

174. E. A. Kehrer und P. Igler: Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung einbasischer 4.7-Diketonsäuren,
 $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule in Stuttgart.]¹⁾.

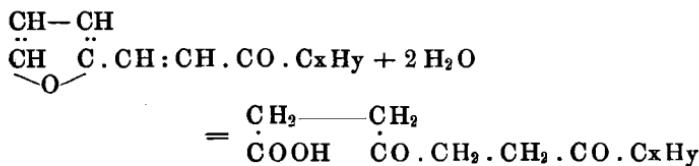
(Eingegangen am 13. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Zur Darstellung von 1.4-Diketonen stehen dem Chemiker verschiedene Methoden zur Verfügung, dagegen fehlt, wie wir glauben, ein einfaches Verfahren zur Gewinnung einbasischer γ -Diketonsäuren mit endständiger Carboxylgruppe. Die zwischen den γ -Diketonen und den cyklischen Atomcomplexen des Furans, Pyrrols und Thiophens bestehenden, nahen, genetischen Beziehungen machen es wünschenswerth, diese Lücke auszufüllen.

In Gemeinschaft mit E. Hofacker²⁾ hat der Eine von uns früher festgestellt, dass einbasierte, den Furankern enthaltende γ -Ketonsäuren in zweibasische 4.7-Diketonsäuren übergehen, wenn man den Furankern nach dem von W. Marckwald³⁾ aufgefundenen Verfahren öffnet.

Der oben erwähnte Zweck — eine einfache Synthese einbasischer 1.4- oder 4.7-Diketonsäuren — liess es darnach geboten erscheinen, als Ausgangsmaterial die Condensationsproducte gewisser Ketone mit Furfurol zu wählen.

Nach dem Schema⁴⁾:



müssen diese ungesättigten cyklischen Verbindungen in die entsprechenden γ -Diketonsäuren übergehen, und sich aus letzteren neue Furan-, Thiophen- und Pyrrol-Derivate gewinnen lassen. γ -Diketone werden 4.7.10-Triketonsäuren liefern, wie denn die Reaction einer vielseitigen Anwendung fähig ist.

¹⁾ Vorgetragen vor der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte, Abtheilung Chemie, am 21. September 1898, zu Düsseldorf.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 165. ³⁾ Diese Berichte 20, 2811; 21, 1398.

⁴⁾ Ueber die Constitution 5-gliedriger Ringsysteme, vergl. auch diese Berichte 24, 1847, 1758, 2122; Ann. d. Chem. 273, 373. An dieser Stelle sei nur auf die relative Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher die Sprengung des Furankerns erfolgt.

Vorläufig haben wir die Synthese zweier Säuren, der Octan-4.7-dionsäure oder Acetonyllävulinsäure, $C_8H_{12}O_4$, und der Phen-heptan-4.7-dionsäure oder Phenacyllävulinsäure, $C_{15}H_{14}O_4$, ausgeführt.

I. Säure $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$.

Als Ausgangsmaterial diente der unter verminderter Druck (22—24 mm) bei 122—140° übergegangene Antheil des nach Claisen und Ponder¹⁾ bereiteten Furalacetons, $C_4H_8O \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$; auf frühere Erfahrungen gestützt, arbeiteten wir auf directe Gewinnung der freien Säure — nicht des Esters — hin.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir 10 g des Ketons mit 20 g 95-prozentigem Alkohol und 10 g concentrirter reiner Salzsäure 2 Std. am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und verfuhren im Uebrigen nach den von Kehrer und Hofacker²⁾ zur Darstellung der 4.7-De-kandiondisäure gemachten Angaben. Im vorliegenden Falle erwies es sich als zweckmässig, die aus der sehr stark concentrirten, wässrigen Lösung beim Stehen über Schwefelsäure ausgeschiedenen grossen Tafeln von einer anhaftenden, ölichen, am Licht nachdunkelnden, die Haut intensiv braunroth färbenden Substanz durch sorgfältiges Abpressen zu befreien und das dann nur noch schwach gefärbte Product zweimal aus siedendem Aether umzukrystallisiren.

Die neue Säure bildet farblose, glänzende, stark lichtbrechende, sechseitige Blättchen vom Schmp. 75 — 76°, schmeckt stark sauer, kühlend, mit schwach bitterem Nachgeschmack.

$C_8H_{12}O_4$.	Ber. C 55.79,	H 7.02.
	Gef. » 55.84, 55.83,	» 7.14, 6.96.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, Chloroform, Aceton, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Aether und Benzol, leichter in der Wärme, kaum in kaltem und heissem Ligroin.

