

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

0.1405 g Sbst.: 0.3824 g CO<sub>2</sub>, 0.0713 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.35, H 5.83.

Gef. » 74.24, » 5.68.

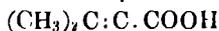
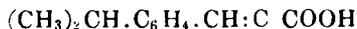
Ueber Dimethyl-cumyl-fulgensäuren wird in der nächsten Abhandlung berichtet.

**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



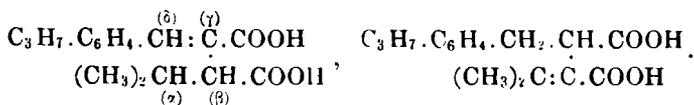
und sind also  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -cumyl-fulgensäuren<sup>1)</sup>. Beide schmelzen unter Zersetzung. Die eine, in relativ grösster Menge auftretende Säure bei 225°, die andere bei 208°. Die zweite, niedriger schmelzende Säure wird, zum Unterschied von der ersten, Allofulgensäure genannt.

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 Reductionsproduct, welches aber auffallender Weise nicht die tetrahydrierte Fulgensäure (Butandicarbonsäure),



<sup>1)</sup> Ueber die Nomenclatur siehe diese Berichte 38, 3678 [1905].

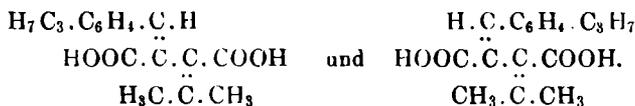
sondern vielmehr eine dihydrierte Säure  $C_{17}H_{22}O_4$  (Butendicarbonsäure), ist<sup>1)</sup>. Eine definitive Entscheidung zwischen den beiden Formeln:



möchten wir nicht treffen, da die Resultate, die wir bei der oxydativen Spaltung der Säure erzielten, keine einwandfreie Beurteilung über die Lage der Doppelbindung zulassen. Die Säure liefert nämlich hierbei ebenso wie die Fulgensäure Cuminol und Aceton.

Weitere Analogien der beiden Dimethylcumylfulgensäuren finden wir in ihrer glatten Anhydridirbarkeit. Nicht nur beim Schmelzen, sondern auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid entstehen aus beiden Säuren zwei verschiedene Anhydride — Dimethyl-cumylfulgide —, die durch Basen wieder in diejenigen Säuren zurückverwandelt werden, aus denen sie entstanden.

Alle diese Ergebnisse sprechen für die Structuridentität der beiden Fulgensäuren. Sie sind also stereoisomer im Sinne folgender Raumformeln:



<sup>1)</sup> Das abweichende Verhalten beweist, dass sich die Butadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäuren bei der Reduction mit Natriumamalgam je nach ihrer Constitution verschieden verhalten. Die Diphenylfulgensäure liefert die Diphenylbutandicarbonsäure (diese Berichte 37, 2662 [1904]):



Die Tetramethylfulgensäure,  $(CH_3)_2C : \overset{\cdot}{C} \cdot COOH$ , bleibt nach R. Stollé's  $(CH_3)_2C : \overset{\cdot}{C} \cdot COOH$

Angaben (Journ. f. prakt. Chemie [2] 67, 198) bei der Einwirkung von Natriumamalgam unverändert. Wollte man hieraus folgern, dass Aethylengruppen mit Arylsubstituenten  $Ar \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{C}$  immer leichter reducierbar seien, als solche mit Alkylsubstituenten  $Alk \cdot \overset{\cdot}{C} : \overset{\cdot}{C}$ , dann müsste die Butendicarbonsäure im vorliegenden Falle die zweite Formel mit Doppelbindung an  $\alpha$ - $\gamma$ -Stelle haben. Die Monoarylfulgensäure stände also bezüglich ihrer Reducirbarkeit in der Mitte zwischen den Dialkyl- und rein aliphatischen Fulgensäuren.

Die Formel einer dritten Butendicarbonsäure  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot COOH$   
 $(CH_3)_2CH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot COOH$   
glauben wir nicht discutiren zu dürfen (vergl. diese Berichte 37, 2663 [1904]).

Die Dimethylcumylfulgide haben gleiches Molekulargewicht. Sie sind beide gelb, aber von verschiedener Farbnuance. Das Absorptionsspectrum ihrer  $\frac{1}{32}$ -Chloroformlösungen enthält bei beiden Isomeren eine fortlaufende Bande im Violett. Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten die Wellenlängen in Millionstel Millimetern und beziehen sich auf die Verwendung 1 cm dicker Schichten.

