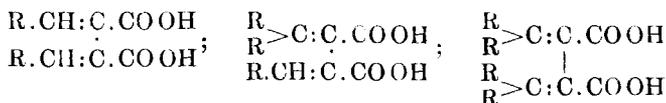


336. Hans Stobbe: Butadiëndicarbonensäuren.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Mai 1904.)

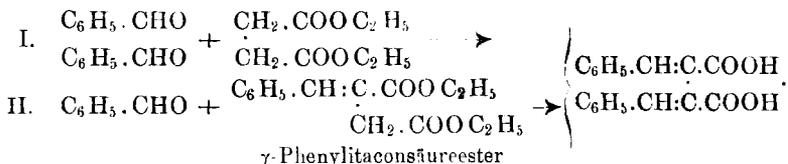
Schon seit sieben Jahren beschäftige ich mich mit einer eingehenden Untersuchung aller derjenigen Butadiëndicarbonensäuren, deren Constitution durch folgende drei allgemeine Formeln:



veranschaulicht wird. (R = Alkyl oder Aryl.)

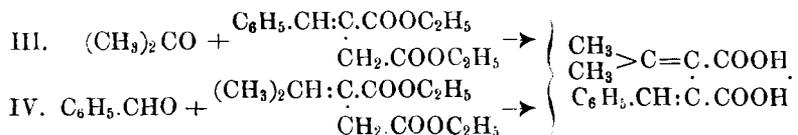
Die Eintheilung in diese drei Gruppen beruht also lediglich auf der Anzahl der Radicale, die mit dem α - und δ -Kohlenstoffatom des Butadiëns (α)CH₂:CH:CH:CH₂(δ) verbunden sind.

Die Säuren der ersten Kategorie, die disubstituirten, entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden auf die Ester der Bernsteinsäure oder der γ -monosubstituirten Itaconsäuren, z. B. die α, δ -Diphenylbutadiën- β, γ -dicarbonensäure nach folgendem Schema:



Sie ist seiner Zeit von Klöppel und mir¹⁾ dargestellt und zuerst als Dibenzalbernsteinsäure bezeichnet worden.

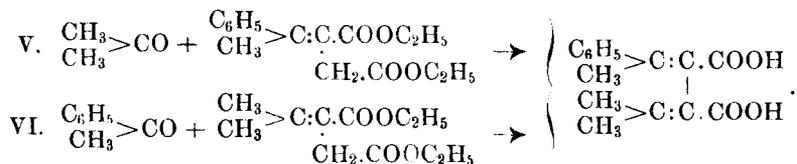
Die Verbindungen der zweiten Kategorie, die trisubstituirten Butadiëndicarbonensäuren erhält man ebenfalls auf zweierlei Weise. Erstens durch Einwirkung von Ketonen auf die Ester einer monosubstituirten Itaconsäure, zweitens durch Condensation von Aldehyden mit disubstituirten Itaconsäureestern, die ihrerseits leicht nach der von mir aufgefundenen Methode²⁾ aus gewissen Ketonen und Bernsteinsäureester bereitet werden können; z. B. die α -Phenyl- δ, δ -dimethylbutadiëndicarbonensäure aus Aceton und Phenylitaconsäureester oder aus Benzaldehyd und Dimethylitaconsäureester.



¹⁾ Diese Berichte 27, 2406 [1894].

²⁾ Diese Berichte 26, 2312 [1893]; Ann. d. Chem. 282, 280 [1894]; 308, 67 [1899].

Schliesslich die Verbindungen der dritten Kategorie, die tetra-substituirten. Sie werden bei der Einwirkung von Ketonen auf γ -disubstituirte Itaconsäureester gewonnen, z. B. die α, α, δ -Trimethyl- δ -phenyl-butadiëndicarbonensäure aus Aceton und Methylphenylitaconsäureester oder umgekehrt aus Acetophenon und Dimethylitaconsäureester:



Man erkennt also, dass diese doppelt ungesättigten Verbindungen¹⁾ in grösster Mannigfaltigkeit durch abwechselnde Verwendung der verschiedensten Aldehyde, Ketone und Ester zu erhalten sind.

