

Die sauren Anteile wurden in wenig Methanol gelöst und in viel siedendes Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung wurde von einer klebrigen Fällung dekantiert und mit Tierkohle behandelt. Nach einiger Zeit kristallisierten etwa 20 g einer Substanz aus, welche sich papierchromatographisch als ein Gemisch von Aromadendrin und Taxifolin erwies. (1. Mit Borsäure imprägniertes Papier. Entwickler: 3 Vol. Benzol, 1 Vol. borsäuregesättigtes Äthanol. 2. Nichtimprägniertes Papier. Entwickler: Hypophase von 8 Vol. Chloroform, 2 Vol. Äthanol und 1 Vol. Wasser.) Durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser konnten die Verbindungen kaum voneinander getrennt werden. Es wurde nur eine Anreicherung an dem schwerer löslichen Aromadendrin erreicht. Durch Filtration einer äther. Lösung durch Aluminiumoxyd konnte aber reines Aromadendrin gewonnen werden, weil Taxifolin viel stärker adsorbiert wird.

Aromadendrin: Schmp. und Misch-Schmp. 237–238.5°. $[\alpha]_D^{25}$: +27° (Aceton, $c = 1.01$), 47° (Aceton + Wasser 1:1, $c = 0.99$).

Aromadendrin-7.4'-dimethyläther (mit Diazomethan dargestellt): Schmp. und Misch-Schmp. 187.5–188.5°; $[\alpha]_D^{25}$: -12.5° (Chloroform, $c = 1.03$), 14.4° (Aceton, $c = 1.04$), 69.3° (Pyridin, $c = 0.96$).

Um reines Taxifolin zu isolieren, wurden 2 g des Flavanolgemisches in 50 ccm Äther gelöst und wiederholt mit einer gesättigten wäßr. Lösung von Borsäure geschüttelt. Durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung wurde jedesmal das p_H auf 5–6 eingestellt. Die wäßr. Extrakte wurden dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Das Roh-Taxifolin wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.4 g. Schmp. und Misch-Schmp. 238.5–240°; $[\alpha]_D^{25}$: 46° (Aceton-Wasser 1:1, $c = 0.93$).

Die Neutralfraktion wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 250 g eines nach Cedernholz riechenden Öles erhalten wurden. Dieses (144 g) wurde i. Vak. an einer Kolonne scharf fraktioniert. So wurden 85 g Widdren, Sdp.₁₀ 114°, 4 g einer höher siedenden Fraktion, Sdp.₁₀ 123°, und 35 g Cedrol gewonnen. Die Terpene sollen später genauer beschrieben werden. Die Cedrolfraktion wurde durch Umkristallisation aus Methanol-Wasser sowie durch Sublimation gereinigt. Schmp. und Misch-Schmp. 85–86°; $[\alpha]_D^{25}$: 10° (Chloroform, $c = 1.07$).

51. Rolf Mecke jr. und Reinhard Mecke sen.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der Peptid- und Thiopeptidgruppe in Ringen

[Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1955)

K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Peptid- und Thiopeptidgruppe $\begin{matrix} -N-C- \\ | \quad | \\ H \quad X \end{matrix}$ ist infrarotspektro-

skopisch im Bereich 3–15 μ durch fünf charakteristische Absorptionsbanden erkennbar. Von diesen lassen sich drei Banden bindungsmäßig als NH-Valenzschwingung ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$), als γ -NH-Deformationsschwingung ($\sim 800\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$) und als Carbonylschwingung (C=O 1680 cm^{-1} , C=S 1100 cm^{-1}) eindeutig lokalisieren. Auf Grund von Schwingungsanalysen und Deuterierungsversuchen scheint die „Amid-II“-Bande ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) weitgehend δ -NH-Charakter, die „Amid-III“-Bande ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) ν -CN-Charakter zu haben.

