte, erhielt ich einen Körper, der die empirische Zusammensetzung des Anhydrids der *m*-Nitrobenzoesäure besitzt, sich aber von der letzteren durch den Schmelzpunkt ganz erheblich unterscheidet.¹ In quantitativer Ausbeute entsteht ein identisches

¹ Es wird 47° angegeben, vergl. Berl. Ber., 34, 184.

Produkt nach der allgemeinen Bildungsweise der Säureanhydride durch die Einwirkung von Pyridin auf *m*-Nitrobenzoylchlorid und Behandlung des gebildeten Additionsproduktes mit Wasser. Das Anhydrid der *m*-Nitrobenzoesäure wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol rein; beim Erhitzen tritt bei 160° Änderung ein und es schmilzt bei $164\cdot5$ bis $165\cdot5^{\circ}$ (korr.). Die identische Verbindung entsteht auch durch die Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf das entsprechende Natriumsalz; nur in diesem Falle ist es vorteilhaft vor dem Umkrystallisieren aus dem Benzol die beigemengte *m*-Nitrobenzoesäure durch Äther, worin das Anhydrid wenig löslich ist, zu entfernen.

Die Analyse vakuumtrockener Substanz ergab folgende Werte:

0·1914 g Substanz: 0·3739 g CO₂ und 0·0465 g H₂O.

0·2332 g Substanz: 18·3 cm³ N, $p = 738$, $t = 18\cdot0^{\circ}$.

	Berechnet für <u>C₁₄H₈O₇N₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	53·17	53·28
H	2·53	2·69
N	8·86	8·94
O	<u>35·44</u>	—
	100·00	