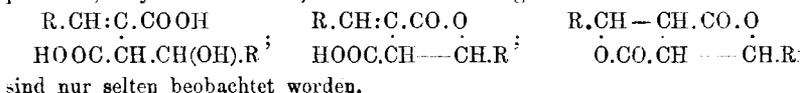
Ich verfüge zur Zeit über vierzig solcher Säuren, die ich im Verein mit meinen Schülern nach den verschiedensten Richtungen untersucht habe. Meinen ursprünglichen Plan, die Ergebnisse dieser Studien schon vor längerer Zeit im Zusammenhange zu veröffentlichen, konnte ich leider nicht ausführen, da ich in Folge des Dahinscheidens meines hochverehrten Lehrers, Johannes Wislicenus, für ein ganzes Jahr mit anderen Arbeiten überhäuft gewesen bin. Und auch jetzt zwingen mich verschiedene Gründe, die bisher erlangten Resultate zunächst im allgemeinen zu skizziren, sie dann allmählich in mehreren Einzelabhandlungen zu beschreiben, um mir und meinen Schülern die ungestörte Weiterbearbeitung des sehr umfangreichen Gebietes noch für längere Zeit zu sichern.

Bei dem directen oder indirecten Aufbau der Butadiëndicarbonensäuren habe ich eine Anzahl neuer Erfahrungen gesammelt, die ich zuvörderst mit schon früher bekannten Thatsachen zusammenstelle, und die in anschaulicher Weise das verschiedene Verhalten der Aldehyde und Ketone gegenüber den Verbindungen vom Bernsteinsäure- und Itaconsäure-Typus darthun.

A. Aldehyde und Bernsteinsäure resp. deren Ester.

Unter den Bedingungen der Perkin-Fittig'schen Synthese in saurer Lösung erfolgt die Condensation so, dass meistens nur ein

¹⁾ Reactionen, bei welchen nicht direct die doppelt ungesättigten Säuren entstehen, sondern an ihrer Stelle, durch aldolartige Verkettung der Componenten, Oxydicarbonensäuren, Lactonsäuren oder gar Dilactone



Molekül¹⁾ des Aldehydes mit einem Methylen der Bernsteinsäure reagiert. Man erhält Paraconsäuren, welche nach einer ebenfalls von Fittig aufgefundenen Methode in monosubstituierte Itaconsäuren umgewandelt werden können, z. B.:



Lässt man dagegen die Aldehyde auf den Ester der Bernsteinsäure bei Gegenwart von Natriumäthylat, also nach dem Claisen'schen Verfahren, einwirken, so erhält man α,δ -disubstituierte Butadiëndicarbonsäuren oder auch γ -monosubstituierte Itaconsäuren je nach der Natur des Aldehydes und je nach den Versuchsbedingungen. Hier reagiren also unter gewissen Umständen zwei Moleküle des Aldehydes direct mit den beiden Methylenen eines Bernsteinsäuremoleküles (Gleichung 1).

B. Ketone und Bernsteinsäure resp. deren Ester.

Ganz anders die Ketone. Sie können nach Fittig in saurer Lösung nicht mit der Bernsteinsäure vereinigt werden. Erst bei Verwendung von Natriumäthylat gelingt es, auch diese Verbindungen mit dem Säureester zu condensiren; meist jedoch nur derart, dass ein Molekül des Ketones mit einem Methylen des Esters in Reaction tritt. Dass zwei Moleküle eines Ketones sich mit einem Molekül des Esters direct unter Bildung einer tetrasubstituirten Butadiëndicarbonsäure vereinigen, habe ich nur in vereinzeltten Fällen beobachten können²⁾.

Wir haben hier also eine Bestätigung für die schon häufig beobachtete Thatsache, dass die Aldehyde weit reactionsfähiger sind als die Ketone, und ferner einen Beweis dafür, dass beide Gruppen von Verbindungen sich mit der Bernsteinsäure leichter in alkalischer als in saurer Lösung condensiren lassen.

C. Aldehyde und Ketone mit Itaconsäureestern.

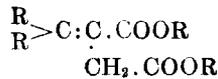
Aehnliche graduelle Verschiedenheiten zwischen Aldehyden und Ketonen findet man in ihrem Verhalten zu den Itaconsäureestern. Seien diese Ester mono- oder di-substituiert, immer erfolgt die Con-

¹⁾ Ueber zwei Ausnahmen dieser Regel vergl. Ann. d. Chem. 331, 153 [1904].

²⁾ Solche Ausnahmen zeigen sich besonders bei Verwendung cyclischer Ketone, die ja in Bezug auf ihre Reactionsfähigkeit den Aldehyden näher stehen als den acyclischen Ketonen. Ich werde an geeigneter Stelle hierauf zurückkommen.

densation der Aldehyde schnell und glatt mit vorzüglicher Ausbeute, weit glatter als mit Bernsteinsäureester (Gleichung II und IV). Weniger gut und mit zuweilen recht geringem Erfolge vollziehen sich die Reactionen mit den Ketonen, wie sie durch die Gleichungen III, V und VI angedeutet sind.

