

108. Hans Stobbe: Die Farbe der Methoxyderivate von Mono-Di- und Tri-phenyl-Fulgiden.

(15. Abhandlung über Butadienverbindungen).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Februar 1906.)

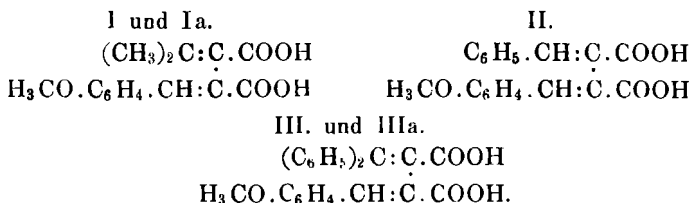
Nachdem ich die Beziehungen zwischen der Farbe und der Constitution nitrirter Fulgensäuren und Fulgide¹⁾ geschildert habe, beabsichtige ich, in den folgenden Abhandlungen ähnliche Betrachtungen über die Methoxy- und Aethoxy-Derivate anzureihen. Es handelt sich in erster Linie um *p*-substituirte Verbindungen,

Serie A $\left\{ \begin{array}{l} \text{Die } \alpha\text{-}p\text{-Methoxyphenyl-}\delta,\delta\text{-dimethyl-fulgensäure, (I)} \\ \text{» } \alpha\text{-» } \text{» } \text{» } \delta\text{-phenyl- } \text{» } \text{» } \text{(II)} \\ \text{» } \alpha\text{-» } \text{» } \text{» } \delta,\delta\text{- } \text{» } \text{» } \text{» } \text{(III)} \end{array} \right.$

in zweiter Linie um *o*-substituirte Verbindungen:

Serie B $\left\{ \begin{array}{l} \text{Die } \alpha\text{-}o\text{-Methoxyphenyl-}\delta,\delta\text{-dimethyl-fulgensäure, (Ia)} \\ \text{» } \alpha\text{-» } \text{» } \text{» } \delta,\delta\text{-diphenyl } \text{» } \text{» } \text{(IIIa)} \end{array} \right.$

Die Formeln dieser Fulgensäuren sind die folgenden:



Die Säuren I und Ia wurden dargestellt aus Dimethylitaconsäureester und Anisaldehyd bezw. Salicylaldehydmethyläther, II. aus Phenylitaconsäureester und Anisaldehyd, III. und IIIa. aus Diphenylitaconsäureester und den beiden Aldehyden der *p*- und *o*-Reihe. Alle diese Synthesen hatten einen befriedigenden Verlauf mit durchschnittlich 80 pCt. Ausbeute. Die Monoaryl- und Diaryl-Fulgensäuren (I, Ia und II) sind weiss, die Triarylfulgensäuren III und IIIa sind schwach gelb. Alle fünf Säuren werden sehr leicht anhydriert zu Fulgiden von gelber bis dunkelrother Körperfarbe. Die Chloroformlösungen der Fulgide zeigen ein Spectrum mit fortlaufender Absorptionsbande, vom Ultraviolett ausgehend. Die Grenze der Banden für n_{33} -Lösungen ist in Wellenlängen λ angegeben; die eingeklammerten Zahlen bedeuten den Anfang der eben sichtbaren, die dahinter stehenden Zahlen den Beginn der totalen Absorption.

¹⁾ Diese Berichte 38, 4081 [1905]; 39, 292 [1906].

