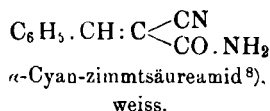
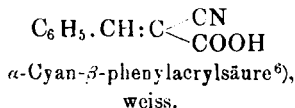
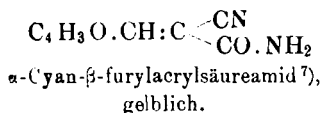
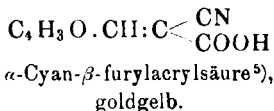
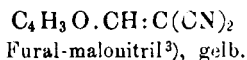


708. Hans Stobbe und Richard Eckert: Eine Parallele farbiger Furyl- und Phenyl-Fulgide. (II. Abhandlung über Butadienverbindungen).

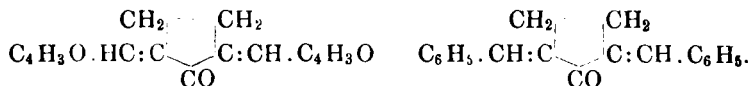
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1905.)

Bei einer Gegenüberstellung analog constituirter Verbindungen der Furan- und Benzol-Reihe kann man sehr häufig einen Unterschied in der Farbe oder in der Farbnuance constatiren. So ist z. B. die β -Furallävulinsäure¹⁾, $C_4H_3O.CH:C(CO.CH_3).CH_2.COOH$, gelb, während die β -Benzallävulinsäure²⁾, $C_6H_5.CH:C(CO.CH_3).CH_2.COOH$, weiss ist. Ganz ähnlich ist die Farbdifferenz bei einigen Derivaten der Fural- und der Benzal-Malonsäure.



Sind die zu vergleichenden Stoffe beide farbig, so wird in der Regel die Furylverbindung eine tiefere Nuance haben, als die entsprechende Phenylverbindung. Das Difural-cyclopentanon⁹⁾ (Pyroxanthin) ist orange-gelb; das Dibenzal-cyclopentanon citronengelb¹⁰⁾.



Wir erkennen also aus diesen wenigen, leicht zu vermehrenden Beispielen, dass die chromophoren Eigenschaften des Furyls stärker

1) E. A. Kehrer und W. Kleeberg, diese Berichte 26, 347 [1893].

2) H. Erdmann, diese Berichte 18, 3441 [1885]; Ann. d. Chem. 254, 182 (1889).

3) Heuck, diese Berichte 28, 2252 [1895]. 4) Derselbe, loc. cit. 2253.

5) Bechert, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 16 [1894].

6) Carrick, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 506 [1892].

7) und 8) Heuck, diese Berichte 28, 2253 [1895].

9) H. B. Heill, diese Berichte 10, 938 [1877]; 11, 456 [1878]; D. Vorländer, diese Berichte 29, 1839 [1896].

10) D. Vorländer, loc. cit.

sind, als diejenigen des Phenyls. Diese allgemein gültige Regel auch auf dem Specialgebiete der Fulgide¹⁾ zu bestätigen, war die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung. Wir haben drei verschiedene furylsubstituirte Fulgide synthetisch dargestellt und bringen sie nunmehr in Parallele mit den analog constituirten Phenylfulgiden. Alle sechs zu vergleichenden Verbindungen sind farbig; ihre Chloroformlösungen zeigen ein Spectrum mit fortlaufenden, gut begrenzten Absorptionsbanden, die das Gebiet der brechbarsten Strahlen bedecken. In der folgenden Zusammenstellung ist zuerst die Körperfarbe, dann aber auch die Lage der beginnenden und der totalen Absorption für 1 cm dicke Schichten äquimolarer Chloroformlösungen ($v = 32$) in Wellenlängen angegeben. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Beginn der eben sichtbaren Bande; die dahinter stehenden den Anfang der totalen Absorption.

- | | |
|---|--|
| <p>I. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 α-Furyl-δ, δ-dimethylfulgid,
 Körperfarbe: hellorange,
 $\lambda = (444) 431$.</p> | <p>IV. $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 Phenyl-dimethylfulgid²⁾,
 hellgelb,
 $\lambda = (418) 412$.</p> |
| <p>II. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 α-Furyl-δ, δ-diphenylfulgid,
 Körperfarbe: bichromatroth,
 $\lambda = (563) 547$.</p> | <p>V. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 Triphenylfulgid³⁾,
 orangeroth,
 $\lambda = (537) 513$.</p> |
| <p>III. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 α, δ-Difurylfulgid,
 Körperfarbe: rothbraun,
 $\lambda = (516) 508$.</p> | <p>VI. $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}:\text{C}:\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \end{array}$
 α, δ-Diphenylfulgid⁴⁾,
 citronengelb,
 $\lambda = (456) 448$.</p> |

Diese Tabelle zeigt uns zunächst die starke Farbvertiefung bei Anhäufung der Phenyl- und Furyl-Reste, ferner aber auch die höchst augenfälligen Unterschiede in der Körperfarbe und in dem Absorptionsspectrum der miteinander vergleichbaren Fulgide I und IV, II und V, III und VI. Besonders gross ist diese Differenz bei dem letzten Paare, bei dem ein zweimaliger Ersatz der Phenyle durch die Furyle stattgefunden hat.