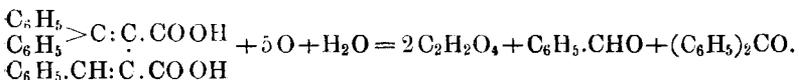
Dass es überhaupt gelingt, tetrasubstituirte Butadiëndicarbonsäuren darzustellen, und dass ferner die Aldehyde so besonders gut mit den Itaconsäureestern reagiren, hat seinen Grund in der Constitution dieser ungesättigten Dicarbonsäureester:



Ihrem Methylen sind zwei Doppelbindungen C:O und C:C benachbart. Jede von ihnen — sowohl das Carbonyl als auch das Aethylenradical — übt schon allein für sich einen Einfluss auf die Methylenwasserstoffatome aus. Ihre beiderseitige Wirkung concentrirt sich also auf dasselbe Radical. Daher die grosse Reactions- und leichte Condensations-Fähigkeit dieser Ester im Gegensatz zu denen der Bernsteinsäure.

Die Itaconsäureester sind in dieser Beziehung direct vergleichbar mit den Estern und Salzen der Glutaconsäure¹⁾, HOOC.CH:CH.CH₂.COOH, und der Isophenylcrotonsäure²⁾, C₆H₅.CH:CH.CH₂.COOH.

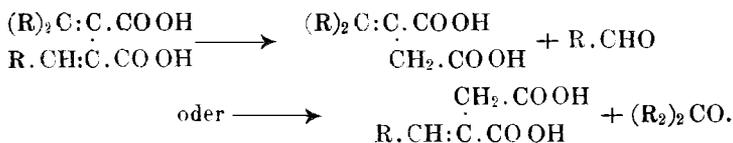
Allgemeine Eigenschaften der Butadiëndicarbonsäuren. Sie sind schwer löslich in Wasser und in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie zeigen geringe Acidität, sodass sie sich aus Lösungen ihrer Salze durch geeignete Flüssigkeiten extrahiren lassen. Sie sind theils farblos, theils hellorange bis hellgelb; ebenso ihre Salze und Ester. Ihr Schmelzpunkt liegt in der Regel über 200°. Sie zersetzen sich meist stürmisch bei dieser Temperatur unter Bildung ihrer Anhydride. Durch Kaliumpermanganat werden sie verschieden schnell oxydirt zu Oxalsäure und zu denjenigen Aldehyden und Ketonen, die zu ihrer directen oder indirecten Synthese geführt haben, z. B. die Triphenylbutadiëndicarbonsäure zu Oxalsäure, Benzaldehyd und Benzophenon:



¹⁾ Ferdinand Henrich, diese Berichte 31, 2103, [1898]; Wiener Monatshefte 20, 539 [1899]; diese Berichte 35, 1663 [1902].

²⁾ J. Thiele, Ann. d. Chem. 309, 217 [1898]; 306, 114 [1899].

Gegen siedende Alkalilaugen sind sie sehr beständig. Eine hydrolytische Spaltung im Sinne der folgenden Gleichungen habe ich nur in ganz untergeordnetem Maasse beobachten können:



Bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehen unter Addition von vier Wasserstoffatomen die entsprechenden Butandicarbonsäuren.

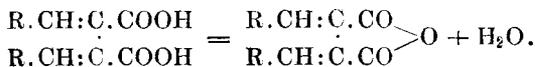
Ueber ihr weiteres Verhalten, speciell über ihre Farbe, soll an späterer Stelle bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen berichtet werden.

337. Hans Stobbe: Die farbigen Anhydride der Butadien- β, γ -dicarbonsäuren; ihr Verhalten gegen Licht und Wärme. (II. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Mai 1904.)

Die in der voranstehenden Abhandlung erwähnten, synthetisch gewonnenen Butadien- β, γ -dicarbonsäuren können leicht durch Einwirkung von Acetylchlorid anhydrisirt werden, z. B.:



Die Reaction erfolgt meist sehr glatt schon bei gewöhnlicher Temperatur¹⁾. Ausser auf diese Weise erfolgt die Anhydrisirung beim Schmelzen der Säuren, zuweilen auch beim Kochen ihrer Lösungen oder Suspensionen in Wasser.

Die Anhydride sind, soweit sie von arylsubstituirten Säuren stammen, gut krystallisirende, farbige Körper von zuweilen sehr scharf ausgeprägtem Pleochroismus. Bisher wurden rothe, orange, gelbe, gelbgrüne, ja sogar congobraune mit prächtigem Metall- oder Canthariden-Glanz dargestellt.

Ihre Farben stehen in naher Beziehung zu ihrer Constitution, eine Thatsache, die ja für alle anderen farbigen Verbindungen zutrifft

¹⁾ Nur selten entstehen hierbei Verbindungen, bei denen der Acetylrest an Stelle von Wasserstoff in den Butadienkern eingetreten ist.