	Körperfarbe	Grenze der Absorptionsbande
Serie A.: <i>p</i> -substituirte Mono-, Di- und Tri-aryl-Fulgide.		
I. α - <i>p</i> -Methoxyphenyl- δ , δ -dimethylfulgid	gelb	(446) 436
II. α - <i>p</i> -Methoxyphenyl- δ -phenyl-fulgid	hellorange	(494) 479
III. α - <i>p</i> -Methoxyphenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid	orangeroth	(539) 521
Serie B.: <i>o</i> -substituirte Mono-, und Tri-aryl-Fulgide.		
I a. α - <i>o</i> -Methoxyphenyl- δ , δ -dimethylfulgid	gelb	(443) 428
III a. α - <i>o</i> -Methoxyphenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid	tiefdunkelroth	(534) 527
Serie C.: Nichtsubstituirte Mono-, Di- und Tri-aryl-Fulgide.		
I b. α -Phenyl- δ , δ -dimethyl-fulgid ¹⁾	weiss und hellgelb	(418) 412
II b. α , δ -Diphenyl-fulgid ²⁾	citronengelb	(456) 448
III b. α , δ , δ -Triphenyl-fulgid ³⁾	orangeroth	(537) 513

Wir finden in dieser Tabelle die optischen Eigenschaften der zu den Serien A und B gehörigen Fulgide, ferner auch die Eigenschaften der nicht substituirten Mono-, Di- und Tri-phenyl-Fulgide des Vergleiches wegen angeführt. Diese Zusammenstellung lehrt uns, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms einer Phenylgruppe durch das Methoxyl in allen Fällen eine Vertiefung der Lösungsfarbe hervorruft. Diese Vertiefung ist bei den *p*-Methoxyderivaten etwas grösser als bei *o*-Derivaten. Sie findet ihren zahlenmässigen Ausdruck in der Vergrösserung der Absorptionsbanden. Diese rücken für die *p*-substituirten Verbindungen der Serie A im Vergleich zu denen der Serie C um durchschnittlich 21 Wellenlängen nach dem rothen Spectrentheile vor; bei den *o*-substituirten Verbindungen der Serie B in Bezug auf C beträgt dieses Fortschreiten nur 16 Wellenlängen.

Sehr auffällig ist wiederum die enorme Farbvertiefung bei Anhäufung der Phenyle in allen drei Serien.

In der Serie A vergrössert sich die Bande beim Uebergang von I zu II um 43 Wellenlängen, beim Uebergang von II zu III um ebenfalls 42 Wellenlängen. Das heisst mit anderen Worten: In der Reihe der *p*-methoxylirten Fulgide schreitet die Absorptionsbande bei jedesmaliger Substitution eines Methyles oder eines Wasserstoffatoms durch Phenyl um den gleichen Betrag nach dem rothen Ende des Spectrums vor.

In der Serie B entspricht der zweimaligen Substitution der beiden Methyle in Ia durch zwei Phenyle in IIIa eine Wellenlängendifferenz

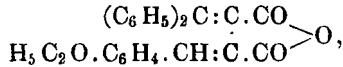
¹⁾ Diese Berichte 38, 3893 [1905].

²⁾ Diese Berichte 37, 2244 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 2657 [1904].

von 99. Man kann hieraus für die einmalige derartige Substitution den Betrag von 49 Wellenlängen berechnen und somit die Grösse der Absorptionsbande und die Farbe eines bisher nicht dargestellten α -*o*-Methoxyphenyl- δ -phenyl-fulgides (II) vorher genau bestimmen.

Anhangsweise sei erwähnt, dass ich auch ein Aethoxyderivat habe darstellen lassen, welches dem Fulgid IIIa der Serie B entspricht. Dieses α -*o*-Aethoxyphenyl- δ , δ -diphenyl-fulgid,



wird gewonnen aus seiner Fulgensäure, die sich bei der Condensation von Salicylaldehydäthyläther mit Diphenylitaconsäureester entsteht. Seine optischen Eigenschaften sind nahezu gleich denen des Fulgides IIIa. Der Ersatz des Methoxyls durch das Aethoxyl ist daher ohne Einfluss auf die Farbe der Fulgide.

Experimentelles.

I. α -*p*-Methoxyphenyl- δ , δ -dimethyl-fulgensäure.

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Darstellung: Aus Anisaldehyd und Dimethylitaconsäureester nach dem für die Gewinnung der Phenyldimethylfulgensäure angegebenen Verfahren¹⁾.