Auch bei den drei Fulgensäuren äussert sich der chromophore Charakter des Furylrestes; alle drei sind gelb, selbst die Furyldi-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3673 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 3893 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 3680 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 38, 3681 [1905].

methyl- und die Difuryl-Fulgensäure im Gegensatz zu den analog constituirten, farblosen Phenylverbindungen.

Zur Synthese der drei Säuren dienten einerseits Furol, andererseits die Ester der Teraconsäure, Diphenylitaconsäure und der Bernsteinsäure. Die Ausbeuten sind wenig befriedigend, weit schlechter, als bei den analogen Reactionen mit Benzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Furol bei Gegenwart von Natriumäthylat leicht verharzt und sich somit von vornherein der Reaction mit den Estern entzieht. Besonders deutlich äussert sich diese Erscheinung bei Verwendung des Bernsteinsäureesters, weniger bei den leichter reagirenden Itaconsäureestern.

α-Furyl-δ,δ-dimethyl-fulgensäure (α-Fural-teraconsäure),
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{COOH}$
 $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}:\text{CH}:\text{C}:\text{COOH}$

Darstellung: Aus Furol und Dimethylitaconsäureester.

45 g Dimethylitaconsäureester (1 Mol), 30 g Furol ($1\frac{1}{2}$ Mol) 9.7 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol. Das aus diesem Reaktionsgemisch nach zweitägiger Kühlung, dreitägigem Verweilen bei Zimmertemperatur und kurzem Aufkochen abgeschiedene Natriumsalz lässt sich gut abfiltriren. Es krystallisirt aus 70-procentigem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen.

Die beim Ansäuern dieser wässrigen Lösung niedergeschlagene Furyldimethylfulgensäure krystallisirt aus 20-procentiger Essigsäure in kleinen, rhombenförmigen Gebilden von gelblichweisser Farbe. Die Säure erweicht bei 204° und schmilzt unter starker Zersetzung bei 218°. Ausbeute 25 pCt.

0.2205 g Subst.: 0.4893 g CO_2 , 0.1121 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5$. Ber. C 61.01, H 5.76.

Gef. » 60.50, » 5.67.

α-Furyl-δ,δ-dimethyl-fulgid.

Da die Fulgensäure auf Zugabe von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur zum grossen Theile verharzt, muss man die beiden Ingredientien bei Eiskochsalzkühlung auf einander reagiren lassen. Die Säure löst sich allmählich mit dunkelgelber Farbe auf. Beim vorsichtigen Eindunsten im Exsiccator über Natronkalk hinterbleibt ein braunes Oel, welches nach dem Anreiben mit wenig Aether zu braunen Krystallen erstarrt. Sie werden aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisirt.

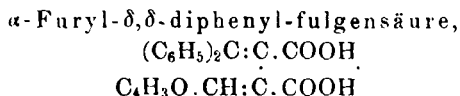
Kleine, hellorangefarbene, monokline Prismen, die bei 63° ohne Zersetzung schmelzen

0.1346 g Subst.: 0.3252 g CO_2 , 0.0556 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 66.05, H 4.58.

Gef. » 65.82, » 4.60.

Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bildet mit concentrirter Schwefelsäure (1 : 15000) eine anfangs gelbe, dann grünbraune, schliesslich rothbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser wieder gelb wird; eine Abscheidung erfolgt hierbei nicht.



Darstellung: Aus Furoil und Diphenylitaconsäureester nach dem allgemeinen Verfahren ¹⁾.

Aus der Lösung von 35 g Diphenylitaconsäureester (1 Mol), 5 g Furoil ($1\frac{1}{2}$ Mol), 4.8 g Natrium in 75 g Alkohol fällt nach zweitägiger Kühlung und darauffolgendem mehrstündigem Erhitzen ein Natriumsalz nieder, welches aus 70-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die aus diesem Salz abgeschiedene Fulgensäure wird aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält gelblich schimmernde Blättchen, welche beim Erwärmen unter Dunkelfärbung ihr Krystallbenzol verlieren.

