

227. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Entstehung eines Oxolactons bei der Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Nachdem ich in Gemeinschaft mit N. Knight¹⁾ gefunden hatte, dass sich die Phenylbrenztraubensäure so leicht mit Benzaldehyd zu einem Oxolacton vereinigt, war es für mich von grossem Interesse, nachzusehen, ob bei der Condensation desselben Aldehyds mit der gewöhnlichen Brenztraubensäure es nicht auch gelingen würde, ein Oxolacton zu erhalten.

Die Brenztraubensäure wurde zuerst von Claisen und Claparède²⁾ der Condensation mit Benzaldehyd unterworfen. Sie erhielten unter den von ihnen angewandten Reactionsbedingungen der Hauptsache nach die schon früher von Claisen und Antweiler³⁾ aus dem Cinnamylcyanid bereitete Cinnamylameisensäure und daneben einen gelblichen, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Niederschlag.

Zunächst arbeitete ich genau nach der von Claisen und Claparède gegebenen Vorschrift und beobachtete neben der Cinnamylameisensäure zwei andere, schön krystallisirende Körper. Der eine derselben, welcher später beschrieben werden soll, lässt sich aus dem gelatinösen Niederschlag gewinnen, der andere, welcher unter den Reactionsbedingungen von Claisen und Claparède nur in sehr geringer Menge auftritt, stellt prachtvolle, intensiv gelb gefärbte Krystalle vor und wird unter veränderten Reactionsbedingungen leicht in grösserer Menge erhalten.

Es lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper seine Entstehung einem anderen Mischungsverhältniss von Benzaldehyd und Brenztraubensäure verdanke. Die Untersuchung ergab, dass man denselben in grösster Menge erhält, wenn man in eine Mischung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure unter guter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung einleitet und darauf das Reactionsgemisch 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Länger stehen zu lassen, hat keinen Zweck, da dadurch die Ausbeute nicht vermehrt wird.

Das auf diese Weise erhaltene Reactionsgemisch stellt einen dunkelbraunen, zähen Syrup vor. Zur weiteren Verarbeitung wurde derselbe in einem Schüttelcylinder mit kaltem Wasser heftig durchgeschüttelt, um so das Reactionsproduct von der überschüssigen Salzsäure zu befreien. Da jedoch nach dem Schütteln keine glatte Trennung der Schichten zu erreichen war, sollte dieselbe durch Zusatz

¹⁾ Diese Berichte 27, 2222.

²⁾ Diese Berichte 14, 2472.

³⁾ Diese Berichte 18, 2123.

von Aether bewirkt werden. Durch den Aether wurde ein Theil des Oels aufgenommen, während sich gleichzeitig ein dicker krystallinischer Niederschlag abschied. So gut wie möglich wurde die wässrige Lösung mit einer Pipette entfernt und der Niederschlag von der dunkel gefärbten, ätherischen Lösung durch Absaugen getrennt. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag stellt ein fein krystallinisches, hellgelb bis orangegelb gefärbtes Pulver vor. Die Menge desselben kommt annähernd gleich der Menge der angewandten Brenztraubensäure. Die in Aether löslichen Producte wurden bisher noch nicht untersucht.

Zur weiteren Reinigung wird der gelbe Niederschlag am besten aus Eisessig oder Chloroform umkristallisiert und so in schönen, messbaren Krystallen erhalten, die bei 167° schmelzen und in ihrer Farbe der Vulpinsäure sehr ähnlich sind. Ausser in den genannten Lösungsmitteln löst sich der Körper in Benzol und Alkohol, ist dagegen so gut wie unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

Ueber die Krystallmessung theilt mir Hr. Privatdocent Dr. Bruhns Folgendes freundlichst mit.

Gelbe Krystalle.

Krystallsystem: monoklin.

$$a:b:c = 0.6341 : 1 : 0.5540. \quad \beta = 78^{\circ} 24'.$$

Auftretende Formen:

$$\infty P \infty (100), \infty P (110), + P (1\bar{1}\bar{1}).$$

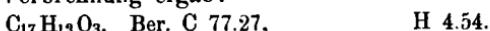
Die Krystalle sind meist tafelförmig nach $\infty P \infty$. Ganz schmal und selten tritt eine nicht näher bestimmbar negative Pyramide auf. Sämtliche Flächen sind etwas gestreift oder gerundet, die Reflexe sind in Folge davon im Allgemeinen nicht sehr scharf.