Eine Lösung von 40 g Ester, 25 g Aldehyd, 3,6 g Natrium in 120 g absolutem Alkohol wird einen Tag im Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt und dann noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht zur Vermehrung des sich allmählich ausscheidenden Natriumsalzes.

Die aus der wässrigen Lösung dieses Salzes abgeschiedene Fulgensäure wird zunächst mit wenig kaltem Aceton digerirt und dann aus 80-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Kleine weisse Körner. Schmp. 226—227° unter Zersetzung und Gelbfärbung.

0.1966 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.2033 g Sbst.: 0.4869 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₅. Ber. C 65,22, H 5,80.
Gef. » 65,26, 65,32, » 5,88, 5,76.

Die Fulgensäure ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Chloroform, Aether und Alkohol.

α -*p*-Methoxyphenyl- δ , δ -dimethyl-fulgid.

Bildung: Beim Auflösen der Fulgensäure in fünffacher Menge kalten Acetylchlorids. Der beim Eindampfen der Lösung hinterblei-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3895 [1906].

bende Rückstand wird aus Petroläther umkrystallisirt. Das Fulgid ist gelb von der Farbennuance des Benzils. Es schmilzt bei 114.5°.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.77, H 5.43.
Gef. » 69.65, 69.20, » 5.36, 5.39.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Aether.

II. α -*p*-Methoxyphenyl- δ -phenyl-fulgensäure.

(Nach Versuchen von Karl Kautzsch und Th. Badenhausen.)

Darstellung: Aus Anisaldehyd und Phenylitaconsäure-diäthylester.

Man verfährt genau so, wie bei der Synthese der Dibenzalbernsteinsäure¹⁾ (α , δ -Diphenyl-butadiën-dicarbonsäure) aus Benzaldehyd und Phenylitaconsäureester. Das aus der röthlichen Reactionsflüssigkeit abgeschiedene Natriumsalz wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und direct in wässriger Lösung mit Säure zersetzt. Die Ausbeute an Fulgensäure beträgt 80 pCt.

α -*p*-Methoxyphenyl- δ -phenyl-fulgid.

Durch einstündiges Kochen der Rohsäure mit Acetylchlorid. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether oder Petroläther zwischen 144—147°. Hellorange von der Nuance des Magnesiumchromates.

0.1518 g Subst.: 0.4152 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .
 $C_{19}H_{14}O_4$. Ber. C 74.48, H 4.61.
Gef. » 74.60, » 4.90.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode. Lösungsmittel Chloroform.

0.1339 g Subst.: 20.73 g Lösungsmittel, Erhöhung 0.075°. — 0.3117 g Subst.: 20.73 g Lösungsmittel, Erhöhung 0.170°.
Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 315, 323.

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

(Nach Versuchen von Rudolf Nettel.)

Darstellung: Aus Anisaldehyd und Diphenylitaconsäureester nach dem allgemeinen Verfahren für die Gewinnung von Triarylbutadiëndicarbonsäuren²⁾.

Das Reactionsgemisch aus 20 g Diphenylitaconsäureester, 8 g Anisaldehyd, 2.6 g Natrium in 40 g absolutem Alkohol scheidet nach zweitägiger Kühlung eine gelbe Salzmasse ab. Man filtrirt, löst die Salze in viel Wasser und entfernt die indifferenten Substanzen durch Ausäthern. Beim Fällen der Salzlösung gewinnt man ein Säuregemisch, welches zwecks Verseifung etwa vor-

¹⁾ Diese Berichte 37, 2241 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 37, 2656 [1904].

handener Estersäuren mit Barytwasser gekocht wird. Die hierbei gebildeten Baryumsalze werden zersetzt und die abgeschiedene Säure entweder direct, oder nach vorheriger Ueberführung in ihr unten beschriebenes rothes Fulgid, aus Chloroform umkrystallisirt.

