

mit Bestimmtheit, dass auch die Reaction von Grignard eigentlich aus zwei Reactionen besteht: 1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und 2. der Umwandlung dieser Verbindungen in ihre Aethercomplexe.

Die erhaltenen Resultate beweisen, dass wir hier Verbindungen vor uns haben, welche erstens genau definirt sind, zweitens, wenn sie auch aus Bestandtheilen, die einzeln und für sich existenzfähig sind, bestehen, nichtsdestoweniger sich durch feste Bindungen, die von energetischer Seite den Bindungen typischer, chemischer Substanzen vollkommen gleich sind, auszeichnen. In dieser Hinsicht können diese Ergebnisse als Begründung jener structurellen Vorstellungen angesehen werden, welche durch die, wenn auch beiläufig hingeworfene, so doch äusserst fruchtbare und tiefe Bemerkung A. von Baeyer's über die Constitution der Grignard'schen Aethercomplexe hervorgerufen worden sind.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, hier meine tiefste Dankbarkeit Hrn. A. N. Schtschukareff für sein ungewöhnlich bereitwilliges Mitwirken bei meinen Arbeiten und thätige Mithilfe bei den thermochemischen Messungen auszusprechen. Diese Messungen sind im Laboratorium des Prof. W. F. Luginin ausgeführt worden, und ihre Genauigkeit habe ich den vollkommenen Apparaten dieses prachtvollen Laboratoriums in hohem Maasse zu verdanken.

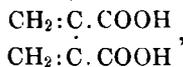
Moskau, Chem. Universitäts-Laboratorium. 21. April 1905.

631. Hans Stobbe: Die Farbe der »Fulgensäuren« und »Fulgide«. (7. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

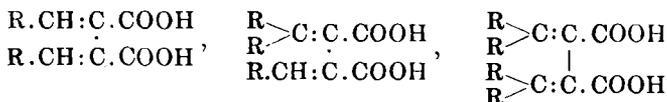
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ berichtet über eine Gruppe zweifach ungesättigter Säuren, die sich ableiten von einer bisher nicht bekannten Butadien- β,γ -dicarbonsäure,



durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Methylwasserstoffatome. Wir kennen di-, tri- und tetra-substituirte Säuren:



¹⁾ Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904].

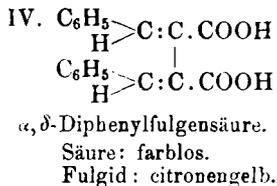
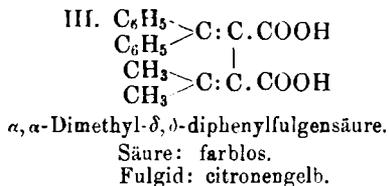
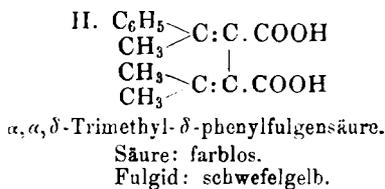
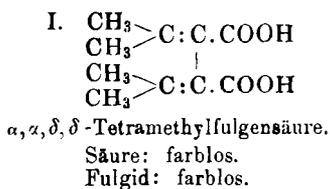
(R = Alkyl oder Aryl) und ferner — unter Berücksichtigung der Natur der Substituenten — sowohl rein aliphatische, als auch Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Arylbutadiëdicarbonsäuren.

Von besonderer Wichtigkeit ist ihre Eigenschaft, nur bestimmte Strahlen des weissen Lichtes zu absorbiren. Einige sind gelb bis orange, andere aber auch farblos. Sie bilden leicht Anhydride, die viel tiefere Farben (gelb, orange, roth bis violett) aufweisen und durch einen selten starken Glanz ihrer wohlgeformten Krystalle ausgezeichnet sind.

Dieser beiden hervorstechenden Eigenschaften wegen habe ich für diese Verbindungen einen besonderen Namen gewählt. Abgeleitet von *fulgere* (glänzen, leuchten), nenne ich die Anhydride »Fulgide« und die dazu gehörigen Säuren »Fulgensäuren«¹⁾.

Der Vorzug und die Berechtigung dieser neuen Nomenclatur sind leicht einzusehen. Erstens umgeht man die sehr umständlichen rationalen Namen Butadiën- β , γ -dicarbonsäuren u. s. w. Und zweitens schafft man für diese Verbindungen, die sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch andere bereits skizzirte Eigenschaften²⁾ auszeichnen, auch rein äusserlich eine Sonderstellung unter den übrigen zweifach ungesättigten Substanzen.