Im Rahmen vergleichender Untersuchungen¹⁾ an Substanzen mit C=O- und C=S-Gruppen stießen wir bei ringförmigen Verbindungen auch auf solche mit Peptid- und Thiopeptidgruppierung. Infrarotspektroskopisch muß sich

¹⁾ R. Mecke, R. Mecke u. A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10b, 367 [1955]; A. Lüttringhaus u. J. Grohmann, ebenda 10b, 365 [1955].

im untersuchten Bereich 3–15 μ eine derartige Gruppierung $\begin{matrix} -\text{N}-\text{C}- \\ \text{H} \quad \text{X} \end{matrix}$ durch fünf charakteristische Eigenschwingungen auszeichnen, die bei normalen Bindungsverhältnissen als NH-, CN-, CX-Valenzschwingungen (ν) und als NH-Deformationsschwingungen (δ, γ) lokalisierbar sind. Die Beobachtungen zeigen neben der bekannten NH-Valenzschwingung bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ und einer als γ -NH-Deformationsschwingung*) deutbaren Absorption ($700\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$) noch drei weitere charakteristische Absorptionen, die in Anlehnung an frühere Untersuchungen hier als „Amid I“ (1660 cm^{-1} bzw. 1100 cm^{-1}), „Amid II“ ($\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) und „Amid III“ ($\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$) bezeichnet werden sollen. Die Zuordnung von Amid I zur Carbonylbindung C=O bzw. C=S dürfte auf Grund sämtlicher Zuordnungskriterien eindeutig sein. Über die Deutung von Amid II und Amid III war man sich noch im unklaren, da die Zuordnung zu δ -NH und ν -CN kein einheitliches Bild ergab und daher nicht befriedigte.

Tafel 1. Charakteristische Frequenzen von ringförmigen Peptiden
(Das Zeichen LA bedeutet, daß an dieser Stelle durch starke Eigenabsorption des Lösungsmittels keine Banden feststellbar.)

Substanz	Ringzahl	Zustand	ν NH	γ NH	Amid I ν CO	Amid II	Amid III	
Pyrrolidon ($\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}$)	5	Gas CCl_4 -Lösg.	3505	<650	1754	—	1258	
			3144	LA	1706	—	1285	
		flüssig CCl_4 -Lösg.	3224					
			3505					
			3225	~ 680	1690	—	1285	
Valerolactam ($\text{C}_5\text{H}_9\text{ON}$)	6	CCl_4 -Lösg.	3068	LA	1672	—	1306	
			3185					
		fest	3425					
			3096	~ 800	1669	—	unsicher	
			3236					
Caprolactam ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$)	7	Gas CCl_4 -Lösg.	3472	<650	1712	—	1307	
			3058	LA	1669	—	unsicher	
		fest	3215					
			3431					
			3020	~ 820	1658	—	1314	
3166								
Äthylenharnstoff ($\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2$)	5	fest	3289	~ 700	1660	1508	1270	
Trimethylenharnstoff . ($\text{C}_3\text{H}_6\text{ON}_2$)	6	fest	3077	~ 785	1692	1531	1300	
Tetramethylenharnstoff ($\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_2$)	7	fest	3247					
Oxazolidon ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)	5	fest	3289	~ 805	1650	1506	1329	
			3289	~ 805	1650	1506	1329	
Thiazolidon ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ONS}$)	5	fest	—	~ 650	1605	—	1241	

*) d. h. senkrecht zur Gruppenebene $-\text{N}-\text{CX}-$ stattfindende Schwingung.

Erschwert wird die Deutung durch die starke Assoziation, die Peptide durch ihre NH-Gruppe besitzen.

Weiteres Material zur Lösung dieser für die Sonderstellung der Peptidbindung wichtigen Frage brachten unsere Untersuchungen an entsprechenden Thioverbindungen, über die hier kurz berichtet werden soll.

Die Untersuchungen erfolgten an verschiedenen Lactamen, ringförmigen Harnstoffen, weiterhin an Ringen mit einem zusätzlichen Heteroatom sowie an deren Thioanalogen. Die Tafeln 1 und 2 bringen die Zusammenstellung der gemessenen Frequenzwerte. Über die Gesamtspektren und ihre Deutung soll später berichtet werden.

