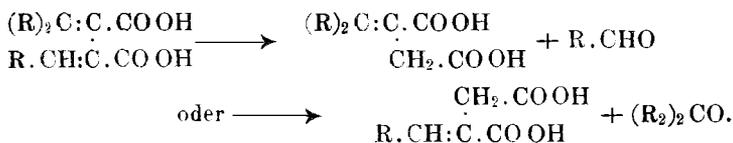


Gegen siedende Alkalilaugen sind sie sehr beständig. Eine hydrolytische Spaltung im Sinne der folgenden Gleichungen habe ich nur in ganz untergeordnetem Maasse beobachten können:



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

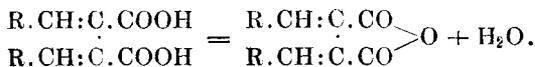
Ueber ihr weiteres Verhalten, speciell über ihre Farbe, soll an späterer Stelle bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen berichtet werden.

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.

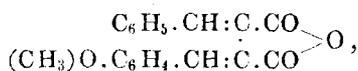
und die auch für mich die erste Veranlassung war zur Bereitung von etwa sechzig Verbindungen dieser Kategorie.

Alle Anhydride sind verhältnissmässig sehr beständig gegen Wasser und Sodalösung. Durch Alkalilauge werden sie langsam in die normalen, farblosen oder hellfarbigen Salze der Dicarbonsäuren verwandelt. Dieser Uebergang erfolgt aber nicht direct, sondern unter Bildung von sehr unbeständigen, theils dunkel-farbigen Zwischenproducten, deren Nuancen — Gelb, Grün, Carmoisin, Blau bis Violet — nach den bisherigen Beobachtungen ebenfalls in einem gewissen Zusammenhange zur Constitution zu stehen scheinen, und deren Beständigkeit abhängig ist von der dissociirenden Wirkung des Lösungsmittels.

In Piperidin lösen sich die Anhydride mit recht beträchtlicher Wärmeentwicklung; man erhält Salze, aus deren wässriger Lösung leicht die Dicarbonsäuren abgeschieden werden können. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Anhydride mit höchst charakteristischer Farbe; die arylirten werden theilweise sulfurirt.

Von grosser Bedeutung erscheint mir ihr Verhalten bei der Einwirkung von Licht und Wärme. Sie werden unter dem Einflusse dieser beiden Energieformen in der mannigfachsten Weise verändert, theils dauernd, theils vorübergehend. Im ersten Falle handelt es sich also um eine rein chemische Reaction, im zweiten Falle wahrscheinlich um eine Zustandsänderung physikalischer Art. Welcher von beiden Fällen eintritt oder, besser gesagt, welcher von beiden überwiegt, hängt zur Hauptsache von zwei Factoren ab. Einerseits von der Dauer der Belichtung oder der Dauer der Temperaturerhöhung; andererseits von dem Zustande des Anhydrides, ob es in fester Form oder in Lösung untersucht wird. Um diese theilweise höchst überraschenden Umwandlungen zu erläutern, wähle ich aus dem grossen, im Laufe der Jahre gesammelten Thatsachenmateriale vorläufig einige typische Fälle aus.

Erstens: Vorgänge, hervorgerufen durch die Einwirkung des Lichtes. Das α -Anisyl- δ -phenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid.



ist im diffusen Tageslichte hellorange. Es wird nach kurzer Bestrahlung tiefbraun, um im diffusen Lichte allmählich wieder zur ursprünglichen Farbe zu verblassen¹⁾. Da man diese optische Er-

¹⁾ Für diesen Versuch diente ein Präparat, welches über ein Jahr im Schranke gestanden hatte. Das frisch dargestellte Anhydrid verhält sich anders.

scheinung wiederholt beobachten kann, haben wir hier ein Beispiel für Phototropie vor uns, d. h. für jene Eigenschaft der Farbänderung, die neuerdings von W. Marckwald¹⁾ an dem Chlorid des Chinochinolins und an dem β -Tetrachlor- α -ketonaphtalin, von Biltz²⁾ an verschiedenen Osazonen der Benzilreihe und von Pabst³⁾ am Dibenzylaminbenzil beobachtet worden ist.

Ausser dieser phototropen Zustandsänderung vollzieht sich an dem orangefarbigem Butadiensäureanhydrid noch ein anderer Vorgang. Man beobachtet nämlich bei öfterer Wiederholung dieses Farbenwechsels, dass nach der Belichtung die Nuancendifferenz zwischen Orange und Braun immer kleiner wird, dass ferner das Orange bei mehrtägiger Insolation immer mehr verblasst, und dass schliesslich die allmählich entstandene lichtgelbe Farbe bei verschiedener Intensität der Beleuchtung nicht mehr variirt. Es ist ein neues Anhydrid entstanden, welches dem ersten isomer ist. Wir haben also die höchst beachtenswerthe Thatsache zu constatiren, dass neben der ersten phototropen Umformung eine zweite Photoreaction rein chemischen Charakters nebenherläuft.

Ganz ähnlich verhalten sich viele andere Butadiensäureanhydride. Diese Doppelwirkung des Lichtes erschwert begrciflicherweise die Untersuchung dieser Vorgänge, besonders diejenigen über die Phototropie, weniger die der chemischen Umlagerungen. Bei diesen Letzteren handelt es sich doch in erster Linie um die Gewinnung der neuen Anhydride. Man erreicht diesen Zweck dadurch, dass man die vorübergehenden phototropen Aenderungen vernachlässigt und die Lichtreaction bis zu einem dauernden Endzustand führt, entweder durch lange Insolation der feinst gepulverten festen Anhydride oder besser durch Bestrahlung ihrer Lösungen mit oder ohne Gegenwart von Contactsubstanzen.