Weisse Nadelchen, ein Mol. Krystall-Chloroform enthaltend. Sie schmelzen gegen 211° unter Rothfärbung und stürmischer Zersetzung.

0.1258 g Sbst. verloren bei 100° 0.0288 g.

$C_{25}H_{20}O_5 \cdot CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 22.78. Gef. $CHCl_3$ 22.88.

Auch aus ihrer Benzollösung scheidet sich die Säure in zarten, gelblichen, ebenfalls krystallbenzolhaltigen Nadelchen ab.

0.2860 g Sbst. verloren bei 100° 0.0463 g.

$C_{25}H_{20}O_5 \cdot C_6H_6$. Ber. C_6H_6 16.32. Gef. C_6H_6 16.19.

Die chloroform- und benzol-freie Säure ist gelb.

0.1445 g Sbst.: 0.3906 g CO_2 , 0.0685 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O_5$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.85, » 5.26.

Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. Auf Wasserzusatz werden rotgelbe Flocken abgeschieden.

Das Natriumsalz, $C_{25}H_{18}O_5Na_2$, kann aus Wasser oder absolutem Alkohol krystallisirt werden. Aus letzterer Flüssigkeit gewinnt man weisse Krystalle, die 1 Mol. Alkohol enthalten.

1.0246 g Sbst. lufttrocken, verloren bei 100° 0.0923 g.

$C_{25}H_{18}O_5Na_2 \cdot C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 9.38. Gef. C_2H_6O 9.01.

0.2849 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0894 g Na_2SO_4 .

$C_{25}H_{18}O_5Na_2$. Ber. Na 10.36. Gef. Na 10.16.

Das Baryumsalz, $C_{25}H_{18}O_5Ba \cdot 4H_2O$, durch Fällung der Natriumsalzlösung mit Chlorbaryum. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser, von denen drei bei 100°, das vierte jedoch erst bei 160° entweichen.

0.2364 g Sbst. lufttrocken, verloren bei 100° 0.0216 g H_2O .

$C_{25}H_{18}O_5Ba \cdot 4H_2O$. Ber. $3H_2O$ 8.90. Gef. $3H_2O$ 9.13.

0.2148 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0905 g $BaSO_4$. — 0.1904 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0798 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{18}O_5Ba \cdot H_2O$. Ber. Ba 24.73. Gef. Ba 24.77, 24.64.

0.2040 g Sbst. verloren bei 160° 0.0247 g.

$C_{25}H_{18}O_5Ba \cdot 4H_2O$. Ber. $4H_2O$ 11.86. Gef. $4H_2O$ 12.10.

0.1793 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.0771 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{18}O_5Ba$. Ber. Ba 25.60. Gef. 25.28.

Bei viertägigem Liegen an der Luft nimmt das bei 160° getrocknete Salz die gesammten 4 Mol. Wasser wieder auf. Es verhält sich also ebenso wie die Alkali- und Erdalkali-Salze vieler anderer Butadiëndicarbonsäuren¹⁾.

¹⁾ Vergl. das Natrium- und Baryum-Salz der Triphenylbutadiëndicarbonsäure, diese Berichte 37, 2658 und 2659 [1904].

Silbersalz, $C_{25}H_{18}O_5Ag_2$. Weiss, ziemlich lichtbeständig.

0.2625 g Sbst.: 0.0911 g Ag.

$C_{25}H_{18}O_5Ag_2$. Ber. Ag 35.17. Gef. Ag 34.71.

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

Bildet sich leicht beim Auflösen der gelben Säure in kaltem Acetylchlorid und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in orangerothen Blättchen, die scharf bei 194° schmelzen.

0.1601 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 , 0.0729 g H_2O .

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78.53, H 4.71.

Gef. » 78.16, » 5.06.