Wie immer bei organischen Verbindungen, steht auch in unserem Falle die Farbe der Fulgensäuren und Fulgide in naher Beziehung zu ihrer Constitution. Einige Beispiele werden diesen Zusammenhang am besten erläutern:

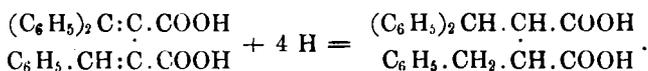


¹⁾ Der Stammkörper der ganzen Reihe $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} : \text{COOH} \\ \text{CH}_2 : \text{C} : \text{COOH} \end{array}$ heisst also Fulgensäure, dessen Anhydrid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 : \text{C} : \text{CO} \\ \text{CH}_2 : \text{C} : \text{CO} \end{array} > \text{O}$, Fulgid. Die Bezeichnung der Substitutionsproducte erfolgt in üblicher Weise durch blosse Voranstellung der Alkyl- und Aryl-Namen. Vergl. die oben folgenden Beispiele.

²⁾ Diese Berichte 37, 2237 [1904].

eingehender zu erörtern und ganz allgemein die hier geschilderten Erscheinungen mit Berücksichtigung anderer farbiger Verbindungen theoretisch zu begründen, wird die Aufgabe einer demnächst erscheinenden ausführlichen Arbeit sein.

Nur eins möchte ich zum Schluss noch erwähnen. Dass nicht etwa nur die Aryle oder der Fulgidrest die einzigen Chromophore sind, erhellt durch einen Vergleich der farbigen Verbindungen mit ihren Reductionsproducten. Die gelbe Triphenylfulgensäure liefert die farblose Triphenylbutandicarbonsäure, das rothe Triphenylfulgid das weisse Tetrahydro-triphenylfulgid¹⁾.



Auch alle anderen, auf gleiche Weise hergestellten Butandicarbonsäuren und — worauf besonders hingewiesen sei — alle ihre Anhydride sind farblos. Man könnte sie Leukofulgensäuren und Leukofulgide nennen.

I. $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Tetramethyl-fulgensäure,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{COOH}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\dot{\text{C}}:\text{COOH}$

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Die Tetramethylfulgensäure entsteht in sehr geringer Menge bei der Synthese der Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) aus Aceton und Bernsteinsäureester. Man arbeitet nach der von mir angegebenen Methode²⁾ und trennt die aus den Rohsäuren erhaltenen schwer löslichen Baryumsalze von den leichter löslichen. Die Ersteren liefern bei der Zersetzung hauptsächlich Teraconsäure neben wenig Tetramethylfulgensäure. Die Trennung beider gelingt durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, vorausgesetzt, dass genügend Material, etwa 200—300 g, vorhanden ist. Die Fulgensäure ist die schwerer lösliche; sie scheidet sich daher zuerst aus, zum Theil in Form ihres Anhydrides.

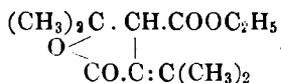
Auch R. Stollé³⁾ hat dieselbe Säure bei den von ihm ausgeführten Teraconsäuresynthesen beobachtet. Er verestert die nach meinem Verfahren bereiteten Rohsäuren, destillirt die erhaltenen Oele im Va-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2668 [1904].

²⁾ Diese Berichte 26, 2314 [1893]; 36, 197 [1903].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 197 [1903].

cum und trennt auf diese Weise den Teraconsäureester von einem als Nebenproduct auftretenden Lactonsäureester



Letzterer wird beim Kochen mit alkoholischem Kali in das Salz der Tetramethylfulgensäure verwandelt. Aber auch in diesem Falle scheint die Ausbeute nur gering gewesen zu sein.

Viel sicherer und viel erfolgreicher ist der nun folgende Weg, auf dem man den Acetonrest nicht in einer Operation, sondern stufenweise in die Bernsteinsäure einführt. Man stellt zuerst den reinen Teraconsäureester her und condensirt den fertig gebildeten Ester in zweiter Stufe nochmals mit Aceton. Dieser Vorgang verläuft unter geeigneten Versuchsbedingungen ziemlich glatt, da das einzige Methylen dieses Esters wegen der benachbarten Doppelbindung¹⁾ viel reactionsfähiger ist, als die beiden gleichen Gruppen des Bernsteinsäureesters.

