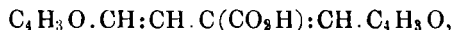


Dasselbe Fulgid ist inzwischen auch von Titherley und Spencer¹⁾ unter dem Namen Difurfurylidenbernsteinsäureanhydrid beschrieben worden. Sie erhielten es neben der Difuralpropionsäure,



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.)

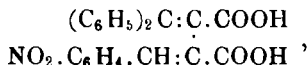
709. Hans Stobbe und Albert Küllenberg: Gelbe Nitro-triphenylfulgensäuren und ihre rothen Fulgide.

(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:



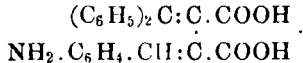
kann man in bequemer Weise und mit verhältnissmässig guten Ausbeuten gewinnen durch Condensation der drei Nitrobenzaldehyde mit γ -Diphenylitaconsäureester⁴⁾.

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

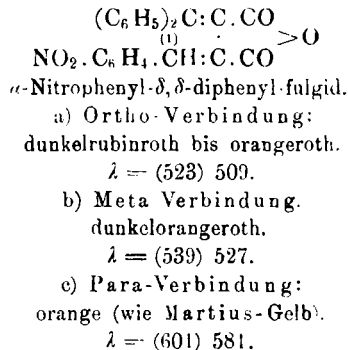
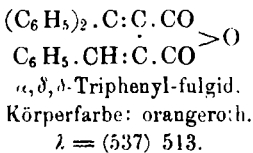
³⁾ Die voraufgegangenen Abhandlungen, Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904], 38, 3673, 3682, 3893, 3897 [1905] und die voranstehende Mittheilung.

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

Alle drei Säuren lassen sich leicht durch Acetylchlorid anhydri- siren. Sie werden in sodaalkalischer Lösung durch Permanganat oxy- dirt unter Bildung von Benzophenon und denjenigen Aldehyden, die zu ihrer Synthese dienten; an Stelle der Letzteren treten natürlich auch die zugehörigen Nitrobenzoesäuren auf. Bei der Reduction in ammoniakalischer Eisenvitriollösung entstehen die drei isomeren Amino- triphenylfulgensäuren:



Sowohl die Nitrosäuren selbst, als auch deren Salze sind gelb, ihre Fulgide roth. Um die verschiedenen Farbtöne der Letzteren im Vergleich mit der Nuance des Triphenylfulgides bequem über- sehbar zu machen, ist die folgende Tabelle aufgestellt worden. Wir finden darin zunächst die Körperfarben der Fulgide; ferner aber auch die Lage der Absorptionsbanden, welche äquimolare $\frac{1}{32}$ -Chlo- roformlösungen der Fulgide in 1 cm dicker Schicht im Spectrum hervorbringen. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Wellen- längen, bei denen die Absorptionsbande zuerst sichtbar wird, die da- hinter stehenden Zahlen die Linie der totalen Absorption.



Die Absorptionsbanden aller drei Nitrotriphenylfulgide bedecken also das ganze Spectralgebiet vom Violet bis zum Grün. Am weitesten nach dem rothen Ende erstreckt sich die Bande der *p*-Verbindung; ihre Lösung hat daher auch die tiefste Nuance. Die Banden der *o*- und der *m*-Verbindung sind dagegen ungefähr gleich derjenigen des nicht nitrirten Triphenylfulgides. Diese Thatsache ist sehr auf- fallend; wir hatten erwartet, dass alle Nitrotriphenylfulgide in Folge des neu hinzutretenden Chromophors einen wesentlich tieferen Farbent- on haben würden, als das nicht substituirte Triphenylfulgid.

Die Körperfarben der Nitrotriphenylfulgide sind sehr verschieden. Dies gilt nicht nur für ihre gut ausgebildeten Krystalle, sondern auch

für die feinst zerriebenen Pulver im durchscheinenden und auffallenden Lichte. Die *o*-Verbindung hat die tiefste, die *p*-Verbindung hat die höchste Nuance; die letztere ist sogar weit heller, als die des nicht nitrirten Fulgides. Hieraus ergibt sich, dass die Töne der Körper- und der Lösungs-Farben bei den drei isomeren Nitrotriphenylfulgiden in umgekehrter Folge wechseln.