Die Messung ergab:

	Gemessen	Berechnet
110 : 110	*63° 42'	—
111 : 111	*49° 8'	—
100 : 111	*59° 1'	—
110 : 111	48° 44'	48° 55'
110 : 111	77° 12'	77° 25'

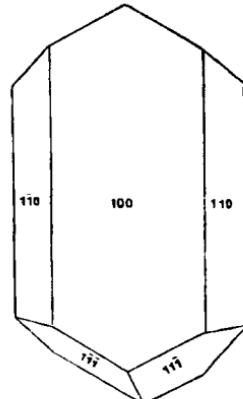
Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene, auf $\infty P \infty$ tritt eine optische Axe schief nach oben aus. Der Pleochroismus ist sehr schwach.

Die Verbrennung ergab:



Gef. $\gg 77.37, 77.67, 77.66, \gg 4.79, 4.35, 5.1.$

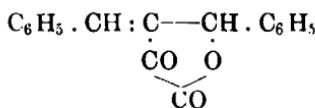
Für einen Körper der Formel $C_{17}H_{12}O_3$ ergiebt sich folgende einfache Bildungsgleichung:



Die Abspaltung des einen Wassermoleküls muss auf einen Condensationsprozess zurückgeführt werden, und zwar unter Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung. Dieser Voraussetzung entsprechend, vermag die Verbindung in Chloroformlösung Brom zu addiren. Dabei bildet sich vorzugsweise ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct vom Schmp. 135°; daneben entsteht noch ein anderer, in kleinen Würzchen krystallisender, ebenfalls farbloser Körper vom Zersetzungspunkt 209°. Die Addition findet jedoch nicht quantitativ statt, sondern es bleibt stets ein Theil des gelben Körpers unangegriffen, der sich leicht durch seine Uulöslichkeit in kaltem Aether trennen lässt. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom entsteht unter Bromwasserstoffbildung ein bromreicherer, farbloser Körper.

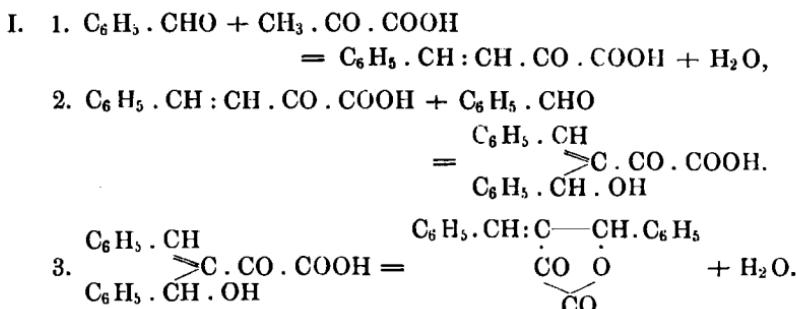
Auf Grund hiervon kann man annehmen, dass der Körper die Atomverkettung $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CO$. enthält. So wie das Benzal-aceton und noch mehr das Dibenzalaceton zeigt auch dieser Körper eine ausgesprochene gelbe Farbe. Er reagirt neutral, mithin kann er keine freie Carboxylgruppe enthalten. Mit Natronhydrat oder Baryt-hydrat in der Kälte wird er in farblose bis schwach gelbliche, neutral reagirende Salze übergeführt, aus denen Salzsäure den ursprünglichen Körper wieder abscheidet. Dies Verhalten lässt sich ungezwungen nur durch das Vorhandensein eines Lactonringes erklären.

