

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 -Chlor- α -thiethylamin-hydrochlorid mit Natriumhydrogencarbonat. Schmp. 90° (aus Äthanol).

Oxazolidinthion: Entsteht nach P. S. Sargejew¹¹⁾ 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 -Hydroxy- α -ethyl]-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**, 324; 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].

Übersicht über die dargestellten δ -Benzyliden-lävulinsäuren

Lävulinsäure	Dargestellt nach Methode	Roh-ausbeute % d. Th.	Umkristallisiert aus	Aussehen, Kristallform und Schmp.	Vorliegendes Befunde	Andere Autoren	Analysen
δ -Benzyliden-.....	II	60	Wasser	122°–123°, ohne Depression mit einem durch NaOH-Kondensation dargest. Produkt	120°, 124°–125° (Vanino bzw. Erlenmeyer, 1. c. ¹)		$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.82 Gef. C 70.20 H 5.96
δ -[2-Hydroxy-benzyliden]-.....	Ia	55	leiste Masse, mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus Wasser umkristallisiert.	hellgrünlich-Gelb Nadeln, 138°	168° ^{a,2}		$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.4 H 5.49 Gef. C 65.6 H 5.57
δ -[3-Hydroxy-benzyliden]-.....	II	50	Wasser	blaßgelbe Kristalle 136°–137°	stumpf-rotes Pulver 110° ^{a,2}		Gef. C 65.01 H 5.46
δ -[4-Hydroxy-benzyliden]-.....	II	55	Wasser oder Dioxan/Petroläther	blaßgelbe Kristalle 146°–147° ^a	gelbe Tafeln, 109° ^{a,2} farblose Tafeln, 146°–147° ^a		Gef. C 65.40 H 5.55
δ -[2-Methoxy-benzyliden]-.....	Ib	55	Essigester	farblose Kristalle 154°–155°			$C_{13}H_{14}O_4$ (234.2) Ber. C 66.65 H 6.02 Gef. C 67.0 H 6.35
δ -[3-Methoxy-benzyliden]-.....	Ib	50	Essigester	farblose Kristalle 128°–129°			Gef. C 66.60 H 6.14
δ -[4-Methoxy-benzyliden]-.....	Ib (II)	60 (67)	Benzol oder Essigester	farblose Kristalle 132°–134°			Gef. C 66.65 H 6.02
δ -[2-Äthoxy-benzyliden]-.....	Ib	50	halbfeste Masse, mit verd. Äthanol behandelt, aus verd. Äthanol umkrist.	blaßgelbe Kristalle 109°–110°			$C_{14}H_{16}O_4$ (248.2) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.83 H 6.57
δ -[4-Äthoxy-benzyliden]-.....	Ib	54	Äthanol	farblose Kristalle 225°–226°			Gef. C 67.50 H 6.42
δ -[4-Hydroxy-3-methoxy-benzyliden]-.....	Ia	19	verd. Äthanol	farblose Kristalle 156°–157°	rosatoses Pulver 276° ^{a,2}		$C_{13}H_{14}O_6$ (250.3) Ber. C 62.39 H 5.64 Gef. C 62.20 H 5.63

δ -[2,4-Dimethoxy-benzyliden]-...	Ib	63	Äthanol	Kristalle 154–155°	$C_{10}H_{12}O_4$ (264.3) Ber. C 63.62 H 6.10 Gef. C 63.92 H 6.03
δ -[3,4-Dimethoxy-benzyliden]-...	Ib	40	Eisessig	blaßgelbe Kristalle 148–149°	Gef. C 63.4 H 6.00
δ -[4-Methyldioxo-benzyliden]-...	Ib	43	Benzol oder Äthanol	farblose Kristalle 150–151°	$C_{10}H_{12}O_4$ (248.2) Ber. C 62.9 H 4.84 Gef. C 67.70 H 4.93
δ -[4-Dimethylamino-benzyliden]-...	Ia	66	Chloroform/Benzol	glänzend-gelbe Nadeln 164–165°	$C_{10}H_{12}O_4N$ (247.3) Ber. C 68.00 H 6.38 N 5.67 Gef. C 67.80 H 6.82 N 6.10
δ -[2-Chlor-benzyliden]-.....	II		50-proz. Äthanol	farblose Kristalle 112–113°	$C_{10}H_{10}O_3Cl$ (238.7) Ber. C 60.34 H 4.61 Cl 14.87 Gef. C 60.13 H 4.05 Cl 14.69
δ -[4-Chlor-benzyliden]-.....	II	50	Benzol	farblose Kristalle 132–134°	Gef. C 60.77 H 4.99 Cl 14.40
δ -[3,4-Dichlor-benzyliden]-.....	II	40	Benzol	farblose Kristalle 140–141°	$C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ (273.1) Ber. C 52.75 H 3.66 Cl 26.01 Gef. C 52.87 H 3.87 Cl 26.01

Es sei bemerkt, daß sich die von uns erhaltenen Produkte in Form und Farbe sowie in den Schmelzpunkten von denjenigen, die Sen und Roy²⁾ erhielten, beträchtlich unterscheiden.

