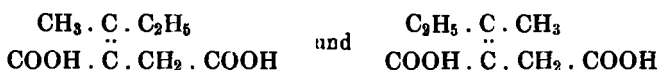


619. Hans Stobbe: Ueber die Condensation einfacher Ketone mit den Estern der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure unter dem Einfluss von Natriumäthylat.

(Eingegangen am 23. December.)

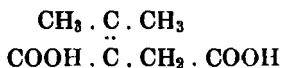
Bei der Einwirkung der beiden gemischten Ketone, des Methyläthylketons und des Acetophenons auf den Bernsteinsäureester¹⁾ bilden sich unter dem Einfluss des Natriumäthylats bei niedriger Temperatur ungesättigte Säuren von der Formel $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C : C . COOH$ und zwar bei $CH_2 . COOH$

jeder Synthese je zwei isomere Säuren, deren Verschiedenheit ich z. B. bei der Methyläthylitaconsäure und Aticonsäure durch die Raumformeln



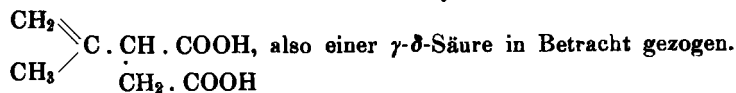
auszudrücken versucht habe²⁾.

Aber nicht nur gemischte Ketone condensiren sich mit dem Bernsteinsäureester zu einem solchen Säurepaare, sondern auch das Aceton liefert mit demselben Ester unter den gleichen Bedingungen zwei Säuren, die Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) und die Dimethylaticonsäure, welche beiden man daher geneigt ist, die Formel von β - γ -Säuren



zu geben. Eine solche Formel mit zwei gleichen Substituenten am γ -Kohlenstoffatom kann aber nach unseren heutigen stereochemischen Anschauungen nicht der Ausdruck für die Constitution zweier Isomeren sein.

Fittig³⁾, welcher die zweite dieser Säuren vor Auffindung ihrer Synthese durch Umlagerung der Teraconsäure erhalten hat, ist augenblicklich mit dem Studium dieser beiden Säuren beschäftigt und man darf mit Spannung den Ergebnissen seiner Untersuchungen entgegensehen. Er hat z. B. für die Dimethylaticonsäure auch die Formel



Ich stellte mir nun die Aufgabe, ähnlich constituirte Säuren mit zwei gleichen Radicalen aus einfachen Ketonen und Dicarbonsäureestern darzustellen und nachzuforschen, ob bei diesen Synthesen wiederum zwei Isomere entstanden. Die Untersuchungen, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 283.

²⁾ Ebenda, S. 310.

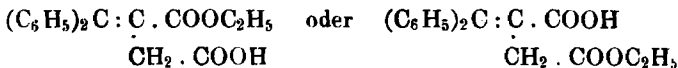
³⁾ Diese Berichte 27, 2682.

in Gemeinschaft mit H \ddot{H} rn. Max Noetzel und Julius Schulz ausgeführt wurden und nahezu abgeschlossen sind, haben für zwei Fälle ergeben, dass sich nur eine einzige zweibasische Säure bzw. deren Estersäure bildet.

Die Synthesen wurden genau nach dem von mir angegebenen Verfahren geleitet.

Benzophenon und Bernsteinsäureester.

Die aus den Natriumsalzen anfangs ölig abgeschiedenen Säuren erstarren im Laufe der Zeit zu einer Krystallmasse, welche, von den Oelen durch Absaugen befreit, sich durch siedenden Schwefelkohlenstoff in die darin unlösliche Bernsteinsäure und eine schön krystallisirende Estersäure, den Diphenylitaconsäuremonoäthylester, Schmp. 124.5—125.5°



zerlegen lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$.

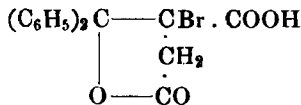
Procente: C 73.55, H 5.80.
Gef. » » 73.73, » 5.94.