Mit Jod-Jodkalium-Lösung und Alkali giebt sie reichlich Jodoform, reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Bildung eines schönen Silber-spiegels.

Von alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch oxydirt. Ihre wässrige Lösung ist ganz farblos, die der Alkalialze deutlich gelb.

Concentrirta Schwefelsäure färbt ein Krystallchen der Säure schön rothgelb und löst es dann zu einer gelben Flüssigkeit, die in dünner Schicht einen grünlichen Stich zeigt; an der Luft oder durch wenig Wasser wird die Lösung zart himbeerroth und nach Zusatz von etwas concentrirter Kalilauge violet. Diese Reaction erinnert an die mancher Alkaloide.

¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 167.

Mit 0.5-procentiger Nitroprussidnatrium-Lösung¹⁾ nimmt die wässrige Lösung der Säure auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine schön rothe, ziemlich beständige Farbe an, die beim Ansäuern mit Essigsäure langsam, durch verdünnte Schwefelsäure rascher, in Hellgelb übergeht.

Da die Constitution der Säure wegen Mangel an Material auf andere Weise vorerst nicht festgestellt werden konnte, bedienten wir uns zu diesem Zwecke der Knorr'schen Reaction²⁾: Ueberführung von 1.4- oder γ -Diketonen in Körper der Pyrrolreihe, welche durch die Fichtenspahnreaction leicht erkannt werden. Im vorliegenden Falle genügte es, eine ganz geringe Menge der neuen Säure mit etwas concentrirtem (zerflossenem) Ammoniumacetat bis zu eintretender Gelbfärbung — wenige Secunden — zu kochen, einen Fichtenspahn in die Lösung zu tauchen und dann mit concentrirter Salzsäure zu befeuchten. Die bekannte Färbung trat sofort ein. Von Salzen haben wir bis jetzt nur das gut krystallisirende Calciumsalz dargestellt.

II. Säure $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$.
Phenheptan-4.7-dion-(Phenacyllävulin-)säure.

Um die Brauchbarkeit der Reaction auch für die aromatische Reihe darzuthun, und in der Erwartung, dass die betreffenden Körper leichter krystallisiren und zu reinigen sein würden, haben wir auch das zuerst von v. Kostanecki und L. Podrajansky³⁾ dargestellte Furfuralacetophenou, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, welches wir nach der Methode von Claisen und Ponder⁴⁾ bereiteten, in der oben beschriebenen Weise, aber unter Anwendung von etwas mehr Alkohol, der Aufschliessung unterworfen. Zur Verarbeitung gelangte der bei 195—197° (Druck 22 mm) übergegangene Antheil.

Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein aromatisch riechendes Oel, der Hauptmenge nach wohl aus dem Ester der neuen Säure bestehend. Durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure (1:3) am Rückflusskühler und mehrmaliges Umkrystallisiren der aus der decantirten siedenden Lösung⁵⁾ ausgerührten Krystalle aus siedendem Wasser erhielten wir fast farblose Nadeln⁶⁾, Spiesse oder Prismen

¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 372.

²⁾ Diese Berichte 19, 46.

³⁾ Diese Berichte 29, 2248.

⁴⁾ Statt die Mischung 24 Stunden stehen zu lassen, kann man dieselbe 5 Minuten auf 56—60° erhitzen und dann sofort wieder abkühlen. Vergl. diese Berichte 28, 918.

⁵⁾ Die Mutterlauge benutzt man von Neuem zum Auskochen, so lange noch Säure in Lösung geht und bis das Harz (in der Kälte) ganz spröde wird.

⁶⁾ Bei langsamem Erkalten verdünnter Lösungen sind die Nadeln zuweilen mehrere Centimeter lang; concentrirte heisse Lösungen trüben sich beim Erkalten rasch milchig.

mit ganz schwach grünlichem Stich. Der Dampf der vom Harz abgegossenen Lösung riecht sehr lieblich, an Lindenblüthen erinnernd, die heissen Lösungen der reinen Säure sind geruchlos.

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.64, H 6.03.
Gef. » 66.32, 66.33, » 6.07, 6.05.

Die Säure schmilzt bei 115—116°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich und verhält sich gegen organische Lösungsmittel ähnlich der ersten Säure, ebenso gegen Silber- und Fehling'sche Lösung, Jod-, Jodkalium und Nitroprussidnatrium.

Sie schmeckt, wohl wegen ihrer geringen Löslichkeit, kaum sauer, deutlich bitter und verbrennt, wie die Säure $C_8H_{12}O_4$, mit stark leuchtender Flamme.