Tafel 2. Charakteristische Frequenzen von ringförmigen Thiopeptiden (Das Zeichen LA bedeutet, daß an dieser Stelle durch starke Eigenabsorption des Lösungsmittels keine Banden feststellbar.)

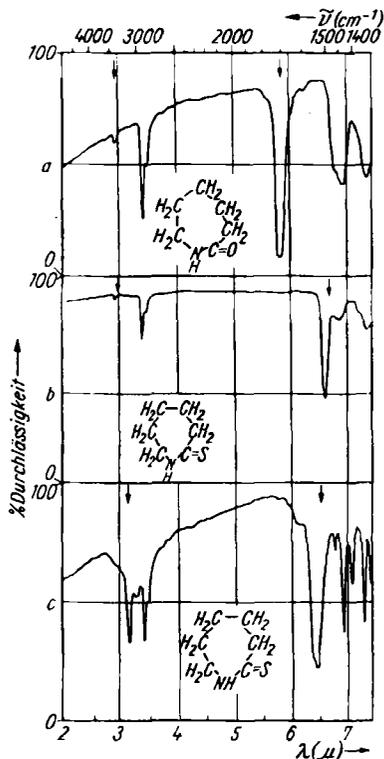
Substanz	Ringzahl	Zustand	ν_{NH}	γ_{NH}	Amid I ν_{CS}	Amid II	Amid III	
Thiopyrrolidon ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$)	5	Gas	3472	<650	1122	1482	1265	
		CCl_4 -Lösg.	3183	LA	1115	1504	1292	
		CHCl_3 -Lösg.	3472					
			3174	LA	1112	1510	1290	
Thiovalerolactam ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NS}$)	6	fest	3000	784	1109	1533	1290	
		Gas	3424	—	1130	1513	1300	
		CHCl_3 -Lösg.	3205	LA	1112	1545	1317	
			3413					
		fest	3105	825	1115	1572	1315	
Thiocaprolactam ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$)	7	Gas	3448	—	1121	1513	1300	
		CHCl_3 -Lösg.	3174	LA	1117	1545	1317	
			3436					
		fest	3030	838 ?	1113	1550	1333	
			3144					
Äthylthioharnstoff . ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$)	5	fest	3268	678	1201	1506	1273	
Trimethylthioharnstoff ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$)	6	fest	3144	764	1204	1550	1312	
Tetramethylthioharnstoff ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$)	7	fest	3174	~800	1209	1565	1322	
Oxazolidinthion ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ONS}$)	5	fest	3268	694	1171	1533	1290	
Thiothiazolidon ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$)	5	fest	3125	701	1047	1515	1290	

Befunde

Lactame: Die NH-Valenzschwingung erscheint in bekannter Weise²⁾ doppelt (3100 und 3200). In Lösung tritt daneben die „freie“ Schwingung des

²⁾ S. E. Darmon u. G. B. B. M. Sutherland, Nature [London] 164, 440 [1949]; S. E. Darmon, Discuss. Faraday Soc. 9, 325 [1950], et al.

nichtassoziierten Moleküls (~ 3400) als scharfe Bande auf, während im Gaszustand die „assozierten“ Schwingungen zugunsten der „freien“ verschwinden. Sämtliche Verbindungen, die die NH-Gruppe enthalten, zeigen im festen bzw. flüssigen Zustande eine breitere Absorptionsbande bei 800 bis 700 cm^{-1} . Auf Grund aller spektroskopischer Erfahrungen über die Eigenfrequenzen der XH-Bindung, insbesondere der OH-Gruppe, müssen wir diese Bande einer