	Dimethylcumylfulgid (aus Säure Schmp. 225°)	Allo-Dimethylcumylfulgid (aus Säure Schmp. 208°)
Schmelzpunkt . . .	85°	112°
Körperfarbe . . .	wie monokliner Schwefel	wie Stangenschwefel
Beginnende Absorption	bei $\lambda$ 428	bei $\lambda$ 446
Totale Absorption . .	• » 419	• » 430

Das niedriger schmelzende Fulgid wird durch Belichtung seiner jodhaltigen Benzollösung zur Hauptsache in das Allofulgid umgelagert. Von beiden Stereoisomeren ist also das Allofulgid das gegen Licht stabilere; es hat die tiefere Farbnuance. Gerade die letztere Tatsache verdient besondere Beachtung; sie wird bei Besprechung anderer analoger Fälle später nochmals erwähnt werden.

Jedenfalls ist die Isomerie der beiden Cumyl-dimethyl-fulgide von ganz anderer Art, als diejenige der früher erwähnten Phenyl-dimethyl-fulgide<sup>1)</sup>.

#### Darstellung der beiden Dimethyl-cumyl-fulgensäuren.

Aequimolare Mengen Cuminol und Teraconsäureester (je 1 Mol.) werden zu Natriumäthylat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung getropft. Bei viertägiger Kühlung im Eiskochsalzgemisch und nach mehrtägigem Verweilen bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch gelb. Die sich allmählich bildende, anfangs gelatinöse Salzmasse wird nach dreistündigem Aufkochen körnig. Ausbeute 80 Procent. Sie wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit zehnprocentigem Barytwasser gekocht. Hierbei bilden sich verschieden lösliche Baryumsalze, die zur Entfernung von unverändertem Cuminol und anderen Beimengungen mit absolutem Alkohol extrahirt werden.

#### I. $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -cumyl-fulgensäure (aus dem schwer löslichen Baryumsalze).

Die bei der Zersetzung des Salzes entstehende Säure ist leicht abzufiltriren. Sie wird zuerst mit Benzol extrahirt und dann aus verdünntem Alkohol oder besser aus 80-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Im letzteren Falle erhält man mikroskopisch kleine Aggregate, die bei 215° zu erweichen be-

<sup>1)</sup> Vergleiche die voranstehende Abhandlung.

ginnen und bei 225° unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzen.

0.1710 g Subst.: 0.4422 g CO<sub>2</sub>, 0.1072 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.78, H 7.01.

Gef. » 70.53, » 7.03.

Die Säure ist löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie wird in kalter sodaalkalischer Lösung durch Permanganat momentan oxydirt unter Bildung von Cuminol (Nachweis durch Geruch und reducirende Wirkung), Aceton (Nachweis durch Indigobildung mit *o*-Nitrobenzaldehyd) und Oxalsäure.

Baryumsalz, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Flockiger, schaumartiger Niederschlag bei Zusatz von Chlorbaryum zur siedenden, neutralen Natriumsalzlösung. Verliert beim Erhitzen auf 150° etwa 1 Mol. Wasser, bei 170° die Gesamtmenge des Krystallwassers.

0.2929 g Subst. verloren bei 170° 0.0212 g H<sub>2</sub>O. — 0.4055 g Subst., exsiccator trocken: 0.2049 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3377 g Subst., exsiccator trocken: 0.1704 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.84, Ba 23.89.

Gef. » 7.24, » 29.74, 29.70.

#### α,α-Dimethyl-δ-cumyl-fulgid.

Darstellung durch zweiundeinhalbständiges Kochen von 10 g Säure mit fünffacher Menge Acetylchlorid. Krystallisiert beim allmählichen Eindunsten der röthlichgelben Reaktionsflüssigkeit in theilweise sehr grossen, gelben Gebilden, aus Gasolin in schiefen Blättchen, aus Petroläther in stark lichtbrechenden, hellgelben, scharfkantigen Gebilden von der Farbe des monoklinen Schwefels. Schmp. 85°.

0.1699 g Subst.: 0.4694 g CO<sub>2</sub>, 0.1016 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.50, H 6.73.

Gef. » 75.35, » 6.70.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's

Siedemethode in Chloroformlösung.

19.68 ccm CHCl<sub>3</sub> | 0.2189 g Subst. | 0.14° Erhöhung

19.68 » | » | 0.4017 » | 0.25° »

Ber. M.-G. 270. Gef. M.-G. 290, 298.

Das Fulgid ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Ligroin. Ein frisch dargestelltes Präparat hatte eine viel tiefere Farbnuance als ein solches, welches vier Monate im Dunkeln aufbewahrt worden war. Aehnliche Beobachtungen sind bei vielen anderen Fulgiden gemacht worden.