Gerade von dieser letzteren Methode habe ich den ausgedehntesten Gebrauch gemacht. Ich habe auf diese Weise ein Dutzend der farbigen, synthetisch gewonnenen Anhydride belichtet, habe die in jedem Falle entstehenden Isomeren genau untersucht und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche mit den jetzt gültigen Theorien über die Constitution und Configuration organischer Verbindungen nicht in Einklang zu bringen sind.

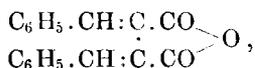
Zweitens: Vorgänge, bedingt durch Temperaturerhöhung Einige der Anhydride werden bei kurzem Erwärmen auf mässige Temperatur dunkler, nehmen aber beim Abkühlen wieder die ursprüng-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 140 [1899].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 30, 527 [1899].

³⁾ Dissertation, Leipzig 1902, 15.

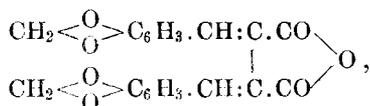
liche Farbe an. Wählen wir wieder ein Beispiel. Das citronengelbe Diphenylbutadiëdicarbonsäureanhydrid,



färbt sich bis zu Temperaturen von 140—150° allmählich orange, wird aber beim Erkalten wieder rein citronengelb, ein Vorgang, der lebhaft an die eben besprochenen phototropen Erscheinungen erinnert. Ich möchte daher vorschlagen, diese durch die Wärme hervorgerufenen vorübergehenden Farbänderungen mit dem Namen »Thermochromie« zu bezeichnen¹⁾.

Gerade bei diesem Anhydride kann man diesen Farbwechsel immer wieder beobachten, wenn das Erhitzen auf kurze Zeit beschränkt wird, und wenn man die angegebene Temperatur nicht wesentlich übersteigt. Erhitzt man dagegen höher bis zum Schmelzpunkte und darüber, so wird die Farbe immer dunkler, die Masse beginnt zu sublimiren. Das Sublimat besteht aber nur theilweise aus dem gelben Anhydride, ihm ist ein anderes, farbloses, höher schmelzendes Isomeres beigemengt. Wir haben also hier bei kurzem mässigem Erwärmen zur Hauptsache eine vorübergehende Umwandlung, bei höherem Erwärmen eine dauernde Veränderung, d. h. eine chemische Reaction, die zur Bildung eines neuen Stoffes führt.

Aehnliche chemische Vorgänge finden statt, wenn man die Lösungen einiger anderer Anhydride in Flüssigkeiten von genügend hohem Siedepunkte kocht. Auch hierbei erfolgt Farbwechsel und Umlagerung zu isomeren Anhydriden, genau so wie bei der Wirkung des Lichtes auf gelöste Anhydride. So z. B. wird das orangefarbige α, δ -Dipiperonylbutadiëdicarbonsäureanhydrid,



in siedender Naphtalinlösung zuerst in ein scharlachrothes, später in ein hellgelbes Isomeres umgelagert.

Man wird mir ohne weiteres zugeben, dass die eben erwähnten Erscheinungen, vornehmlich die Parallele zwischen Licht- und Wärme-Wirkung, die Farbenvariationen im Verein mit chemischen

¹⁾ Das Wort »Thermotropie« würde von zu allgemeiner Bedeutung sein und meines Erachtens nicht präcise genug diese specielle mit Farbänderung verbundene Umwandlung kennzeichnen.

Reactionen u. s. w. viel Interessantes bieten. Ich habe sie daher auch zum Gegenstande umfassender Studien gemacht und werde nun auf diese allgemein gehaltene Schilderung die detaillirte Beschreibung der Versuche und deren Resultate folgen lassen.

338. Hans Stobbe und Phokion Naoúm: Die Dibenzalbernsteinsäure. (III. Abhandlung über Butadiënverbindungen.)

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 30. Mai 1904.)

Mit dieser Abhandlung beginnen wir die specielle Beschreibung aller derjenigen Butadiëndicarbonensäuren, die synthetisch nach den oben geschilderten Verfahren bereitet worden sind. Die Dibenzalbernsteinsäure (α, δ -Diphenyl-butadiën-dicarbonensäure),



ist bereits früher von Stobbe und Klöppel¹⁾ kurz erwähnt. Da sie unter diesen Dicarbonensäuren die erste war, die wir kennen lernten, ist sie besonders eingehend untersucht worden.

Sie kann nach zwei Verfahren dargestellt werden, entweder durch Einwirkung trocknen alkoholfreien Natriumäthylates auf eine stark gekühlte, ätherische Lösung von Benzaldehyd (2 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) oder aus äquimolaren Mengen Benzaldehyd und γ -Phenylitaconsäureester in alkoholischer Aethylatlösung. Das erste Verfahren ist wegen der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmateriales bei weitem vorzuziehen, trotzdem es weniger gute Ausbeuten liefert als das zweite. Man erhält dabei nicht nur die erwartete Dicarbonensäure, sondern eine Anzahl anderer Producte, die wir, so gut es deren Menge und deren Beschaffenheit zulassen, näher charakterisirt haben.

Unter diesen Nebenproducten sind in erster Linie zu nennen der Benzylalkohol und die Benzoëssäure, deren Auftreten auf eine Wechselwirkung zwischen dem Aethylat und dem Benzaldehyd zurückzuführen ist²⁾. Ferner entstehen ein saures Harz, Phenylitaconsäure, zuweilen auch Phenylitaconsäure, eine Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$, deren Aethyl ester und einige andere indifferente Substanzen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2405 [1894].

²⁾ Vergl. L. Claisen, diese Berichte 23, 976 [1890].