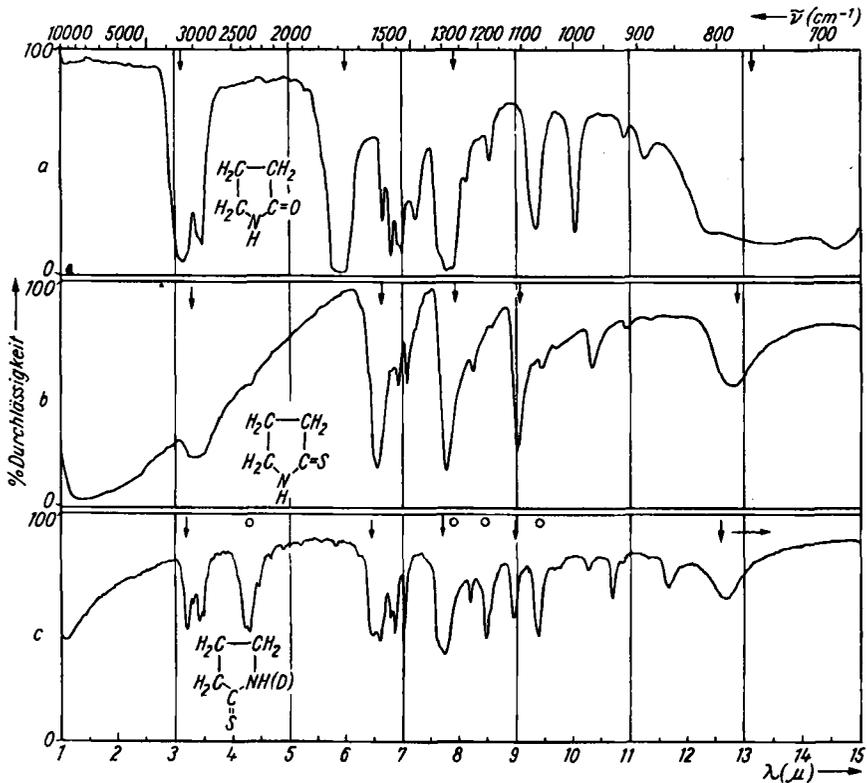


Abbild. 1. Spektrum von a) Caprolactam (Gas), b) Thiocaprolactam (Gas), c) Thiocaprolactam (fest)

Schwingung senkrecht zur Molekülebene zuzuordnen (γNH), und zwar im assoziierten Zustand. Die C=O-Valenzschwingung (Amid I) verschiebt sich erwartungsgemäß als Folge der Ringerweiterung von 1690 cm^{-1} (Pyrrolidon) über 1669 cm^{-1} (Valerolactam) nach 1658 cm^{-1} (Caprolactam). Die bei offenen Ketten äußerst charakteristische Absorption bei 1550 cm^{-1} (Amid II) tritt bei den Ringen niedriger Atomzahl mit merkbarer Intensität nicht auf (Abbild. 1). Bei großen Ringen ($n > 9$) erscheint sie nach U. Schiedt³⁾ wieder. Die „Amid-III“-Bande (~ 1300) wurde bisher als solche nicht erwähnt. Sie ist bei fünfgliedrigen Ringen sehr intensiv und charakteristisch, läßt sich bei größeren Ringen infolge des sehr bandenreichen Spektrums jedoch schwieriger herausfinden.

³⁾ Angew. Chem. **66**, 609 [1954].

Bei Ersatz des Carbonylsauerstoffes durch Schwefel verschwindet die starke Bande bei 1660 cm^{-1} , dafür erscheint eine neue, intensive Bande bei 1110 cm^{-1} , deren Lage von der Ringgröße wenig abhängt und als C=S-Schwingung angesehen werden muß: Ein eindeutiger Beweis für die Lokalisierbarkeit dieser Frequenz in einer Bindung. Die Amid-II-Bande ist nun bei den Thioverbindungen überraschenderweise wieder sehr intensiv (Abbild. 1–4),