Das Fulgid ist gegen Wasser sehr beständig, wird dagegen durch Alkalien und besonders durch Piperidin leicht in die Salze der zugehörigen Säure übergeführt.

Ia. α -*o*-Methoxyphenyl- δ , δ -dimethyl-fulgensäure.

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Darstellung: Aus Salicylaldehydmethyläther und Dimethylitaconsäureester in ganz analoger Weise wie bei der Synthese der entsprechenden *p*-Säure (I).

Eine Lösung von 23 g Ester, 15 g Aldehyd, 5 g Natrium in 85 g absolutem Alkohol wird zunächst im Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt und dann eine Stunde erwärmt. Das sich hierbei ausscheidende Salz wird in Wasser aufgenommen und die erhaltene Lösung ausgeäthert. Der Extract enthält eine geringe Menge einer anfangs öligen, später erstarrenden, gelben, indifferenten Substanz.

Die Salzlösung liefert beim Ansäuern die Fulgensäure, die nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus 30-proc. Essigsäure bei 200° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist farblos. Ausbeute 60 pCt.

0.1482 g Sbst.: 0.3558 g CO_2 , 0.0801 g H_2O . — 0.1508 g Sbst.: 0.3622 g CO_2 , 0.0795 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_5$. Ber. C 65.21, H 5.80.

Gef. » 65.48, 65.52, » 6.01, 5.86.

Die Fulgensäure ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwerer in Aether, Alkohol und Chloroform.

α -*o*-Methoxyphenyl- δ , δ -dimethyl-fulgid.

Bildung: Beim Auflösen der Fulgensäure in 5-facher Menge Acetylchlorids. Der beim Eindunsten hinterbleibende Rückstand wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das Fulgid ist gelb von der Nuanze des Benzils. Seine glänzenden Krystalle sind schwefelkohlen-

stoffhaltig; sie verwittern sehr schnell beim Liegen an freier Luft.
Schmp. 97.5°.

0.1532 g Sbst.: 0.3913 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.43.

Gef. » 69.66, » 5.59.

Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther,
schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff.

III a. *o*-Methoxyphenyl- δ,δ -diphenyl-fulgensäure.

(Nach Versuchen von Erich Benary.)

Darstellung: Aus Salicylaldehydmethyläther und Diphenylitacon-
säureester.

Das Reaktionsgemisch aus 25 g Ester, 10.2 g Aldehyd, 3.4 g Natrium in
absolutem Alkohol scheidet nach zweitägiger Kühlung und dreistündigem
Kochen ein Natriumsalz ab, das aus 80-proc. Alkohol in farblosen Nadeln
krystallisiert.

0.2250 g Sbst. (wasserfrei): 0.0714 g Na₂SO₄. — 0.2000 g Sbst. (wasser-
frei): 0.0636 g Na₂SO₄. — 0.2150 g Sbst. (wasserfrei): 0.0680 g Na₂SO₄.

C₂₅H₁₈O₅Na₂. Ber. Na 10.36. Gef. Na 10.29, 10.30, 10.23.

Die *o* Methoxytriphenylfulgensäure, gewonnen aus obigem Salze,
krystallisiert aus absolutem Alkohol in schwach gelben Prismen, die
1 Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft allmählich verwittern.

0.4905 g Sbst. (lufttrocken) verlieren bei 100° 0.0508 g.

C₂₅H₂₀O₅.C₂H₆O. Ber. C₂H₆O 10.32. Gef. C₂H₆O 10.36.

Die alkoholfreie Säure färbt sich beim Erhitzen auf 205° roth und schmilzt
unter lebhafter Zersetzung bei 229—231°.

0.1835 g Sbst.: 0.5045 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1715 g Sbst.: 0.4695 g
CO₂, 0.0795 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₅. Ber. C 74.96, H 5.05.

Gef. » 74.98, 74.66, » 5.31, 5.20.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer
in Aether, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform
und Petroläther.

o-Methoxyphenyl- δ,δ -diphenyl-fulgid.