#### II. Allo-α,α-Dimethyl-δ-cumyl-fulgensäure (aus den leichter löslichen Baryumsalzen).

Die Mutterlauge der schwer löslichen Baryumsalze wird zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure gesättigt, vom Baryumcarbonat

abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Die bei der Zersetzung des rückständigen Salzes resultirende Allosäure hat ungefähr die gleichen Löslichkeiten wie ihre höher schmelzende Isomere. Sie wird daher zunächst auf gleiche Weise gereinigt und schliesslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Mikroskopisch kleine, sechseckige Tafeln, an denen meist zwei gegenüberliegende Kanten stark verkürzt sind. Sie beginnt bei  $200^{\circ}$  zu schmelzen und zersetzt sich lebhaft bei  $208^{\circ}$  unter Gelbfärbung.

0.1890 g Subst.: 0.4881 g  $\text{CO}_2$ , 0.1178 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4$ . Ber. C 70.78, H 7.01.

Gef. » 70.43, » 6.99.

Sie entfärbt in kalter sodaalkalischer Lösung momentan eine Permanganatlösung unter Bildung von Cuminal, Aceton und Oxalsäure. Zum Unterschied von ihrer höher schmelzenden Isomeren wird sie schon durch Kochen mit hochprocentiger Essigsäure anhydrisirt.

#### Allo- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -cumyl-fulgid.

Darstellung durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid oder Eisessig. Ferner durch Belichtung einer jodhaltigen Benzollösung des isomeren, oben beschriebenen Fulgides (Schmp.  $85^{\circ}$ ). Diese Reaction, bei der ausserdem noch andere Producte entstehen, soll später eingehend beschrieben werden. Gelbe, lanzettförmige Blättchen mit grünlichem Reflex (aus Gasolin), lange Prismen mit nicht ausgebildeten Endflächen von der Farbnuance des Stangenschwefels (aus Petroläther). Schmp.  $112^{\circ}$ .

0.1502 g Subst.: 0.4140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0922 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 75.50, H 6.73.

Gef. » 75.17, » 6.88.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode in Chloroformlösung.

22.67 ccm  $\text{CHCl}_3$  0.3939 g Subst.  $0.21^{\circ}$  Erhöhung.

Ber. M.-G. 270. Gef. M.-G. 302.

Die Löslichkeiten des Allofulgides sind nahezu dieselben wie die des Isomeren. Durch alkoholisches Kali wird es wieder in die Allosäure zurückverwandelt.

#### Reduction der beiden Dimethyl-cumyl-fulgensäuren.

I. Eine alkalische Lösung von 3 g Fulgensäure (Schmp.  $225^{\circ}$ ) wird allmählich mit der dreissigfachen der zur Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff erforderlichen Menge eines vierprocentigen Natriumamalgams innerhalb zehn Stunden unter Röhren, Erwärmen und beständigem Einleiten eines Kohlensäurestromes versetzt. Beim Ansäuern fällt eine anfangs syrupöse Säure aus, die nach längerem Stehen theilweise erstarrt. Sie ist in diesem Zustande leicht löslich in den gebräuchlichsten Solventien und wird am besten aus Schwefelkohlenstoff oder auch aus seinem Aether-Petroläther-Gemisch um-

krystallisirt. Im ersten Falle erhält man kleine, schiefwinkelige, verfilzte Blättchen, welche bei 140° schmelzen.

0.1459 g Sbst.: 0.3728 g CO<sub>2</sub>, 0.0992 g H<sub>2</sub>O. — 0.1030 g Sbst.: 0.2670 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.29, H 7.66.

Gef. » 69.69, 70.70, » 7.62, 7.81.

Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmen leidlich mit den für eine dihydrierte Fulgensäure berechneten überein. Eine tetrahydrierte Säure C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> würde verlangen für C = 69.80 und für H = 8.30; die ursprüngliche Fulgensäure C = 70.78, H = 7.01. Dass die bei der Reduction erhaltene Säure etwa ein Gemenge der drei oben genannten Verbindungen ist, scheint ausgeschlossen, da erstens ihr Schmelzpunkt scharf ist, da zweitens ihre Krystalle als einheitlich erkannt wurden und da letztens eine Probe der Säure nach Zerstörung eines Theiles durch Oxydation ihre früheren Eigenschaften beibehalten hatte. Wir bereiteten für den letzten Versuch eine sodaalkalische Lösung der Säure, träufelten eine zur totalen Spaltung ungenügende Menge Permanganatsolution hinzu, extrahirten das entstandene Cuminol mit Aether und fällten die Säure aus. Sie schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren zwischen 135—137°, also fast genau bei der gleichen Temperatur wie vor der partiellen Oxydation. Eine nochmalige Analyse lieferte folgende Werthe:

0.1524 g Sbst.: 0.3875 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O.