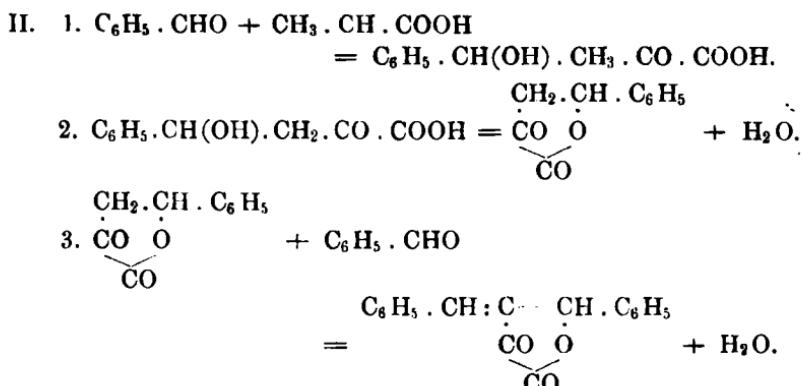
Diese Beobachtungen, im Zusammenhang mit der Entstehung des Körpers aus 2 Molekülen Benzaldehyd und 1 Molekül Breuztraubensäure, führen auf die Constitution:



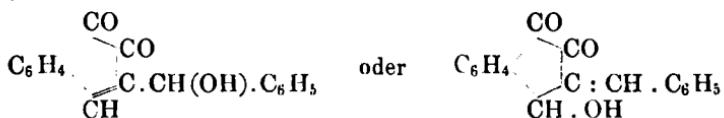
Der gelbe Körper ist also als ein α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolacton anzusprechen.

Der Process seiner Bildung lässt sich in zweierlei Weise auffassen:



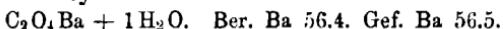


Zwischen den beiden Möglichkeiten des Reactionsverlaufes müssen weitere Versuche entscheiden. Auch die sonst beobachteten Reactionen des gelben Körpers werden befriedigend durch die aufgestellte Formel erklärt. So die leicht erfolgende Abspaltung von Beuzaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge, die ja auch bei dem Benzalaceton und der Cinnamylameisensäure beobachtet worden ist. Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird gleichfalls in erster Linie Benzaldehyd gebildet, der dann bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in Benzoësäure übergeht. Andere aromatische Säuren konnten nicht beobachtet werden, sodass dadurch die Formeln:



auf Grund deren man bei der Oxydation Phtalsäure erwarten sollte, ausser Betracht kommen.

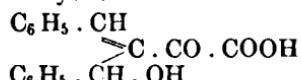
Ferner wurde der Körper in alkalischer Lösung der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, in der Hoffnung, als Rest der Brenztraubensäure Mesoxalsäure nachweisen zu können. Das erhaltene schwer lösliche Baryumsalz erwies sich als oxalsaurer Baryum.



Wahrscheinlich widersteht Mesoxalsäure der Oxydation in alkalischer Lösung nicht.

Salze der α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Hydroxy- γ -Phenylbuttersäure.

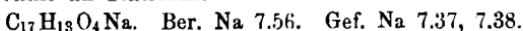
1. Natriumsalz. Um zu dem Natriumsalz der dem Lacton zu Grunde liegenden Hydroxysäure der Formel:



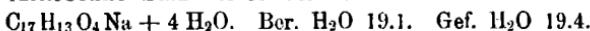
zu gelangen, verfährt man am besten in der folgenden Weise:

Man pulvrisirt das gelbe Lacton (1 Mol.-Gew.) möglichst fein in einem Mörser und giebt dazu eine concentrirte Lösung von wenig mehr, als einem Mol.-Gew. Natronhydrat in Wasser. Zuerst löst sich Alles mit gelber Farbe auf und nach kurzer Zeit beginnt, oft ganz plötzlich, die Ausscheidung eines fast farblosen Krystallbreies, der mit der Pumpe scharf abgesaugt wird. Aus der Mutterlauge gewinnt man das Lacton zurück durch Zusatz von Salzsäure. Es entsteht zuerst eine milchige Trübung, die alsbald einer gelben, festen Ausscheidung Platz macht.