Diese Estersäure bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert, giebt dagegen beim Verseifen mit Alkalien die in schillernden Schüppchen krystallisirende γ -Diphenylitaconsäure, welche bei 168—169° unter Zersetzung schmilzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Procente: C 72.34, H 4.96.
Gef. » » 72.31, » 5.10.

Versetzt man eine Chloroformlösung der Säure mit einigen Tropfen Brom, so tritt selbst nach einigen Tagen keine Entfärbung ein¹⁾, dagegen wandelt Brom bei Gegenwart von Wasser die Säure unter Bromwasserstoffabspaltung in die γ -Diphenyl- β -bromparaconsäure



um, welche nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei 166.5° unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt. Diese Bromparaconsäure giebt bei der Reduction die bromfreie Paraconsäure und beim Kochen mit Wasser die entsprechende Aconsäure. In den Schwefelkohlenstoffmutterlaugen der Bromparaconsäure wurde ein bromhaltiges Lacton aufgefunden.

¹⁾ vgl. Ann. d. Chem. 282, 292.

Die von der ursprünglichen Estersäure Schmp. 124.5—125.5⁰ abfiltrirten Oele wurden, nachdem sie keine Krystalle mehr absetzten, mit Natronlauge unter gleichzeitiger Entfärbung durch Thierkohle verseift und lieferten dabei wie die durch Schwefelkohlenstoff gereinigte Estersäure die Diphenylitaconsäure. Hr. Noetzel, welcher die Verseifungsproducte mit grosser Ausdauer und peinlicher Sorgfalt bis auf den letzten Krystall aufarbeitete, konnte nachweisen, dass nur diese eine Säure vorhanden war.

Die Säure ist der Itaconsäurereihe zuzurechnen, da sie sich beim Schmelzen zersetzt und nicht fähig ist, Brom in Chloroformlösung zu addiren.

Benzophenon und Brenzweinsäureester.

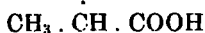
Das Ergebniss dieser Synthese ist das gleiche, wie das der obigen. Ohne hier auf die Einzelheiten eingehen zu wollen, begnüge ich mich vorläufig damit, anzuführen, dass die aus den sauren Reactionsproducten gewonnene krystallinische Säure der bei 143.5—144.5⁰ schmelzende α -Methyl- γ -diphenylitaconsäuremonoäthylester ist.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$.

Procente: C 74.07, H 6.17.

Gef. » » 73.80, » 6.26.

Die bei der Verseifung dieses Esters und der ursprünglichen Oele entstehende zweibasische Säure ist die α -Methyl- γ -diphenylitaconsäure, Schmp. 179—180⁰ unter Zersetzung.



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$.

Procente: C 72.97, H 5.40.

Gef. » » 72.88, » 5.50.

Die Säure ist ebenfalls neben der Bernsteinsäure die einzige zweibasische Säure, welche bei der Synthese entsteht. Ihre Derivate sind die vollkommenen Analoga der vorigen. Auch sie gehört zu der Itaconsäurereihe.

Die Resultate der beiden Untersuchungen stimmen mit unseren Erwartungen überein. Hat eine β - γ -Säure zwei gleiche Substituenten am γ -Kohlenstoffatom, so ist die Existenz einer Stereoisomeren nach unserer heutigen Theorie nicht möglich. Andererseits ist auch die Entstehung einer Structurisomeren durch Wanderung der Doppelbindung von der β - γ zur γ - δ -Stelle bei den diphenylirten Itaconsäuren ausgeschlossen.

Dibenzylketon und Bernsteinsäureester.

Auch bei dieser Synthese, die von Hrn. Julius Schulz ausgeführt wurde, bildeten sich die erwarteten Producte und zwar neben

der immer auftretenden Bernsteinsäure 1) eine zweibasische Säure $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C : C \cdot COOH$
 $CH_2 \cdot COOH'$ welche ohne Zersetzung bei 146—147°
 schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}O_4$.

Procente: C 73.55, H 5.81

Gef. » » 73.52, » 5.78

und 2) deren Monoäthylester Schmp. 127.5—129°:

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{22}O_4$.