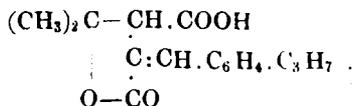
C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.29, H 7.66.

Gef. » 69.35, » 7.88.

Wir schliessen aus diesem Befunde, dass die Butandicarbonsäure frei von wesentlichen Beimengungen gewesen sein muss. Die Säure wird leicht durch Acetylchlorid unter Gelbfärbung anhydrisirt.

II. Bei der in gleicher Weise ausgeführten Reduction der Allofulgensäure (Schmp. 208°) entstand dieselbe Butendicarbonsäure: sie schmolz ebenfalls bei 140° und war krystallographisch identisch mit der oben beschriebenen.

Ausser den beiden stereoisomeren Dimethylcumylfulgensäuren fanden wir unter den Reactionsproducten des Cuminols auf Teraconsäure-ester in einem einzigen Falle noch eine dritte Säure C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Sie ist isomer mit den beiden Ersten, schmilzt aber im Gegensatz zu diesen ohne Zersetzung und lässt sich selbst durch siedendes Acetylchlorid nicht anhydrisiren. Die Titration lieferte Werthe, die am besten vereinbar sind mit der Formel einer einbasischen Lactonsäure:



α-Cumyliden-δ,δ-dimethyl-paraconsäure.

Im Einklang mit dieser Auffassung steht auch die Thatsache, dass diese Säure bei gelinder Oxydation unter Abspaltung von Cuminol zerfällt.

Isolirung der Paraconsäure aus den Benzolextracten der beiden Dimethyleumylfulgensäuren. Diese Extracte hinterliessen beim Verdampfen braune, syrupöse Massen, die durch systematische Behandlung mit Benzol und mit Wasser zunächst in zwei Antheile zerlegt werden konnten; einerseits in Teraconsäure (entstanden durch Verseifung des ursprünglich vorhandenen Esters) andererseits in ein Gemenge der drei farblosen isomeren Säuren. Ihre Trennung wollte anfangs nicht gelingen; erst durch wiederholtes Erwärmen mit Acetylchlorid kamen wir zum Ziel. Hierdurch werden nämlich die beiden Dimethyleumylfulgensäuren in ihre gelben Anhydride verwandelt, während die »dritte« Säure nicht verändert wird. Sie bleibt als weisse Krystallmasse zurück, wenn man die Anhydride dem Verdampfungsrückstande der Reactionsmasse mit Petroläther entzieht. Die Säure schmolz nach vorherigem Erweichen bei  $197^{\circ}$  ohne Zersetzung. Ob sie ganz frei von irgend welchen Beimengungen war, konnten wir bei der geringen, uns zur Verfügung stehenden Menge nicht feststellen. Die eine Elementaranalyse lieferte leidlich stimmende Werthe für  $C_{17}H_{20}O_4$ .

0.1472 g Subst.: 0.3785 g  $CO_2$ , 0.1020 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}O_4$ . Ber. C 70.78, H 7.01.

Gef. » 70.13, » 7.77.

Die Säure unterscheidet sich in ihren Löslichkeiten wenig von ihren Isomeren.

Titrirung. Die Basicität lässt sich nicht scharf bestimmen, da die Lactonmonocarbonsäure schon bei Zusatz des Normalalkalis unter partieller Ringspaltung in die zugehörige Oxydicarbonsäure übergeht, und da umgekehrt bei Zusatz der Normalsäure zu einer alkalischen Lösung der Oxydicarbonsäure unter theilweisem Ringschluss die Paraconsäure zurückgebildet wird.

1. Eine alkoholisch-wässrige Lösung von 0.0602 g Paraconsäure brauchten bis zur Röthung des vorher zugesetzten Phenolphthaleins 3.05 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, während sich für  $C_{16}H_{19}(COOH)$  2.09 berechnen. Dies entspricht einem Verhältniss von 54 pCt. Lactonsäure und 46 pCt. Oxydicarbonsäure. Einige Stunden nach der Neutralisation wird die Flüssigkeit farblos; die geringe Menge des überschüssig zugesetzten Alkalis wird also zu weiterer Bildung von Dicarbonsäure verwandt.

2. Eine vorher mit überschüssigem Alkali (6.3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge = 3 Mol.) versetzte Lösung von 0.0602 g Säure brauchten bis zur Neutralisation 3.75 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure. In diesem Falle ist das Verhältniss 20.5 pCt. Lactonsäure und 79.5 pCt. Oxydicarbonsäure. Kurze Zeit nach der Neutralisation reagirt die Flüssigkeit wieder alkalisch zum Zeichen, dass das Gleichgewicht der beiden Säuren resp. ihrer Salze sich zu Gunsten der Lactonsäure verschoben hat.