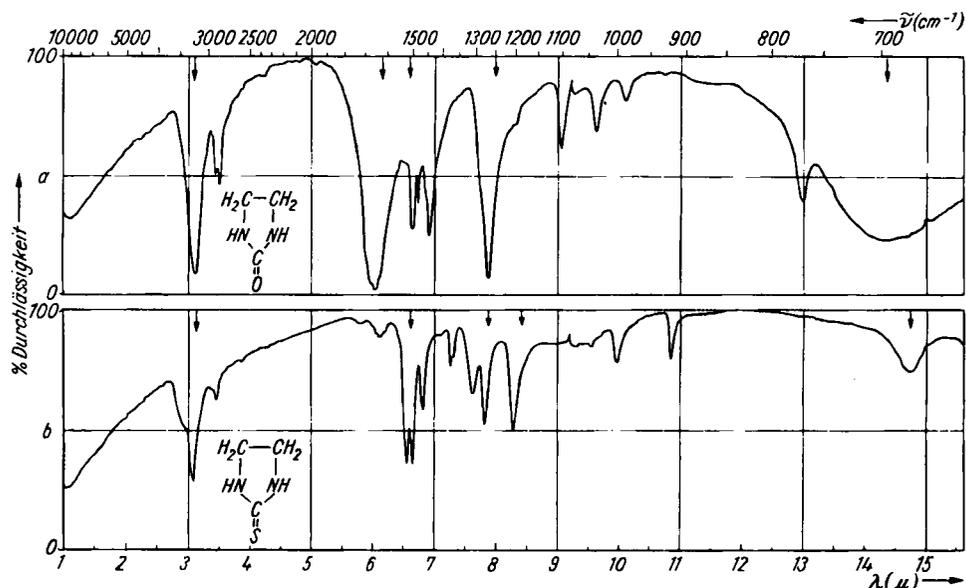


Abbild. 2. Spektrum von a) Pyrrolidon (flüssig), b) Thiopyrrolidon (fest), c) Thiopyrrolidon (fest), teilweise am N deuteriert (die mit o gekennzeichneten Banden treten beim Deuterieren neu auf)

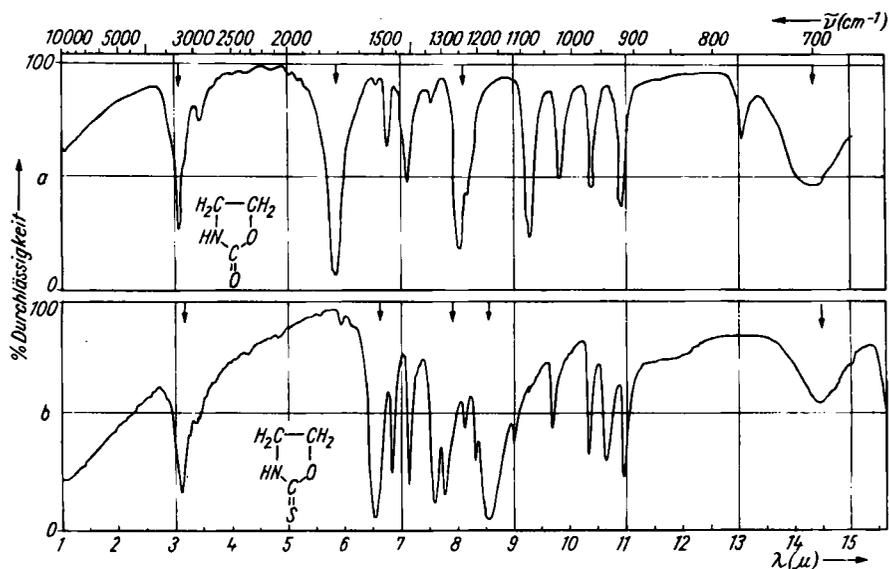
sie verschiebt sich im Gasspektrum um etwa 50 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen, gehört somit nicht nur (wie vermutet)³⁾ zum assoziierten Zustande. Die Lage der Amid-III-Bande hat sich durch den Schwefelersatz nur wenig geändert. Die γ -NH-Deformationsschwingung erniedrigt erwartungsgemäß etwas ihre Frequenz (~ 700) und ist weniger stark verbreitert.

Ringförmige Harnstoffe: Die NH-Valenzschwingung erscheint nur beim Trimethylenharnstoff doppelt (3077 und 3247), bei den Thioverbindungen liegt sie etwas tiefer. Die Carbonylabsorption ist sowohl bei den Sauerstoffals auch bei den Schwefelverbindungen sehr lagekonstant (1670 und 1200).