0.1234 g Sbst. verloren bei 100° 0.0258 g Benzol. — 0.1868 g desgl. 0.0406 g.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_6$. Ber. C_6H_6 17.81. Gef. C_6H_6 20.90, 21.19.

Das Plus an Gewichtsverlust wird wohl zum Theil auf gleichzeitige Anhydrisirung zurückzuführen sein.

Die benzolfreie Säure färbt sich bei 187° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 202°; ihre Elementaranalyse verursachte, wie diejenige der meisten Fulgensäuren, grosse Schwierigkeiten.

0.2223 g Sbst.: 0.5937 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 0.5116 g CO_2 , 0.0850 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 73.33, H 4.44.

Gef. » 72.84, 72.73, » 4.41, 4.90.

Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol schwer löslich.

Das Natriumsalz. Weisse Täfelchen (aus 70-procentigem Alkohol), Sie verwittern beim Erhitzen auf 100°. Ob hierbei Wasser, Alkohol oder beides entweicht, wurde nicht constatirt. Der Gewichtsverlust betrug ca. 24.5 pCt.

0.3148 g Salz verloren bei 100° 0.0766 g. — 0.2705 g desgl. 0.0665 g.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.	Ber. H_2O	23.80.	} Gef. 24.33, 24.58.
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.	Ber. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	25.40.	
$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.	Ber. $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	24.22.	

0.2382 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0820 g Na_2SO_4 . — 0.2040 g Sbst.: desgl. 0.0713 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Na}_2$. Ber. Na 11.38. Gef. Na 11.12, 11.30.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2656 [1904].

α -Furyl- δ, δ -diphenyl-fulgid.

Bildet sich sehr leicht beim Uebergiessen der Dicarbonsäure mit kaltem Acetylchlorid. Es hinterbleibt beim Eindunsten der anfangs gelben, später rothen Lösung in Form einer Kruste. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Prismen, die wahrscheinlich ein Molekül Schwefelkohlenstoff enthalten. Sie verwittern an der Luft so schnell, dass der Gehalt an Krystallflüssigkeit nicht genau hat bestimmt werden können.

0.2280 g Sbst. verloren 0.0347 g CS₂. — 0.1567 g Sbst.: 0.0237 g CS₂.
— 0.2149 g Sbst.: 0.0292 g CS₂. — 0.1365 g Sbst.: 0.0169 g CS₂.

C₂₂H₁₄O₄ + CS₂. Ber. CS₂ 18.18. Gef. CS₂ 15.21, 15.12, 13.54, 12.16.

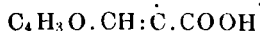
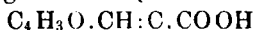
Das schwefelkohlenstofffreie Fulgid ist bichromatroth; seine Farbe ist ähnlich der des Antimonpentasulfides. Es schmilzt bei 156° ohne Zersetzung.

0.1933 g Sbst.: 0.5447 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.2393 g Sbst.: 0.6746 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₄. Ber. C 77.19, H 4.09.

Gef. » 76.72, 76.89, » 4.13, 4.01.

Das Fulgid ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure (1 : 15000) entsteht eine zuerst grüne, dann braune Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser grünblaue Flocken absetzt.

 α, δ -Difuryl-fulgensäure (Difural-bernsteinsäure),

Diese Säure ist bereits von Fr. Fichter und Beda Scheuermann¹⁾ dargestellt nach einem von Stobbe²⁾ für die Synthese der analog constituirten Dibenzalbernsteinsäure angegebenen Verfahren. Ausser der Difurylfulgensäure entsteht dabei die Furitaconsäure, C₄H₃O.CH:C(COOH).CH₂.COOH³⁾. Je nach dem Mengenverhältniss von Aldehyd und Ester variirt die Ausbeute an beiden Säuren; bei Verwendung von 1 Mol Furol auf 1 Mol Ester entsteht relativ mehr der Ersteren, bei Verwendung von 2 Molen Aldehyd fast nur die Letztere. Die genannten Forscher geben über die Ausbeuten nichts an. Sie sind auch wenig befriedigend. Einerseits wird durch Einwirkung des Alkalis, auf das Furol an sich, viel Harz gebildet, und andererseits verwandelt sich der Aldehyd unter dem Einflusse des Natriumäthylates in bekannter Weise in Brenzschleimsäure und Furfur-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1626 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 27, 2405 [1894].

³⁾ Analog der Bildung von Phenylitaconsäure bei der Synthese der Dibenzalbernsteinsäure.

alkohol. Wegen diesen Nebenreactionen hielt man für angezeigt, zur Synthese der Fulgensäure einen Ueberschuss von Furol, also 3 Mole auf 1 Mol des Esters und auf 2 Mole Natriumäthylat zu verwenden. Wir verfahren genau wie bei der Bereitung der Dibenzalbernsteinsäure.