Ausführung der Synthese: Man giebt unter Eiskochsalzkühlung 25 g Teraconsäureester und 10 g Aceton zu 16.5 g staubförmigem Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist. Im Verlauf von einigen Tagen hat sich ein gelblicher Salzbrei gebildet. Er wird mit Wasser versetzt und die erhaltene wässrig-alkalische Lösung von der ätherischen Flüssigkeit absondert und von den reichlich vorhandenen indifferenten Stoffen durch Ausäthern befreit. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt eine weisse Masse zu Boden, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter eventuellem Zusatz von Knochenkohle in die Tetramethylfulgensäure und in die Teraconsäure zerlegt wurde. Die Ausbeute an Ersterer betrug 40 pCt.²⁾

Die Aetherextracte der alkalischen Salzlösung enthalten Reductions- und Condensations-Producte des Acetons. Nur ein einziges Mal wurden beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels farblose, bei 75° schmelzende Blättchen erhalten; sie sind wahrscheinlich identisch mit dem oben erwähnten Lactonsäureester Stollé's.

Die Fulgensäure ist farblos und schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

0.1570 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2235 [1904].

²⁾ Zwei Versuche, Teraconsäureester und Aceton in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat bei verschiedenen Temperaturen zu condensiren, lieferten keine befriedigenden Resultate.

a) Bei Zimmertemperatur: Bildung von Teraconsäure und Spuren von Tetramethylfulgensäure.

b) Bei Siedehitze des Reaktionsgemisches: Fast ausschliesslich Bernsteinsäure erhalten, die durch Spaltung des Teraconsäureesters entstanden ist.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.61, H 7.07.
Gef. » 60.28, 60.46, » 7.30, 7.18.

Sie ist in Benzol, Chloroform und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol und heissem Wasser.

Das

Tetramethyl-fulgid

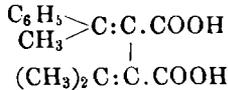
entsteht beim Auflösen der entsprechenden Säure in der fünffachen Menge kalten Acetylchlorids. Es hinterbleibt beim Eindunsten dieser Lösung über Natronkalk in Form farbloser Nadeln, die aus Petroläther (unter 50° siedend) umkrystallisirt werden. Farblose Schuppen, Schmp. 59.5°.

0.1543 g Sbst.: 0.3768 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.67.
Gef. • 66.62, » 6.74.

Das Fulgid ist sehr beständig gegen Wasser. Es löst sich darin bei längerem Kochen auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab; in der Mutterlauge ist die Fulgensäure. Aus diesem Grunde verwandelt sich auch die Säure bei Behandlung mit siedendem Wasser umgekehrt in das Fulgid.

II. α, α, δ -Trimethyl- δ -phenyl-fulgensäure (Schmp. 208—210°),



(Nach Versuchen von Robert Rose und Ferdinand Gademann.)

Darstellung: Aus Aceton und γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester¹⁾ (Sdp. 314—316°). Hierbei entsteht zur Hauptsache die bei 208—210° schmelzende Trimethylphenylfulgensäure; daneben aber auch eine zweite Säure (Schmp. 221—223°), die schon früher von mir unter dem Namen » α -Isopropylen- γ -phenyl- γ -methylitaconsäure« erwähnt ist²⁾. Sie ist stereoisomer mit der Ersten. Hr. Gademann ist zur Zeit mit einer speciellen Untersuchung beider Isomeren beschäftigt. Ich erwähne daher vorläufig nur deren Gewinnung, ihre Trennung und das Anhydrid der Ersten.

Das Reactionsgemisch aus 8 g Ester, 2.1 g Aceton, 1.3 g Natrium und 20 g Alkohol scheidet bei fortgesetzter Kühlung auf — 17° im Laufe einiger Tage ein gelbliches Natriumsalz aus. Man vermehrt dessen Menge durch darauf folgendes Aufkochen, lässt wieder erkalten, löst alles in viel Wasser,

¹⁾ Gewinnung des Esters aus Jodäthyl und dem Silbersalz der Säure, Ann. d. Chem. 308, 118 [1899].

²⁾ Diese Berichte 30, 97 [1897].

äthert die entstandene homogene, alkalische Flüssigkeit bis zur Erschöpfung aus und versetzt mit Schwefelsäure. Die niederfallende syrupöse Säuremasse wird abesondert und mit Barytwasser verseift. Hierbei bilden sich verschiedene lösliche Salze. Die reichlicher vorhandenen schwerer löslichen liefern bei der Zersetzung die Trimethylphenylfulgensäure, welche aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung in kleinen, farblosen Nadeln, aus verdünnterer Lösung in wohl ausgebildeten, kurzen, sechsseitigen Krystallen ausfällt. Schmp. 208—210°.