Die Amid-II-Bande erscheint ebenfalls bei beiden Verbindungstypen als charakteristische Absorption. Sonst ergeben sich gegenüber den Lactamen keine nennenswerte Unterschiede.



Abbild. 3. Spektrum von a) Äthylenharnstoff (fest), b) Äthylenthioharnstoff (fest)



Abbild. 4. Spektrum von a) Oxazolidon (fest), b) Oxazolidinthion (fest)

Diskussion

Bei der NH-Valenzschwingung und der γ -NH-Deformationsschwingung liefert unser Material keine wesentlich neuen Gesichtspunkte. Es sei daher auf die vorliegende Literatur verwiesen⁴⁾. Ebenso bedarf die Zuordnung der Amid-I-Bande zur Carbonylbindung keinerlei Diskussion. Bei der Amid-II-Bande macht ihr hoher Frequenzwert die Schwierigkeiten, da die δ -XH-Deformationsschwingungen und auch die Frequenzen der C-N-Einfachbindung wesentlich niedrigere Werte aufweisen, die in beiden Fällen zwischen 1300 und 1100 liegen. Man nahm daher mesomere oder tautomere Umlagerungen an. Gegen eine Ionenform, die nur im assoziierten Zustand vorliegen soll⁵⁾, sprechen unsere Befunde bei den völlig entassozierten Gasen. Gegen eine tautomere Keto-Enol-Umlagerung mit einer C=N-Doppelbindungsfrequenz spricht vor allem das völlige Fehlen einer OH- bzw. SH-Valenzschwingung, die beim Vorhandensein leicht nachweisbar wäre. Die Frage, inwieweit die Amid-II-Bande trotz ihres hohen Frequenzwertes als reine δ -NH-Deformationsschwingung⁶⁾ zu deuten ist, versuchten wir auf zwei Wegen zu entscheiden: Zunächst haben wir eine Schwingungsanalyse bei einer großen Anzahl gesättigter Fünfferringe mit der Keto- und Thioketogruppe durchgeführt. Hierüber muß an anderer Stelle berichtet werden. Als Resultat ergab sich beim Vergleich der homologen Verbindungen, daß die Amid-III-Bande bei 1300 eine Ringfrequenz, und zwar die der C-N-Bindung sein muß. Die Frequenz bei 1530 erschien – wie bereits erwähnt – nur in der NH-Gruppe lokalisierbar. Wir haben daraufhin das Thiopyrrolidon an der NH-Gruppe deuteriert, weil dieser Ring die drei Amidbanden am ausgeprägtesten zeigte (Abbild. 2). Leider gelingt die Deuterierung durch wiederholtes Auflösen in schwerem Wasser und Abdampfen nie vollständig, außerdem ließ sich bei unserer Aufnahmetechnik der Rückaustausch durch die Luftfeuchtigkeit nicht völlig ausschalten. Unser Spektrum stellt somit ein Gemisch beider Verbindungen dar. Trotzdem glauben wir die ND-Valenzschwingungen und die drei Amidbanden lokalisieren zu können, während die γ -ND-Deformationsbande außerhalb unseres Meßbereiches (< 650) liegen muß. Tafel 3 gibt die mutmaßliche Zuordnung der gemessenen Frequenzwerte. Hiernach scheint

Tafel 3. Charakteristische Frequenzen von Thiopyrrolidon, teilweise am N deuteriert. – fest (geschmolzen)

Zuordnung	ν NH(D)	Amid I	Amid II	Amid III	γ NH	ω (Ring)	
(C ₄ H ₅ S)NH ...	~3000 br	1109	1533	1290	784	969	880
(C ₄ H ₅ S)ND ...	2585 2365	1064	1181	~1290 br	(<650)	935	858

⁴⁾ Literaturzusammenstellung in L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*; Methuen, London 1954, S. 198.