Der aus der Reactionsmasse abgeschiedene braune Salzschlamm wird in Wasser aufgenommen, die erhaltene alkalische Lösung neutralisirt, zur Trockne eingedampft und nach erschöpfender Extraction mit Chloroform durch Zufügen von Schwefelsäure zersetzt. Die hierbei resultirenden syrupösen Säuren werden durch Kochen mit Barythydrat verseift und die entstandenen Baryumsalze in der loc. cit. angegebenen Weise weiter verarbeitet. Sind diese Salze selbst oder die daraus abgeschiedenen Säuren gefärbt, so werden sie nochmals mit Chloroform extrahirt und im wesentlichen die früheren Operationen wiederholt. Die Ausbeute an der aus löslichen Baryumsalzen gewonnenen Fulgensäure betrug auch in diesem Falle nur 15 pCt.

Die Difurylfulgensäure ist hellgelb; sie wird beim Erhitzen auf 180° dunkler und schmilzt bei 227—228° unter starker Zersetzung. Ihre wässrig-alkoholischen Lösungen werden beim Einengen braun. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure (1:15000) mit einer anfangs grünen, dann rothen, schliesslich braunrothen Farbe und grünlicher Fluorescenz, die sich nicht weiter verändert. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich nichts aus; es scheint also totale Sulfurirung erfolgt zu sein.

Difuryl-fulgid.

Darstellung durch dreistündiges Kochen der Säure mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid. Nur ein kleiner Theil der Säure löst sich mit gelber Farbe auf; der ungelöste Theil färbt sich anfangs ebenfalls gelb, verwandelt sich aber allmählich in das schwer lösliche braunrothe Anhydrid. Es wird abfiltrirt und aus Chloroform umkrystallisirt.

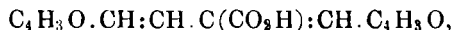
Rhombische Krystalle. Schmp. 204° unter vorheriger Erweichung von 197° an.

0.1538 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1527 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₁₄H₈O₅. Ber. C 65.63, H 3.13,
Gef. » 65.47, 65.81, » 3.69, 3.47.

Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure die gleichen Farbreactionen wie die zugehörige Säure.

Dasselbe Fulgid ist inzwischen auch von Titherley und Spencer¹⁾ unter dem Namen Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid beschrieben worden. Sie erhielten es neben der Difuralpropionsäure,



durch Erwärmen von Furol, Essigsäureanhydrid und bernsteinsäurem Natrium, also bei einer Reaction, die vor ihnen bereits von Fichter und Scheuermann²⁾ unter ganz denselben Bedingungen ausgeführt worden war. Die beiderseits erhaltenen Resultate stimmen nicht wohl überein. Abgesehen davon, dass die Letzteren das Fulgid überhaupt nicht beobachtet haben, differiren auch die Angaben über die Eigenschaften, vornehmlich über die Schmelztemperatur der Difuralpropionsäure, recht bedeutend. Ebenso abweichend sind Titherley's und Spencer's Berichte über die Eigenschaften des Fulgids und der auch von ihnen daraus dargestellten Fulgensäure. Wir begnügen uns, diese Angaben in aller Kürze zu registriren.

Difuralpropionsäure, Schmp.	213 ⁰	(Th. u. Sp.)
»	» 195—197 ⁰	(F. u. Sch.)
Difurylfulgensäure,	» 185—187 ⁰	(Th. u. Sp.)
»	» 217—225 ⁰	(F. u. Sch.)
	» 227—228 ⁰	(St. u. Eck.)
Difurylfulgid,	» 187 ⁰	(Th. u. Sp.)
»	» 204 ⁰	(St. u. Eck.)

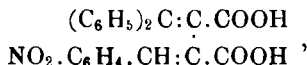
709. Hans Stobbe und Albert Küllenberg: Gelbe Nitro-triphenylfulgensäuren und ihre rothen Fulgide.

(12. Abhandlung über Butadienverbindungen)³⁾.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1905.)

Die drei Nitro-triphenylfulgensäuren der *o*-, *m*-, und *p*-Reihe:



kann man in bequemer Weise und mit verhältnissmässig guten Ausbeuten gewinnen durch Condensation der drei Nitrobenzaldehyde mit γ -Diphenylitaconsäureester⁴⁾.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 183 [1904]. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Die voraufgegangenen Abhandlungen, Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904], 38, 3673, 3682, 3893, 3897 [1905] und die voranstehende Mittheilung.

⁴⁾ Stobbe, Ann. d. Chem. 308, 97 [1899].