Die Kondensation in Gegenwart von Alkalihydroxyden verläuft in ihrer entscheidenden Stufe als nucleophiler Angriff auf das Aldehyd-C-Atom und wird daher um so leichter erfolgen, je stärker dieses durch elektronenanziehende Substituenten im Benzolkern positiviert ist. Die beobachtete Reihenfolge stimmt mit dieser Auffassung überein.

Mit Piperidin und Eisessig scheint die Reaktion nach Art der gewöhnlichen Kondensation von Aldehyden mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten (Knoevenagel-Reaktion), zu verlaufen.

Die Prüfung einiger der dargestellten δ -Benzyliden-lävulinsäuren ergab keine bemerkenswerte Beeinflussung des Pflanzenwachstums⁵⁾.

Beschreibung der Versuche

Methode I: a) Eine Lösung von 0.04 Mol Lävulinsäure in 30 ccm 12-proz. Natronlauge wurde mit 0.04 Mol des Aldehyds und 15–20 ccm Äthanol versetzt. Die klare Lösung wurde 2–3 Stdn. auf dem Wasserbad rückfließend gekocht, mit Wasser verdünnt, mit Eis gekühlt und angesäuert. Aufarbeitung s. die Tafel.

b) Die Lösung von 0.01 Mol Lävulinsäure in 6 ccm 10-proz. Natronlauge wurde mit 0.01 Mol des Aldehyds und 8–9 ccm Äthanol versetzt. Die klare

⁵⁾ Die Verfasser danken Hrn. Dr. I. W. Mitchell, Horticultural Crops Research Branch, U. S. Department of Agriculture, Beltsville, Maryland (U.S.A.), der durch freundliche Vermittlung des National Research Council, Chemical Biological Coordination Centre, Washington (U.S.A.), diese Prüfung durchführte.

Lösung wurde nach 2 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur $1/2$ Stde. auf dem Was-
serbad rückfließend gekocht und wie unter a) behandelt.

Methode II: 0.05 Mol Lävulinsäure, 0.05 Mol Aldehyd, 2 ccm trockenes Piperidin, 6 ccm Eisessig und 40 ccm trockenes Benzol wurden solange (6–8 Stdn.) rückfließend gekocht, bis 90% der bei der Reaktion theoretisch frei werdenden Wassermenge sich in einer Kühlfaße gesammelt hatten. Alsdann wurde gekühlt, Äther zugesetzt, 2 mal mit je 100 ccm verd. Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels entfernte man die letzten Spuren Essigsäure im Vakuum-Exsiccator über Natriumhydroxyd, digerierte den Rückstand mit Äther-Petroläther-Gemisch und kristallisierte die abgeschiedene feste Masse aus einem passenden Lösungsmittel um (s. die Tafel).

53. Friedrich Cramer und Hermann Windel: Über Einschlußverbindungen, X. Mitteil.¹⁾: Die blauen Jodverbindungen der Cumarine und anderer verwandter Verbindungen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 10. Oktober 1955)

Diese Mitteilung ist meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor K. Freudenberg, zum 70. Geburtstag gewidmet

Von Cumarin und verschiedenen, z. Tl. neu synthetisierten Cumarinderivaten werden Einschlußverbindungen mit Jod dargestellt. Die erhaltenen Jodaddukte werden röntgenographisch und infrarotspektroskopisch untersucht. Es wird eine Struktur für alle kristallisierten blauen Jodaddukte organischer Verbindungen vorgeschlagen.

K. Freudenberg hat als erster die blaue Jodreaktion der Stärke mit Hilfe eines räumlichen Prinzips erklären können, indem er die Vorstellung entwickelte, daß sich Jod in einen zentralen Kanal innerhalb eines schraubenförmig aufgewickelten Stärkemoleküls einlagert²⁾. Auf ähnliche Weise vermochte Freudenberg damals die Additionsverbindungen der cyclischen Scharfänger-Dextrine zu deuten. Seine Vorstellungen wurden inzwischen weiter ausgebaut^{3, 9a, 9c, 9d, 16a, 16b}), insbesondere läßt sich die tiefe blaue Farbe dieser Verbindungen verstehen. Alle bisher untersuchten blauen Jodverbindungen scheinen Kanaleinschlußverbindungen mit Jod zu sein, in denen das Jod eine kettenförmige, längere Resonanzeinheit bildet.

Cumarin und seine Derivate bilden mit Jod blaue Additionsverbindungen^{4, 5)}, die offenbar zum gleichen Verbindungstyp gehören wie die in der

¹⁾ IX. Mitteil.: F. Cramer u. G. H. Elschnig, Chem. Ber. **89**, 1 [1956].

²⁾ K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert u. Th. Ploetz, Naturwissenschaften **27**, 850 [1939].

³⁾ R. E. Rundle, J. F. Foster u. R. R. Baldwin, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2116 [1944]; R. E. Rundle, ebenda **69**, 1769 [1947]; F. Cramer u. W. Herbst, Naturwissenschaften **39**, 256 [1952].

⁴⁾ W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **9**, 37 [1871]; A. Dox u. W. Gaessler, J. Amer. chem. Soc. **39**, 114 [1917].

⁵⁾ G. Barger u. E. Field, J. chem. Soc. [London] **101**, 1394 [1912]; G. Barger u. W. Starling, ebenda **107**, 411 [1915].