Auch noch eine andere optische Eigenschaft der drei Nitro-Triphenylfulgide verdient besonders hervorgehoben zu werden: der stark ausgeprägte Pleochroismus ihrer Krystalle. Dieser ist bei den durchweg monoklinen Individuen theilweise so auffällig, wie bei dem Piemontit¹⁾, demjenigen Minerale, welches häufig als besonders typisches Beispiel dieser Erscheinung erwähnt wird. Hr. Privatdocent Dr. Reinisch, der in freundlichster Weise die krystallographische Untersuchung der drei Fulgide übernommen hatte, machte uns zuerst darauf aufmerksam. Wir sagen ihm auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank dafür. Die folgende Tabelle zeigt, welche Farben den Hauptschwingungsrichtungen entsprechen.

<i>o</i> -Nitro-triphenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid	Axe a nicht bestimmbar	Axe b braunroth bis olivengrün	Axe c blutroth
<i>m</i> -Verbindung . . .	ein wenig heller als c	citronengelb bis orange	blutroth
<i>p</i> -Verbindung . . .	orange	citronengelb	orange

I. α -*o*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenylfulgensäure.

Darstellung: Aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylitaconsäureester.

25 g Diphenylitaconsäureester, 11.2 g Nitrobenzaldehyd, 3.4 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol. Reaktionsgemisch erwärmt sich schwach; im Verlauf von drei Tagen allmähliche Abscheidung von Natriumsalzen (Ausbeute 60–70 pCt.). Sie werden abfiltrirt und zur Verseifung vorhandener Estersalze mit 5-proc. Natronlauge gekocht.

Beim Erkalten fällt das Natriumsalz der Dicarbonsäure aus. Gelbe, glänzende Blättchen aus Wasser; gelbe, monokline Prismen aus 50-proc. Alkohol.

0.2567 g Sbst. (bei 120⁰ getrocknet): 0.0803 g Na₂SO₄. — 0.1697 g Sbst. (bei 120⁰ getrocknet): 0.0515 g Na₂SO₄.

C₂₄H₁₅NO₅Na₂. Ber. Na 10.02. Gef. Na 10.13, 9.83.

¹⁾ Axe a citronengelb bis orange, b rosa bis amethystfarben, c carminroth.

α -o-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgensäure.

Hellgelbe, 1 Mol Krystallalkohol enthaltende Nadeln (aus 50-proc. Alkohol). Sie schmelzen bei 223–224° unter Gasentwickelung und färben sich von 180° an roth.

0.2191 g exsiccatorrockne Säure verloren bei 105° 0.0224 g.

0.2332 g „ „ „ „ „ „ 0.0234 g.

$C_{24}H_{17}NO_6 + C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 9.98. Gef. C_2H_6O 10.22, 10.03.

0.1967 g Sbst.: 0.5002 g CO_2 , 0.0784 g H_2O . — 0.2098 g Sbst.: 6.75 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{24}H_{17}NO_6$: Ber. C 69.40, H 4.10, N 3.37.

Gef. » 69.36, » 4.43, » 3.68.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether.

Piperidinsalz, $C_{24}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$. Bildung bei Zusatz von Piperidin zur möglichst concentrirten, alkoholischen Lösung der Säure. Krystallisirt bei vorsichtigem Eindunsten der kalten Lösung in hellgelben, bei 201–202° unter Zersetzung schmelzenden Nadelchen.

0.1340 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 8.3 ccm N (14.5°, 749 mm).

$C_{24}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.20.

 α -o-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid.

Darstellung durch vierstündiges Kochen von 10 g Säure¹⁾ mit 150 g Acetylchlorid. Lässt man die Lösung in offener Schale an freier Luft eindampfen, so gewinnt man grosse, rubinrothe, monokline Krystalle. (Vorhandene Flächen ∞ P.P ∞ ; statt ersterer Form bisweilen P. Auffallend stark pleochroitisch [s. o.]). Ausbeute 70–75 pCt. Die nicht anhydrisirte Säure kann aus der Eisessig-Mutterlauge wiedergewonnen werden. Aus einem Gemenge von Chloroform und Alkohol krystallisirt das Anhydrid in blutrothen Blättchen oder in dunkelrubinrothen, flächenreichen Gebilden; aus reinem Chloroform entweder in gleichfarbigen Formen oder in gelben, chloroformhaltigen Nadeln, die allmählich unter Gewichtsverlust zu orangerothem Pulver verwittern. Alle Modificationen schmelzen bei 207–208°. Ihre gegenseitigen Beziehungen werden augenblicklich eingehender studirt.