0.1226 g Subst.: 0.3110 g CO₂, 0.0690 g H₂O.
 C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 69.23, H 6.16.
 Gef. » 69.18, » 6.25.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton leicht, in Benzol und Ligroin schwerer, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich.

Die Mutterlaugen ihres Baryumsalzes wurden eingeeengt und die rückständigen, leichter löslichen Salze auf die andere isomere Fulgensäure (Schmp. 221—223°) verarbeitet.

α, α, δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgid.

Bildung beim Erwärmen der Säure (Schmp. 208—210°) mit der dreifachen Menge Acetylchlorid. Sobald alles gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Exsiccator über Natronkalk eingedunstet, das rückständige Fulgid in Aether aufgenommen und zur Entfernung unveränderter Säure mit verdünnter Sodalösung gewaschen.

Das Fulgid wird aus Petroläther umkrystallisirt. Citronengelbe Nadeln. Schmp. 132—133°. Ist sehr beständig gegen Wasser.

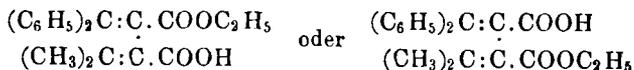
0.1600 g Subst.: 0.4350 g CO₂, 0.0840 g H₂O.
 C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.78.
 Gef. » 74.15, » 5.83.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in hochsiedendem Petroläther.

III. α, α-Dimethyl-δ, δ-diphenyl-fulgensäure, (C₆H₅)₂C.C.COOH (CH₃)₂C.C.COOH.

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Für die Synthese dieser Säure standen uns zwei Wege offen, entweder Condensation des Diphenylitaconsäureesters mit Aceton oder umgekehrt, Condensation des Dimethylitaconsäureesters mit Benzophenon. Wir wählten den Letzteren und erhielten als erstes Reactionsproduct eine Estersäure, der eine der beiden Formeln



zuzuertheilen ist.

Ausführung der Synthese: 13 g Natriumäthylat werden unter Eiskochsalzkühlung mit einer ätherischen Lösung von 17 g Benzophenon und 20 g Teraconsäureester überschichtet. Das sich rothbraun färbende Gemisch bleibt zwei Tage bei tiefer und einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Man versetzt, ohne zu filtriren, mit Wasser und hebt die ätherische Schicht ab. Die wässrige Lösung wird angesäuert und die zu Boden fallende, syrupöse, später erstarrende Estersäure (22 g) abwechselnd aus Benzol und hochsiedendem Petroläther umkrystallisirt. Farblose Prismen, bei 137.5° ohne Zersetzung schmelzend, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1602 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

C₂₂H₂₂O₄. Ber. C 75.42, H 6.29.

Gef. » 75.59, » 6.37.

Die Estersäure wird mit Barythydrat verseift. Man erhält dabei ein schwer lösliches Baryumsalz, welches bei der Zersetzung die zweibasische Fulgensäure liefert. Sie wird aus Wasser, dem man zweckmässig 10 pCt. Alkohol zufügt, umkrystallisirt. Sie ist farblos, beginnt bei 188° zu erweichen und schmilzt bei 201° unter Zersetzung und Gelbfärbung.

0.1308 g Sbst.: 0.3586 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄. Ber. C 74.53, H 5.59.

Gef. » 74.77, » 5.73.

Die Säure ist leicht löslich in 90-procentigem Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Chloroform.

α,α-Dimethyl-*δ,δ*-diphenyl-fulgid.

Darstellung durch Lösen der Säure in der fünffachen Gewichtsmenge kalten Acetylchlorids. Scheidet sich beim Verdunsten der Reaktionsflüssigkeit in sechsseitigen, citronengelben Tafeln ab. Schmp. 171.5° (aus Schwefelkohlenstoff). Farbnuance ganz ähnlich derjenigen des *α,α*-Diphenylfulgids (siehe unter IV).

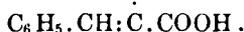
0.1490 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.95, H 5.26.

Gef. » 78.96, » 5.19.

Das Fulgid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff.

IV. *α,δ*-Diphenyl-fulgensäure und Diphenyl-fulgid,



Vergl. Dibenzalbernsteinsäure und ihr Anhydrid. Diese Berichte 27, 2405 [1894]; 37, 2240, 2465, 2665 [1904].

V. α, δ, δ -Triphenyl-fulgensäure und Triphenyl-fulgid,
 $(C_6H_5)_2C:C.COOH$
 $C_6H_5.CH:C.COOH$.

Vergl. Triphenylbutadiëndicarbonsäure und ihr Anhydrid oder α -Benzyliden- γ -diphenylitaconsäure. Diese Berichte 30, 95 [1897]; 37, 2657, 2668 [1994].