Concentrirt Schwebelsäure färbt die Krystalle rothbraun und löst sie zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, die durch Wasser schwach grünlich wird und einen festen, noch nicht näher untersuchten Körper abscheidet.

Kaliumpermanganat oxydirt in warmer alkalischer Lösung sofort. (Unterschied von Benzoësäure, mit der die neue Säure in unreinem Zustande verwechselt werden kann).

Auch bei dieser mussten wir wegen Mangel an Material zum Nachweis der Constitution die Knorr'sche Reaction zu Hilfe nehmen, der Fichtenspahn färbte sich in diesem Falle nicht roth, sondern violet.

Die durch Kochen der Säure mit Ammoniumacetat und Eisessig erhaltene klare Lösung hat im durchfallenden Licht eine schön weinrothe Farbe, im auffallenden fluorescirt sie prächtig und intensiv blau-violet.

Aus der mit etwas Wasser verdünnten Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen braunefärbte kleine Krystalle ab, die im durchfallenden Licht dieselbe Farbe, im auffallenden die oben erwähnte blaue Fluorescenz besaßen.

Nach ganz ähnlichen Beobachtungen, welche S. Kapff¹⁾ bei der Ueberführung des Phenacylbenzoylessigesters in α - α' -Diphenylpyrrol- β -carbonsäureester (mittels Ammonacetat und Eisessig) gemacht hat, besteht unser brauner Körper wohl aus einem entsprechenden Pyrrol-derivat. Hierauf bezügliche und andere Versuche zum Zweck der, wie es scheint, mit Schwierigkeit verbundenen Rückverwandlung der neuen Säuren in Furanderivate sind in Angriff genommen.

Die Ausbeute an Diketonsäure betrug aus 10 g Furfuralaceton ca. 2.5 g, aus 10 g Furfuralacetophenon ca. 3 g reiner Säure.

¹⁾ Ueber das Diphenacyl und seine Derivate, Inaugural-Dissertation (Erlangen) S. 35; vergl. auch diese Berichte 21, 1485, 3053 (S. Kapff und C. Paal).

Die beiden neuen Säuren liessen sich, wie L. Knorr¹⁾ dies in Bezug auf die eine schon früher hervorgehoben hat, wohl auch durch Einwirkung eines δ -Monobromlävulinsäureesters auf die Natriumderivate des Acet- und Benzoyl-Essigesters und darauf folgende Abspaltung der einen CO_2 -Gruppe darstellen, wenn ein derartiger Ester zur Verfügung stände.

175. N. Lepeschkin: Ueber die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in concentrirten wässrigen Lösungen.

(Eingeg. am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Die zahlreichen Versuche, welche über das Drehungsvermögen der gewöhnlichen sogen. Rechtsweinsäure angestellt worden sind, haben bekanntlich gezeigt, dass die specifische Rotation dieser Substanz sich vermindert:

1. mit zunehmender Concentration der wässrigen Lösungen,
 2. mit abnehmender Temperatur,
- und dass ferner der Betrag der auftretenden Änderungen mit kleiner werdender Wellenlänge der Lichtstrahlen zunimmt.

Wie weiter bekannt, treten bei Lösungen, welche mehr als 20 pCt. Weinsäure enthalten, Anomalien in der Rotationsdispersion auf, indem die Drehung mit abnehmender Wellenlänge der Strahlen nicht stetig wächst, sondern für eine gewisse Farbe ein Maximum zeigt, dessen Lage von der Concentration und Temperatur der Lösungen abhängt. Diese zuerst von Biot beobachtete Erscheinung wurde 1858 genauer verfolgt von Arndtsen²⁾, welcher fand, dass bei constant gehaltener Temperatur (24°), das Maximum sich vom violetten Ende des Spectrums nach dem rothen verschiebt, wenn die Concentration allmählich vergrössert wird (von 20 pCt. Weinsäure auf 60 pCt.). Dieses Verhalten hat neuerdings G. V. Wendell³⁾ bestätigt, und ferner ergaben andere, von diesem Beobachter angestellte Versuchsreihen, dass bei constant gehaltener Concentration (angewandt 18.66 und 41.18 pCt. Weinsäure) mit steigender Temperatur (0° bis 50°) das Maximum der Drehung vom rothen Ende des Spectrums nach dem violetten wandert.

¹⁾ Diese Berichte 19, 46.

²⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 403. — Landolt, Optisches Drehungsvermögen. II. Aufl. S. 136.

³⁾ Wendell, Wiedemann's Ann. d. Phys. und Chem. 66, 1149, (1898).