0.1580 g Sbst.: 0.4193 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . — 0.2085 g Sbst.: 6.35 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{24}H_{17}NO_5$. Ber. C 72.54, H 3.78, N 3.53.

Gef. » 72.38, » 3.99, » 3.56

Schwer löslich in Alkohol und Aether; löslich in der 60-fachen Menge Benzol und in der 20-fachen Menge Chloroform. Verhält sich gegen Wasser, Alkalien und Piperidin wie das Dibenzalbernsteinsäureanhydrid¹⁾.

Oxydation. Versuchsordnung genau wie bei der Dibenzalbernsteinsäure²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2244 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2245 [1904].

An Oxydationsproducten wurden aufgefunden: erstens Benzophenon in dem ätherischen Auszug der alkalischen Reactionsflüssigkeit; zweitens *o*-Nitrobenzoësäure, die von der gleichfalls vorhandenen ursprünglichen Fulgensäure durch Extraction mit heissem Wasser getrennt wurde; Identificirung durch Schmelzpunkt, Krystallform und süssen Geschmack.

II. α -*m*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgensäure.

Darstellung: Aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylitaconsäureester, genau nach dem für die Bereitung der *o*-Säure angegebenen Verfahren.

Das Estersalz, das sich bei dieser Synthese schon nach einer halben Stunde in einer Ausbeute von 85 pCt. aus der alkoholischen Reactionsflüssigkeit ausscheidet, wird zunächst mit 5-procentiger Natronlauge gekocht. Hierbei entsteht das

Natriumsalz der Fulgensäure, welches aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt wird. Schwach gelbliche Blättchen, die nach Verlust ihres Krystallwassers eine dunklere Nuance annehmen. Das Product konnte weder im Exsiccator, noch an freier Luft auf constantes Gewicht gebracht werden; eine Bestimmung des Wassergehaltes war also nicht ausführbar.

0.2045 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0631 g Na₂SO₄. — 0.2072 g Sbst.: 0.0636 g Na₂SO₄.

C₂₄H₁₅NO₆Na₂. Ber. Na 10.02. Gef. Na 10.00, 9.94.

Die α -*m*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgensäure krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in weissen, ätherhaltigen Blättchen (zuweilen auch in Prismen), die beim Erhitzen auf 120° gelb und trübe werden, an Gewicht verlieren und bei 221—222° unter Zersetzung schmelzen. Aus verdünnter Essigsäure erhält man direct gelbe Blättchen.

0.1992 g Sbst. (aus Aether, bei 120° getrocknet): 0.5042 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.1909 g Sbst. desgl.: 0.4846 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.3044 g Sbst. desgl.: 9.9 ccm N (22°, 749.5 mm).

C₂₄H₁₇NO₆. Ber. C 69.40, H 4.10, N 3.37.

Gef. » 69.03, 69.23, » 4.32, 4.15, » 3.66.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, noch leichter in Alkohol und Eisessig.

Das Piperidinsalz, C₂₄H₁₇NO₆(C₅H₁₁N)₂, entsteht auf Zusatz von Piperidin zur ätherischen Lösung der Säure. Schwach gelbe Nadelchen, die bei 177—178° unter Zersetzung schmelzen.

0.2761 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 17.2 ccm N (18°, 748.5 mm).

C₂₄H₁₇NO₆(C₅H₁₁N)₂. Ber. N 7.18. Gef. N 7.13.

α -*m*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid.

Darstellung durch mehrstündiges Kochen der Säure mit der 8—10-fachen Menge Acetylchlorid. Anhydrisirung fast vollständig.

Der beim Einengen der Reactionsflüssigkeit im trocknen Luftstrome hinterbleibende rothe Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und mit absolutem Alkohol bis zu beginnender Trübung versetzt. Ausscheidung des Anhydrids in feinen, orangerothen Nadeln, die aus Benzol in concentrisch gruppirten Prismen des monoklinen Systems krystallisiren (Vorhandene Flächen $\infty P. \infty P. P. \infty P \infty$; bisweilen Zwillinge, anscheinend nach ∞P). Der Farbenton entspricht vollkommen dem nicht nitrirten Triphenylfulgid¹⁾, d. h. also dem fein krystallinischen Azobenzol. Pleochroismus s. o. Schmp. 194—195°.

0.1961 g Sbst.: 0.5207 g CO₂ 0.0691 g H₂O. — 0.2760 g Sbst.: 8.9 ccm N (20.5°, 754.5 mm).

