

Das specifische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt: $[\alpha]_D^{24} = -77.94^\circ$.

$$(\alpha = -1.247^\circ, l = 2, c = 0.8.)$$

Das von mir erhaltene Dimethylmethylal ist ein schwach riechender, indifferenter Körper, der durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist und daher erst bei höherer Temperatur durch concentrirte Mineralsäuren angegriffen wird.

Mr. Prof. R. Kober in Rostock hatte auf meine Bitte hin die Freundlichkeit, die Substanz einer pharmakologischen Prüfung zu unterziehen: sie erwies sich insofern als ungiftig, als ein Mittelbund von etwa 10 kg, an den Dosen von 1 g und mehr auf einmal verfüttert wurden, gesund blieb. Der Harn nahm keine auffallenden Eigenschaften an; bei Verfütterung von Menthol in gleichen Dosen würde der Harn reichlich Mentholglykuronsäure enthalten haben. Das Dimethylmethylal hatte also offenbar den Organismus unverändert passirt.

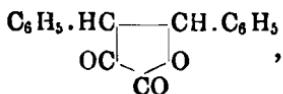
Hrn. Leo Kerkovius, der mich bei einigen Versuchen eifrig unterstützt hat, danke ich hiermit verbindlichst.

132. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Vor Jahren haben Claisen und Claparède¹⁾ Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch gasförmige Salzsäure condensirt, um so zu der bereits früher auf anderem Wege von Claisen und Antweiler²⁾ synthetisch dargestellten Cinnamylameisensäure zu gelangen. Neben der Cinnamylameisensäure beobachteten die genannten Forscher bei der Behandlung des Reactionsproduktes mit Soda einen gelben, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Körper, der jedoch einer näheren Untersuchung nicht unterworfen wurde.

Bei der Condensation der phenylierten Brenztraubensäure hatte ich in Gemeinschaft mit Knight³⁾ keine ungesättigte Säure erhalten, vielmehr ein Oxolacton der Formel:



dessen weitere Untersuchung in Gemeinschaft mit Lux⁴⁾ ausgeführt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2472 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 13, 2123 [1880].

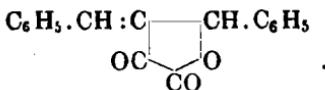
³⁾ Diese Berichte 27, 2222 [1894]. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 2218 [1898].

Die Brenztraubensäure und die Phenylbrenztraubensäure unterscheiden sich danach hinsichtlich ihres Condensationsvermögens mit Benzaldehyd wesentlich von einander.

Die Beobachtung des gelatinösen Körpers durch Claisen und Claparède zeigt, dass die Condensation der Brenztraubensäure nicht einheitlich verläuft, und es war nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper zu den Oxolactonen gehörte.

Bei der ersten Wiederholung der Condensation von Brenztraubensäure und Benzaldehyd beobachtete ich, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ausser der ölichen Cinnamylameisensäure und dem gelatinösen Product in geringer Menge einen prachtvollen gelben Körper. Derselbe wurde in reichlicher Menge erhalten bei der Condensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure.

Die Untersuchung hat ergeben, dass der Körper ein α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolacton vorstellt:



Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure entstehen daraus zunächst zwei offenbar stereoisomere Oxolactone der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ und bei weiterer Reduction eine Oxysäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Diese letzteren Verbindungen sollen an anderem Orte beschrieben werden, heute möchte ich nur auf den gelatinösen Körper eingehen.

Nach der Vorschrift von Claisen und Claparède wird die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch Einleiten von Salzsäuregas bewerkstelligt. Das Reactionsproduct wird nach den genannten Autoren nach mehrtätigem Stehen in der folgenden Weise verarbeitet:

Man übergiesst das dickflüssige, bräunlich gefärbte Product mit Eiswasser und bringt die gebildete Säure mit Natriumcarbonat in Lösung. »Die anfangs ziemlich klare Lösung trübt sich nach längerem Stehen, indem sich ein gelblicher, gelatinöser, in Aether und Alkali-carbonaten unlöslicher Niederschlag abscheidet, von welchem abfiltrirt wird.«