⁵⁾ H. Lenormant, *Ann. Chimie* [12] 5, 459 [1950]; *Bull. Soc. chim. France* 1948, 33; *Discuss. Faraday Soc.* 9, 319 [1950].

⁶⁾ R. E. Richards u. H. W. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* 1947, 1249; vergl. auch A. Gierer, *Z. Naturforsch.* 8b, 644 [1953].

„Amid II“ mit einem Frequenzverhältnis $\delta_{\text{NH}}/\delta_{\text{ND}} = 1.29$ weitgehend δ -NH-Charakter zu haben, während sich Amid III als CN-Schwingung kaum verlagert*).

Die anderen Ringfrequenzen (ω) einschließlich der C=S-Schwingung liegen in ihren Frequenzwerten beim schweren Thiopyrrolidon erwartungsgemäß etwas tiefer, die Frequenzen der CH_2 -Gruppen sind jedoch lagekonstant. Inwieweit sich nun der hohe Frequenzwert der als δ -NH-Schwingung angenommenen Amid-II-Bande durch eine mesomere Bindungsverschiebung erklärt, die in diesem Falle beiden Amidbanden (II und III) sowohl NH- als auch NC-Charakter verleihen würde, müßte noch untersucht werden. Unerklärbar verbleibt ferner auch das Fehlen von Amid II in den Lactamen, ihre hohe Intensität hingegen in den Thiolactamen. Hier müssen starke Änderungen der Polarität durch das Schwefelatom angenommen werden.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. A. Lüttringhaus für viele Anregungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Hilfsmitteln. Der Badischen Anilin- & Sodafabrik (Prof. Dr. Dr. W. Reppe) haben wir für die Überlassung von Präparaten zu danken.

Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit einem Doppelstrahlspektrograph Modell 21 von Perkin-Elmer aufgenommen. Feste Substanzen wurden zur Aufnahme in KBr-Preßlingen eingebettet. Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film zwischen zwei Steinsalzplatten aufgenommen.

Lösungsspektren wurden mit Konzentrationen von 50–100 mMol/l in etwa 1 mm Schichtdicke gemessen. Die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte in üblicher Weise. Die Gase gelangten in einer allseitig heizbaren Gasküvette von 10 cm Schichtdicke bei 200° C zur Aufnahme.

Herstellung der Substanzen

Die Lactame standen als Präparate der BASF zur Verfügung. Sie wurden i. Vak. fraktioniert. Zur Verwendung kamen die Mittelfractionen. Zur Überführung in ihre Thioverbindungen wurden sie mit $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes an P_4S_{10} $\frac{1}{2}$ Stde. in Xylol gekocht. Reinigung durch wiederholtes Kristallisieren aus Xylol. Thiopyrrolidon, Schmp. 116°, Thiopiperidon, Schmp. 95–96°, Thiocaprolactam, Schmp. 105°.

Die cyclischen Thioharnstoffe wurden nach der Methode von C. F. H. Allen⁷⁾ aus den entsprechenden Diaminen und CS_2 in verd. Alkohol hergestellt und durch mehrfaches Kristallisieren aus Alkohol gereinigt. Äthylenthioharnstoff, Schmp. 197 bis 198°, Trimethylenthioharnstoff, Schmp. 207°, Tetramethylenthioharnstoff, Schmp. 177°.

Die entsprechenden Schwefelverbindungen wurden nach R. Kitamura⁸⁾ durch einen Überschuß von Wasserstoffperoxyd in $2n\text{NaOH}$ entschweifelt. Das überschüss. Wasserstoffperoxyd wurde nach Ansäuern durch Schwefeldioxyd reduziert, die Lösung mit Natronlauge genau neutralisiert, dann zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit absol. Alkohol extrahiert und aus Benzol umkristallisiert. Rohausbeute etwa 60 bis 70%. Äthylharnstoff, Schmp. 130–131°, Trimethylharnstoff, Schmp. 260°, Tetramethylharnstoff, Schmp. 162–163°.

