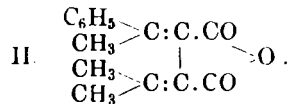
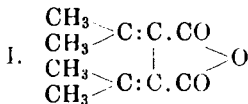


673. Hans Stobbe: Gelbe Monoarylfulgide. [9. Abhandlung über Butadiënverbindungen¹⁾.]

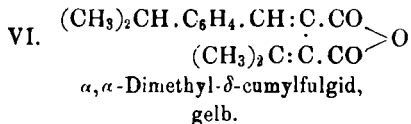
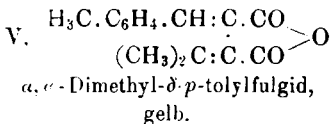
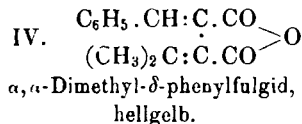
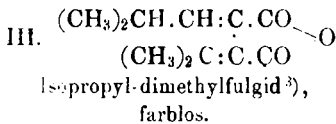
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. November 1905.)

Das Tetramethylfulgid (I) ist farblos; das Phenyltrimethylfulgid (II) ist gelb²⁾.



Der Ersatz des einen Methyls durch Phenyl bedingt also das Auftreten der Farbe. Dieser Zusammenhang zwischen der Constitution und dem Absorptionsvermögen hat sich ebenso wie bei den tetra-substituirten Fulgiden auch an einigen trisubstituirten Gliedern dieser Körperklasse bestätigen lassen. Man vergleiche



Die Monoaryl-dialkylfulgide sind also wieder gelb im Gegensatz zu dem weissen Trialkylfulgid. Die Verschiedenheit in der Farbnuance von IV, V und VI ist nicht sehr gross, aber doch deutlich erkennbar, sowohl in der Körperfarbe gleich grosser Krystalle, als auch in äquimolaren Lösungen der Fulgide. Die Nuance der festen homologen Verbindungen vertieft sich mit steigendem Molekulargewicht; die Absorptionsbanden ihrer $\frac{1}{32}$ -Chloroformlösungen verdecken zwar alle nur das äusserste Violett, verlängern sich aber nach dem rothen Ende des Spectrums in der Reihenfolge vom Phenyl-dimethyl- zum Tyl-dimethyl- und Cumyl-dimethyl-Fulgid.

Die hellgelbe Phenyl-Verbindung (IV) steht also gewissermaassen auf der Grenze zwischen farblosen und farbigen Fulgiden. Diese

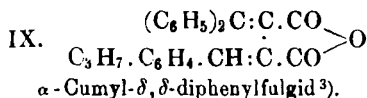
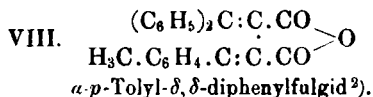
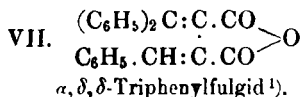
¹⁾ Die früheren Abhandlungen, diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904]; 38, 3673, 3682 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 3674 u. 3678 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 3684 [1905].

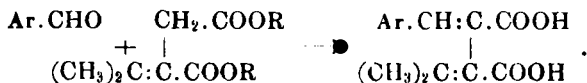
Uebergangstellung documentirt sich meines Erachtens auch in der Thatsache, dass ausser diesem einen gelben Phenyl-dimethylfulgid noch ein zweites weisses existirt. Beide Modificationen entstehen bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Phenyl-dimethylfulgensäure. Beide haben denselben Schmelzpunkt, aber verschiedene Löslichkeit und etwas abweichende Krystallform; sie lagern sich unter den verschiedensten Bedingungen in einander um, repräsentiren also zwei »isomere« oder »enantiotrope« Formen des Phenyl-dimethylfulgides. Ihre gegenseitigen Beziehungen, über die einiges unten berichtet ist, werden augenblicklich eingehend studirt, um so mehr, als dieselben Erscheinungen bei vielen anderen Fulgiden beobachtet worden sind.