Soweit die Angaben von Claisen und Claparède über diesen Körper. Auf Grund derselben hielt ich es für wahrscheinlich, dass der gelatinöse Körper ein Natriumsalz, sei es einer Säure, sei es eines Oxolactons, vorstellt. Ich suspendirte deshalb die gelatinöse Ausscheidung in Wasser und gab Salzsäure zu. Hierbei bemerkte man sofort eine Veränderung, indem die gelatinöse Masse verschwindet

¹⁾ Diese Berichte 32, 1450 [1899].

und dafür ein körniger oder auch flockiger Niederschlag sich abscheidet. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Trocknen in absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich schöne farblose Krystalle ab, die unter Umständen ein Gewicht von über 0.5 g erreichten und sich durch vollständig ausgebildete, glänzende Flächen auszeichneten. Sie verbrennen ohne Rückstand. Der Zersetzungspunkt wurde bei 202° gefunden. Daraus durfte man auf ein hohes Molekulargewicht des Körpers schliessen.

Da die Ausbeute an diesem Körper nach der Vorschrift von Claisen und Claparède nicht sehr gross ist, so wurde versucht, bei andern Mengenverhältnissen von Brenztraubensäure und Benzaldehyd mehr davon zu erhalten.

In genügender Menge wird der Körper erhalten bei der Condensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure, dem Mischungsverhältniss, welches als das beste bezeichnet wurde zu der Darstellung des α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolactons.

Die Trennung der beiden Körper wird in der folgenden Weise ausgeführt.

Das α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolacton ist, wie früher angegeben, in Aether so gut wie unlöslich und wird aus dem Reactionsgemisch durch Aether fast vollständig zur krystallinischen Abscheidung gebracht. Durch Absaugen des gelben Lactons erhält man eine ätherische Lösung von brauner Farbe, die früher nicht näher untersucht worden war.

Zur weiteren Verarbeitung wurde der Aether freiwillig verdunstet und sodann der syrupöse Rückstand mit sehr concentrirter Sodalösung oder auch mit fester Soda neutralisiert. Sehr bald scheidet sich ein sehr reichlicher Niederschlag ab, anfangs gelatinös, allmählich fest werdend. Ist die Sodalösung weniger concentrirt, so scheidet sich die Substanz zuerst in merkwürdigen Fäden ab. Der gebildete Niederschlag wird scharf abgesaugt und sodann, da er sehr stark von Benzaldehyd durchtränkt ist, auf Thontellern getrocknet. Nach dem Trocknen wird derselbe in Wasser suspendirt und mit Salzsäure zersetzt. Nach längerem Stehen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Nachdem ich auf diese Weise eine zur Untersuchung genügende Menge reiner Substanz erhalten hatte, wurden zur Aufklärung der Constitution die folgenden Versuche angestellt.

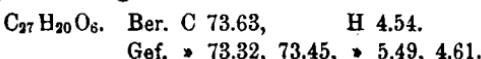
Beim Uebergießen der Substanz mit Natronlauge in der Kälte, werden die glänzenden Krystalle matt und durchscheinend, allmählich tritt Zerfall ein, und man erhält einen pulverigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, ohne dass eine vollständige Lösung der Substanz erfolgt.

Die Abspaltung von Benzaldehyd durch Natronlauge zeigt, dass derselbe bei der Bildung des Körpers beteiligt ist; dass andererseits auch die Brenztraubensäure in das Molekül eingetreten ist, ergiebt sich daraus, dass der Körper bei der Zersetzung im Reagensrohr Kohlenoxyd abspaltet.

Die Krystalle aus Alkohol enthalten Krystallalkohol, welcher bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rasch dagegen bei 100—110° unter Verwitterung und geringer Zersetzung weg geht.

Löst man die aus Alkohol erhaltenen Krystalle in Chloroform, worin sie ziemlich gut löslich sind, so erhält man nach dem Erkalten, eventuell auf Zusatz von Ligroin, schöne, farblose Nadelchen, welche kein Krystallisationsmittel enthalten. Setzt man das Ligroin zu rasch zu, so erhält man eine gelatinöse Abscheidung, welche erst allmählich krystallinisch wird.