*) Die bei 1290 beobachtete Bande erscheint im Spektrum stark verbreitert und dürfte daher nicht einfach sein. Daß die im Spektrum noch erkennbare Bande bei 1530 verdoppelt erscheint, dürfte auf eine Mischassoziation mit dem schweren Thiopyrrolidon bzw. auf eine Entassoziation zurückzuführen sein.

⁷⁾ Org. Syntheses 26, 34.

⁸⁾ C. 1934 I, 3345, 3891.

Thiothiazolidon wurde nach L. Knorr und P. Rössler⁹⁾ hergestellt durch Kochen von Äthanolamin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Kalilauge und aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 105–106°.

Thiazolidon: Aus vorigem nach der Methode von Kitamura⁸⁾. Schmp. 186–187° (aus Methanol).

Oxazolidon¹⁰⁾: Entsteht beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung von β -Chloräthylamin-hydrochlorid mit Natriumhydrogencarbonat. Schmp. 90° (aus Äthanol).

Oxazolidinthion: Entsteht nach P. S. S Sergejew¹¹⁾ beim Zutropfen von Chlorameisensäure-methylester zu einer Lösung von Äthanolamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei 0°. Der beim Eingießen in Wasser zunächst ölig ausfallende *N*-[β -Hydroxyäthyl]-dithiocarbaminsäure-methylester erstarrt nach längerem Stehenlassen zu Oxazolidinthion. Schmp. 97° (aus Wasser).

52. S. H. Zaheer, I. K. Kacker und N. Shanmukha Rao: Über die Kondensation von Lävulinsäure mit aromatischen Aldehyden

[Aus den Zentrallaboratorien für wissenschaftliche und industrielle Forschung, Hyderabad, Indien]

(Eingegangen am 1. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch Kondensation von Lävulinsäure mit Benzaldehyd und substituierten Benzaldehyden wurde eine Reihe entsprechender δ -Benzyliden-lävulinsäuren dargestellt. Ein charakteristischer Einfluß dieser Verbindungen auf das Pflanzenwachstum konnte nicht festgestellt werden.

Die Kondensation von Lävulinsäure mit Benzaldehyd in Gegenwart von Alkalihydroxyden zu δ -Benzyliden-lävulinsäure ist schon oft beschrieben worden¹⁾. Substituierte Benzaldehyde wurden dabei von R. N. Sen und B. Ch. Roy²⁾ verwendet. Wir beschäftigten uns erneut mit diesen Umsetzungen (Methode I, a und b), um die Produkte auf ihren Einfluß auf das Pflanzenwachstum zu prüfen.

Da wir mit verschiedenen Aldehyden nur schlecht definierte oder keine Kondensationsprodukte fassen konnten – letzteres war beim 3- und 4-Hydroxy-benzaldehyd der Fall, im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren^{2, 3)} –, wandten wir, mit besserem Erfolg, Piperidin und Eisessig als Kondensationsmittel an (Methode II⁴⁾). Die Umsetzung erfolgte auch bei dieser Methode am δ -C-Atom der Lävulinsäure, denn bei der Permanganatoxydation der δ -Anisal-lävulinsäure wurden Anis- und Bernsteinsäure erhalten.

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1281 [1903].

¹⁰⁾ S. Petersen in Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chem., 4. Aufl., Bd. VIII (1952), S. 155.

¹¹⁾ C. 1938 I, 599.

¹⁾ Vergl. dazu Beilsteins Handb. d. Organ. Chemie, 4. Aufl. Bd. 10, S. 735; W. S. Rapson u. R. G. Shuttleworth, J. chem. Soc. [London] **1942**, 33. L. Vanino, Handb. d. Präparat. Chemie, Bd. 2, S. 606 u. andere.

²⁾ J. Indian chem. Soc. **7**, 401 [1930]; vergl. auch Beilsteins Handb. d. Organ. Chemie, Bd. 10, I. Erg.-Werk, S. 347, II. Erg.-Werk, S. 506.

³⁾ G. M. Picha, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3155 [1953].

⁴⁾ J. Koo, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2000 [1953].