Procente: C 74.55, H 6.42.

Gef. » » 74.64, » 6.50.

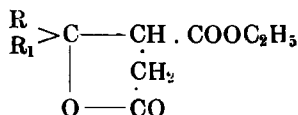
Die Rohproducte sind noch nicht vollständig aufgearbeitet; jedoch haben wir bis jetzt keine Beobachtung gemacht, welche auf die Existenz einer isomeren zweibasischen Säure schliessen lässt. Welcher der beiden Reihen die Säure Schmp. 146—147° angehört, wagen wir noch nicht zu entscheiden; wir sind geneigt, sie wegen ihrer Eigenschaft ohne Zersetzung zu schmelzen und Brom in Chloroformlösung, wenn auch sehr allmählich zu entfärben, sie als Dibenzylitaconsäure anzusprechen.

Ich habe oben zwei Formeln für den Diphenylitaconsäuremonoäthylester angegeben. Wir sind augenblicklich dabei, die Entscheidung zwischen beiden zu treffen. Die aus den substituirten Itaconsäuren leicht darstellbaren isomeren Paraconsäuren

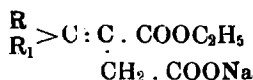


werden verestert. Diese Paraconsäureester werden durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung nach Fittig¹⁾ in die Natriumsalze von Estersäuren umgewandelt.

Das aus einem Paraconsäureester



entstehende Natrium Salz kann natürlich nur die Formel



haben. Ist die diesem Salze entsprechende Säure identisch mit der synthetisch gewonnenen, so ist ihre Formel festgestellt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2681.

Die ausführliche Beschreibung aller dieser Untersuchungen wird demnächst im Zusammenhange mit anderen Synthesen an anderer Stelle erfolgen. Besonderes Interesse beanspruchen die Reactionproducte aus Aceton und Brenzweinsäureester (die Homologen der Teraconsäure), ferner die von uns bereits analysirte Phenylbenzoylitaconsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} > \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$, aus Benzil und Bernstein-

säureester, also eine disubstituirte Itaconsäure mit zwei ungleichen Radicalen, bei welcher eine Wanderung der Doppelbindung zur γ - δ -Stelle ausgeschlossen ist; und schliesslich die Condensationsproducte der einfachen Ketone mit der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Leipzig, I. chemisches Universitätslaboratorium.

620. Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von Brühl: Ueber das Benzolproblem.¹⁾

(Eingegangen am 24. December.)

Anknüpfend an meine im vorletzten Hefte dieser Berichte erschienenen Veröffentlichungen²⁾ theilt J. W. Brühl³⁾ soeben eine Reihe von Erwägungen mit, unter welchen ich zwei nicht unbeantwortet lassen möchte.

I.

Meine Untersuchung über die Art der im Benzol enthaltenen Bindungen bekämpft Brühl unter Anderem durch den Hinweis, dass olefinische Doppelbindungen im Benzol nicht anzunehmen seien, welchen er auf die Untersuchungen A. von Baeyer's sowie die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Forschung stützt. Er führt aber nicht an, dass in meiner Abhandlung, und zwar unter Hinweis auf die nämlichen Untersuchungen, dieser Punkt in bestimmtester Form hervorgehoben worden ist. Das Gleiche gilt von seiner Bemerkung über die Bedeutung, welche der cyclischen Bindung des Benzols für die vorliegende Frage zukommt. Auch dieses Moment ist von mir in eingehender Weise bei der Discussion der Frage herangezogen worden. Diese Erwägungen waren es, welche mich veranlassten, am Eingange meiner Abhandlung nachdrücklich zu betonen, dass meine Untersuchung (ebenso wie die meisten der früher zu dem gleichen Zwecke unternommenen) eine endgültige Lösung des Benzolproblems keineswegs erstrebte⁴⁾, sondern lediglich

¹⁾ Diese Berichte 28, 2981.

²⁾ Diese Berichte 28, 2775 u. 2776 ff.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2776.