Die so erhaltenen Krystalle zersetzen sich bei 208° und geben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

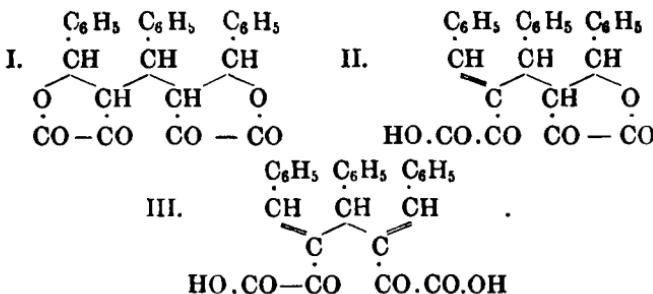


Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigten einen Alkoholgehalt von 12.6 pCt., während sich für $3\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6 + 4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 12.23 pCt. berechnet. Wie schon erwähnt, wurde beim Trocknen stets eine geringe Zersetzung der Substanz beobachtet, worauf wohl die grössere Gewichtsabnahme zurückzuführen ist.

Die Bildung eines Körpers der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6$ aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure setzt die folgende Gleichung voraus:



Als Constitutionsformeln kommen die folgenden in Betracht:



Unter diesen Formeln musste auf Grund weiterer Versuche eine Auswahl getroffen werden.

Der Körper zeigt ausgesprochene saure Reaction, wodurch Formel I wenig wahrscheinlich wird. Das bei der Darstellung mit Soda abgeschiedene Natriumsalz lässt sich aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche Krystallalkohol enthalten.

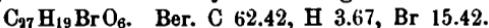


Die Natriumbestimmung ergab:

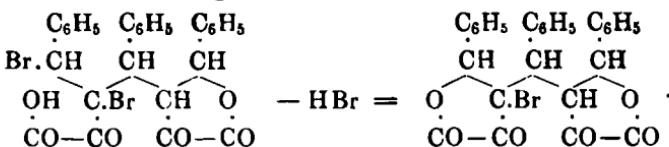


Die Zusammensetzung dieses Salzes entscheidet für die Formel II.

Entsprechend dieser Formel stand zu erwarten, dass die Substanz Brom addirt. Die Bromaddition findet in Chlorformlösung sehr leicht statt. Beim Verdunsten der Chloroformlösung spaltet sich aber reichlich Bromwasserstoff ab, und es gelang bisher nicht, das gebildete Dibromid zu erhalten. Bei der Krystallisation des Verdunstungsrückstandes aus Alkohol wurden lange, farblose Nadelchen erhalten, die sich bei $196-197^\circ$ unter Braufärbung zersetzen. Dieselben reagiren neutral und gaben bei der Analyse das folgende Resultat:



Die alkoholische Mutterlauge zeigte den Geruch nach Bromäthyl. Das primär gebildete Dibromid spaltet danach, theilweise schon beim Verdunsten der Chloroformlösung und weiter bei der Krystallisation aus Alkohol, Bromwasserstoff ab und geht dabei über in einen neutralen Körper, der als ein gebromtes Dilacton aufzufassen ist, entsprechend der Gleichung:

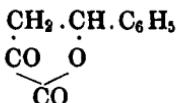


Auch nach dieser Reactionsweise ergibt sich für das ursprüngliche Condensationsproduct die Constitutionsformel II.

Der Zusammentritt von 3 Molekülen Benzaldehyd mit 2 Molekülen Brenztranbensäure ist analog dem Zusammentritt von 3 Molekülen Benzaldehyd mit 2 Molekülen Ammoniak zu dem Hydrobenzamid.

Sehr merkwürdig ist der Unterschied der Condensationsweise von Benzaldehyd und Brenztranbensäure bei Anwendung von Salzsäure einerseits resp. Baryhydrat andererseits. Bei letzterer Reactionsweise entsteht nach Doebele¹⁾ die Phenylisophtalsäure.

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. Vor Allem möchte ich die Cinnamylameisensäure der Reduction unterwerfen und ferner versuchen, dieselbe in das einfache Oxolacton der Formel



überzuführen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2377 [1890].