Der abgesaugte Kuchen wird nach dem Trocknen auf einem Thonteller aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert und so in schönen, flachen, fast farblosen Nadelchen erhalten. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bereits im Vacuum theilweise weggeht, sich aber bei 100° ohne Zersetzung des Rückstandes verjagen lässt. Die bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz zeigte folgenden Gehalt an Natrium:



Das lufttrockne Salz verlor bei 100°:



Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum enthält das Salz noch Mol. Wasser, wie die folgenden Natriumbestimmungen zeigen:



Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist nur wenig gelb gefärbt und reagirt neutral. Ferner ist dasselbe gut löslich in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung nur sehr langsam durch Aether zur Ausscheidung gebracht.

Baryumsalz. Man kann das Baryumsalz in analoger Weise wie das Natriumsalz erhalten durch Aufspaltung des Lactons mit Barytwasser in der Kälte. Das so gewonnene Salz zeigt aber leicht durch beigemengten kohlensauren Baryt zu hohen Baryumgehalt:



Viel einfacher gelangt man zu demselben Salz, indem man zu einer concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes eine Lösung von Chlorbaryum setzt. Auf diese Weise fällt das Salz als ein weißer, nicht krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz den folgenden Baryumgehalt zeigt:



Silbersalz. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Natriumsalzes entsteht zuerst eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Silbersalz in gelatinösem Zustand aus; wenn man dann etwa 12 Stunden stehen lässt, ist an Stelle der gelatinösen Ausscheidung ein weißer, körniger Niederschlag ge-

treten. Derselbe wird abfiltrirt und mit Wasser, worin er nicht gauz unlöslich ist, ausgewaschen und am besten im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei leicht oberflächlich Färbung auftritt.

Die Silberbestimmungen ergaben:

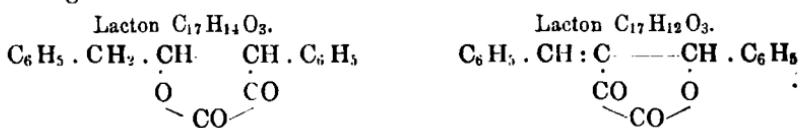
$C_{17}H_{13}O_4Ag$. Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.72, 27.54, 27.77. .

Aus allen Salzen lässt sich das gelbe Lacton zurückgewinnen.

Nach der Untersuchung der Salze lässt sich an der Lactonnatur des Körpers nicht mehr zweifeln.

Während die früher beschriebenen, aus der Phenylbrenztraubensäure und dem Oxalessigester entstehenden Oxolactone Metallverbindungen gaben nach Art des Acetessigesters, ohne Aufspaltung des Lactonringes¹⁾, findet bei dem vorliegenden Oxolacton eine Aufspaltung des Lactonringes statt unter Bildung der Salze der dem Lacton zu Grunde liegenden Hydroxysäure. Entsprechend diesem Unterschied gelingt es z. B. bei dem oben beschriebenen Natriumsalz nicht, das Natrium mit Benzoylchlorid gegen Benzoyl auszutauschen, es wird vielmehr bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das gelbe Lacton zurückgebildet.

Diese Unterschiede werden durch die verschiedene Constitution bedingt:



Das erstere Lacton $C_{17}H_{14}O_3$, welches aus der Phenylbrenztraubensäure entsteht, enthält eine zwischen C_6H_5 und CO stehende CH-Gruppe, die ihren Wasserstoff durch Metalle austauschen lässt, während das Lacton $C_{17}H_{12}O_3$ eine analoge CH-Gruppe nicht mehr enthält.

Was die Bildung des Lactons $C_{17}H_{12}O_3$ durch Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure anlangt, so ist darauf hinzuweisen, dass hier wohl der erste Fall einer Condensation vorliegt, bei der 2 aromatische Aldehydmoleküle mit ein und derselben Methylgruppe in Reaction treten. Es soll versucht werden, ob unter geeigneten Bedingungen auch andere Methylgruppen, wie z. B. die der Essigsäure, analog reagiren können.

Ich habe das vorliegende Oxolacton auch der Reduction unterworfen und bin dabei zu einer farblosen Oxsäure gelangt, über die ich bald berichten werde.

Strassburg i. Els., Mai 1899.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2146.