Noch etwas über die Vertiefung der Farbnuance bei den drei oben genannten Fulgiden IV, V und VI. Diese Thatsache hat ihr Analogon in der Reihe der rothen Triarylfulgide, die schon früher beschrieben wurden.



Auch hier dieselbe Gesetzmässigkeit wie bei den Monoarylfulgiden. Das zuletzt genannte Triarylfulgid (IX) hat die tiefste Körperfarbe. Die Absorptionsbanden äquimolarer $\frac{1}{32}$ -Chloroformlösungen der drei Homologen verdecken das Spectrum vom Violett bis etwa zur Thalliumlinie; am weitesten nach dem Gebiete der weniger brechbaren Strahlen erstreckt sich die Bande des Cumyldiphenylfulgides.

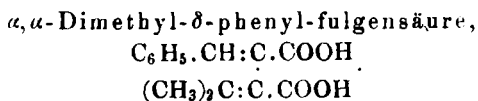
Ueber die den gelben Monoarylfulgiden entsprechenden farblosen Fulgensäuren ist nichts Besonderes zu bemerken. Sie werden synthetisch gewonnen durch Condensation des Teraconsäureesters mit Benzaldehyd, *p*-Toluylaldehyd oder Cuminol nach dem allgemeinen Schema:



¹⁾ Diese Berichte 37, 2659 [1904]; 38, 3681 [1905].

²⁾ Anhydrid der *p*-Tolyldiphenylbutadiëdicarbonsäure. Diese Berichte 37, 2661 [1904].

³⁾ Anhydrid der Cumyldiphenylbutadiëdicarbonsäure, loc. cit. 37, 2662 [1904].



(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Darstellung: Aus Benzaldehyd und Teraconsäureester nach dem für die Gewinnung der Triarylfulgensäuren angegebenen Verfahren¹⁾.

Das Reaktionsgemisch von 20 g Ester, 10 g Benzaldehyd, 4.3 g Natrium und 80 g Alkohol wird zuerst einen Tag gekühlt, dann zur Vermehrung des sich allmählich ausscheidenden Natriumsalzes noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Salz wird abfiltrirt und in Wasser gelöst.

Die aus dieser Lösung abgeschiedene Phenyl dimethylfulgensäure krystallisirt aus 80-proc. Essigsäure in unregelmässigen, farblosen Prismen und schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 213—214° unter starker Zersetzung und Gelbfärbung.

0.1706 g Sbst.: 0.4249 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 0.4745 g CO₂, 0.1001 g H₂O.

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68.30, H 5.70.
 Gef. » 67.49, 68.07, » 5.80, 5.84.

Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Aether. Aus den alkoholischen Mutterlaugen des bei der Synthese gebildeten Natriumsalzes wurde auch nur diese Fulgensäure isolirt.

α, α -Dimethyl- δ -phenyl-fulgid.

Beide Modificationen dieses Fulgides bilden sich bei der Einwirkung kalten Acetylchlorids (5 Gew.-Th.) auf die Fulgensäure (1 Gew.-Th.), aber in jedem einzelnen Versuchsfalle bisher entweder immer nur gelbes oder nur weisses Fulgid.

Man dunstet die erhaltene Acetylchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Glocke über Natronkalk ein, extrahirt den Rückstand mit heissem, hochsiedendem Petroläther, filtrirt von einer ungelösten, braunen, amorphen, bei ca. 189° schmelzenden Masse ab und lässt erkalten. Das eine Mal krystallisirte die gelbe, ein anderes Mal die weisse Modification aus.

I. Das gelbe Dimethyl-phenyl-fulgid. Schmp. 115—116°. Krystallform. Rhomboëder mit Gegenrhomboëder.

0.1500 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.0723 g H₂O.
 $C_{14}H_{12}O_3$. Ber. C 73.70, H 5.26.
 Gef. » 73.80, » 5.35.

Löslich in Aceton und Chloroform, schwerer löslich in Petroläther, aber leichter als das weisse Fulgid.

II. Das weisse Dimethyl-phenyl-fulgid. Schmp. 115—116°. Krystallform Rhomboëder.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2656 [1904].

0.1478 g Sbst.: 0.4003 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.69, H 5.26.