VI. $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -Tetraphenyl-fulgensäure,
 $(C_6H_5)_2C:C.COOH$
 $(C_6H_5)_2C:C.COOH$.
 (Nach Versuchen von Alfred Lenzer.)

Darstellung: Aus Benzophenon und Diphenylitaconsäureester.

Erstes Verfahren: Eine ätherische Lösung äquimolarer Mengen beider Ingredientien wird auf staubförmiges, unter Aether suspendirtes Natriumäthylat (2 Mol.) gegeben. Zuerst Eiskochsalzkühlung, später Zimmertemperatur. Abscheidung eines Salzes erfolgt nicht beim blossen Stehenlassen, sondern erst beim Erhitzen des Reaktionsgemisches.

Zweites Verfahren: Zu demselben Salze gelangt man auch auf andere Weise. Man bereitet Natriumäthylat nach der von mir angegebenen Methode¹⁾, dampft den darüber befindlichen Aether zum grössten Theile ab und giesst auf den noch warmen Rückstand unter fortgesetztem Umschütteln die auf etwa 80° erhitzte Schmelze von Benzophenon und Diphenylitaconsäureester. Beim Erkalten erstarrt alles zu einem festen Salzbrei.

Auf Zusatz von Wasser zu dem obigen, oder von Wasser und Aether zum zweiten Reactionsproducte bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ätherische enthält neben wenig Benzophenon hauptsächlich das Benzhydrol²⁾ (Schmp. 67°), welches ja bei allen analogen Reactionen auftritt. Die wässrige Schicht enthält das Salz einer Estersäure, welches erst durch Kochen mit überschüssigem Alkali das Salz der Dicarbonsäure liefert. Die daraus abgeschiedene flockige Tetraphenyl-fulgensäure wird zur Entfernung gleichfalls vorhandener Diphenylitaconsäure mit viel Wasser ausgekocht. Sie verwandelt sich dabei in eine rothe, siegellackartige Masse, welche zur Hauptsache schon das Anhydrid der Fulgensäure enthält.

Um sie vollständig in das

Tetraphenyl-fulgid

überzuführen, übergiesst man sie mit kaltem Acetylchlorid. Man erhält eine tiefdunkle Lösung, aus der das Fulgid in blutrothen Krystallen des triklinen Systems ausfällt. Es schmilzt bei 219°.

0.1450 g Sbst.: 0.4482 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 89 [1899].

²⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 308, 90 [1899].

$C_{30}H_{20}O_3$. Ber. C 84.11, H 4.67.
Gef. » 84.30, 84.46, » 4.90, 4.99.

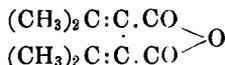
Ausser dieser dunkelrothen, triklinen Modification des Fulgides kann man schon bei der Abscheidung aus Acetylchlorid, viel mehr noch beim Umkrystallisiren aus Eisessig, eine zweite hellrothe Modification isoliren, welche rhombische Krystalle bildet. Ich behalte mir vor, weiteres über diese merkwürdige Erscheinung erst dann zu berichten, wenn eine ganz specielle Untersuchung dieses Isomeriefalles, mit der zur Zeit Hr. Hermann Kretzschmar beschäftigt ist, abgeschlossen sein wird.

632. Hans Stobbe und Karl Leuner: Farblose Alkylfulgide.
(8. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

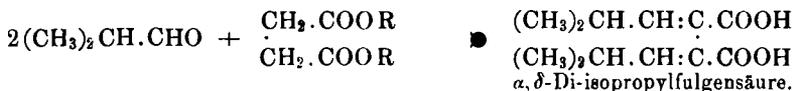
Nachdem in der voraufgehenden Abhandlung gezeigt worden ist, dass die Tetramethylfulgensäure und ihr Fulgid



farblos sind, war es angezeigt, auch andere aliphatische Glieder dieser Körperklasse auf ihre Farbe zu untersuchen.

Zu diesem Zweck mussten neue, bisher nicht bekannte Butadiëdicarbonsäuren dargestellt werden. Die hierfür verwendbaren Methoden waren folgende:

1. Condensation zweier Mole eines aliphatischen Aldehydes, z. B. Isobutyraldehyd mit einem Mol Bernsteinsäureester; Bildung einer dialkylirten Fulgensäure



2. Condensation eines Moles Isobutyraldehyd mit einem Mol eines γ -dialkylirten Itaconsäureesters, z. B. des Teraconsäureesters; Bildung einer trialkylirten Fulgensäure