C₂₄H₁₅NO₅. Ber. C 72.54, H 3.78, N 3.53.

Gef. » 72.42, » 3.92, » 3.68.

Das Fulgid ist, wie die isomere *o*-Verbindung, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Es löst sich in der 6-fachen Menge Chloroform und in der 8-fachen Menge Benzol.

III. α -*p*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgensäure.

Darstellung: Aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Diphenylitaconsäure-ester. Versuchsordnung und Reactionsverlauf ebenso wie bei den isomeren Verbindungen (s. o.). Ausbeute 65 pCt. Das beim Kochen des synthetisch erhaltenen Estersalzes entstehende

Natriumsalz der Fulgensäure ist schwer löslich. Es schlägt sich daher aus der erkalteten Verseifungsflüssigkeit nieder und wird aus 80-procentigem Alkohol unkrystallisirt. Hellgelbe Prismen mit wechselndem Krystallwassergehalt.

0.1859 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0557 g Na₂SO₄. — 0.2054 g Sbst.: 0.0630 g Na₂SO₄.

C₂₄H₁₅NO₆Na₂. Ber. Na 10.02. Gef. Na 9.71, 9.94.

Die α -*p*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgensäure fällt in gelben Prismen aus, wenn man ihre Eisessiglösung allmählich mit heissem Wasser versetzt. Sie schmilzt bei 238° unter Zersetzung und Rothfärbung.

0.2133 g Sbst.: 0.5412 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1728 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.2325 g Sbst.: 7.45 ccm N (16°, 735 mm).

C₂₄H₁₇NO₆. Ber. C 69.40, H 4.10, N 3.37.

Gef. » 69.20, 69.39, » 4.51, 4.21, » 3.63.

Die Säure ist schwer löslich in den meisten Flüssigkeiten, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Sie zerfällt bei der Oxydation, die in ganz gleicher Weise wie bei der *o*-Isomeren ausgeführt wurde, in Benzophenon, *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzoesäure.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2659 [1904]

Das Piperidinsalz, $C_{21}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$, bildet sich auf Zusatz einer ätherischen Piperidinlösung zur concentrirten, alkoholischen Lösung der Säure. Beim Einengen im Exsiccator krystallisiren feine, zu Drusen vereinigte, gelbe Nadelchen aus. Schmp. 181–182° unter Zersetzung.

0.2042 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 752.5 mm).

$C_{21}H_{17}NO_6(C_5H_{11}N)_2$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.47.

α -*p*-Nitrophenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid.

Darstellung: Durch sechsständiges Kochen von 5 g Säure mit 200 g Acetylchlorid. Beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit scheiden sich sehr schön ausgebildete orangefarbene, monokline Tafeln ab (Vorhandene Flächen $\propto P \infty . P . P \infty$. — Spaltrisse auf $\infty P \propto \parallel c$). Pleochroismus (s. o.). Schmp. 228°.

0.2012 g Sbst.: 0.5343 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.2318 g Sbst.: 7.2 ccm N 16°, 740 mm).

$C_{24}H_{15}NO_5$. Ber. C 72.54, H 3.78, N 3.53.

Gef. » 72.41, » 3.78, » 3.54.

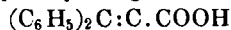
Das Fulgid löst sich in der 95-fachen Menge Benzol und in der 65-fachen Menge Chloroform. Es krystallisirt aus Letzterem in Gebilden, die krystallographisch identisch sind den oben erwähnten, dieselbe procentische Zusammensetzung haben wie die ursprünglich erhaltenen, aber constant um 4° niedriger, bei 224°, schmelzen.

710. Hans Stobbe und Albert Küllenberg: Amino-triphenylfulgensäuren. (13. Abhandlung über Butadien- verbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. November 1905.)

Die drei Amino-triphenylfulgensäuren,



wurden dargestellt durch Reduction der in voraufgehender Abhandlung beschriebenen drei Nitro-triphenylfulgensäuren in ammoniakalischer Eisenvitriollösung, also nach einem Verfahren, das von Gabriel¹⁾ mit gutem Erfolge zur Ueberführung nitrirter, ungesättigter, aromatischer Säuren in die entsprechenden Aminosäuren angewandt worden ist: z. B. zur Gewinnung von *o*-Aminozimmtsäure aus der *o*-Nitrosäure.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2299 [1882].