Gef. » 73.86, » 5.35.

Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwerer in Aether und kaltem, hochsiedendem Petroläther.

Gegenseitige Umlagerungen der beiden Modificationen.

Bei Einwirkung des Sonnenlichtes: Das gelbe Fulgid verblasst; das weisse wird gelb. Aus den Lösungen der beiden belichteten Proben krystallisiren in jedem Falle beide Modificationen gesondert aus.

Impfversuche: Wird eine übersättigte gelbe Lösung der gelben Modification mit gelbem Krystall geimpft, so krystallisirt nur gelbes Fulgid aus. Bei Impfung mit weissem Krystall bildet sich zur Hauptsache weisses Fulgid neben wenig gelbem.

Wird eine übersättigte, farblose Lösung des weissen Fulgids mit weissem Krystall geimpft, so resultirt nur weisses Fulgid. Bei Impfung mit gelbem Krystall bilden sich die gelbe und die weisse Modification neben einander.

α, α -Dimethyl- δ -*p*-tolyl-fulgensäure,

(CH₃)₂C:C.COOH

CH₃.C₆H₄CH:C.COOH ·

(4) (1)

(Nach Versuchen von Emil Wahl.)

Darstellung: Aus *p*-Toluylaldehyd und Dimethylitaconsäureester (Teraconsäureester).

Eine stark gekühlte, absolut-ätherische Lösung von 11 g *p*-Toluylaldehyd und 20 g Teraconsäurediäthylester wird auf 12.8 g staubförmiges Natriumäthylat geschichtet. Nach mehrtägigem Verweilen im Eiskochsalzgemisch besteht die ganze Reaktionsmasse zu einer Gallerte. Man fügt Wasser hinzu; es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere wässrig-alkalische nach der Trennung von der oberen mehrfach mit Aether extrahirt wird.

Die aus ihr gefällte weisse Säure wird aus 50-proc. Essigsäure krystallisirt. Sie schmilzt bei 224°.

0.2312 g Sbst.: 0.5874 g CO₂, 0.1281 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 69.20, H 6.20.

Gef. » 69.29, » 6.20.

Die Säure ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

α, α -Dimethyl- δ -*p*-tolyl-fulgid.

Aus Säure und fünffacher Menge Acetylchlorid. Es hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung als gelbe Kruste. Krystallisirt aus hoch-

siedendem Petroläther in ungleich zugespitzten, bellgelben Prismen von der Farbnuance des aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefels. Schmp. 107°.

0.1405 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0713 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.35, H 5.83.

Gef. » 74.24, » 5.68.

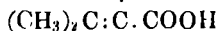
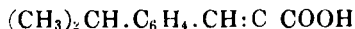
Ueber Dimethyl-cumyl-fulgensäuren wird in der nächsten Abhandlung berichtet.

674. Hans Stobbe und Karl Leuner: Zwei Dimethyl-cumyl-fulgensäuren und eine dritte Isomere.
(10. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 11. November 1905.)

Bei der Einwirkung von Cuminol auf Teraconsäureester bilden sich, abweichend von den vielen ähnlichen Condensationsreactionen, gleichzeitig zwei verschiedene farblose Säuren, die wir auf Grund unserer eingehenden Untersuchung für structuridentisch erklären müssen. Sie haben die Formel



und sind also α, α -Dimethyl- δ -cumyl-fulgensäuren¹⁾. Beide schmelzen unter Zersetzung. Die eine, in relativ grösster Menge auftretende Säure bei 225°, die andere bei 208°. Die zweite, niedriger schmelzende Säure wird, zum Unterschied von der ersten, Allofulgensäure genannt.

Ihre Constitution wird durch folgende Thatsachen bewiesen. Beide Säuren zerfallen bei der Oxydation glatt in Cuminol, Aceton und Oxalsäure. Beide liefern bei der Behandlung mit Natriumamalgam das gleiche Reduktionsproduct, welches aber auffallender Weise nicht die tetrahydrierte Fulgensäure (Butandicarbonsäure),



¹⁾ Ueber die Nomenclatur siehe diese Berichte 38, 3678 [1905].