Bildet sich leicht beim Uebergiessen der Säure mit Acetylchlorid,
krystallisiert aus dieser Lösung in grossen, dunkelrothen Formen
(etwas hellere Nuance als Chromtrioxyd) und aus Schwefelkohlenstoff
in feinen Nadeln. Es schmilzt bei 200° unter vorheriger Erweichung.

0.1190 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.054 g H₂O. — 0.1102 g Sbst.: 0.3170 g
CO₂, 0.0493 g H₂O.

C₂₅H₁₈O₄. Ber. C 78.50, H 4.76.

Gef. » 78.72, 78.45, » 5.09, 5.01.

Das Fulgid löst sich leicht in Chloroform, schwer in Benzol und Aether und wird von concentrirter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe aufgenommen.

α-o-Aethoxytriphenylfulgensäure.

(Nach Versuchen von Rudolf Nettel.)

Darstellung: Aus *o*-Aethoxybenzaldehyd und Diphenylitaconsäure-ester nach dem für die Methoxytriphenylfulgensäure beschriebenen Verfahren.

Ein Gemisch von 18 g Aldehyd, 40 g Ester, 6 g Natrium und 60 g absolutem Alkohol gesteht im Verlaufe von 4 Stunden zu einem farblosen Salzbrei, der sich bei darauffolgendem 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gelb färbt. Er wird von der dunkelbraunen Mutterlauge abfiltrirt und in viel Wasser gelöst. Aus dieser alkalischen Flüssigkeit, die zunächst zur Entfernung indifferenten Substanzen ausgeäthert wurde, erhält man beim Ansäuern die Fulgensäure in einer Ausbeute von 56 pCt. Ein weiterer Antheil derselben Säure wurde aus der rothbraunen Mutterlauge des zuerst ausgeschiedenen Salzes gewonnen. Man dampft ein, fällt die Säure aus, kocht die erhaltene, amorphe Masse mehrere Stunden mit Barythydrat und zersetzt das schwer lösliche Salz mit Salzsäure.

Die Fulgensäure scheidet sich aus heisser, absolut-alkoholischer Lösung in hellgelben, alkoholhaltigen Krystallen aus, die unter Farbvertiefung an der Luft verwittern.

0.2984 g Sbst. verloren bei 100° 0.0297 g.

$C_{26}H_{22}O_5 \cdot C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 10.00. Gef. C_2H_6O 9.95.

0.1513 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4167 g CO_2 , 0.0789 g H_2O . — 0.1305 g Sbst.: 0.3603 g CO_2 , 0.0622 g H_2O .

$C_{26}H_{22}O_5$. Ber. C 75.36, H 5.31.

Gef. » 75.47, 75.30, » 5.79, 5.64.

Leicht löslich in Aether, Chloroform, Eisessig und Alkohol.

Das Natriumsalz, $C_{26}H_{20}O_5Na_2 \cdot 2C_2H_6O$, scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung aus; es wurde nach viertelstündigem Liegen an der Luft auf 100° erwärmt.

0.1747 g Sbst. verloren 0.0298 g.

$C_{26}H_{20}O_5Na_2 \cdot 2C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 16.73. Gef. C_2H_6O 17.05.

0.2576 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0790 g Na_2SO_4 . — 0.2313 g Sbst.: 0.0712 g Na_2SO_4 .

$C_{26}H_{20}O_5Na_2$. Ber. Na 10.04. Gef. Na 9.92, 9.97.

Das Salz ist sehr hygroskopisch.

0.1449 g nehmen innerhalb zweier Tage auf 0.0350 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_5Na_2 \cdot 6H_2O$. Ber. H_2O 19.08. Gef. H_2O 19.45.

α-o-Aethoxy-*δ,δ*-diphenyl-fulgid.

Bildet sich sehr leicht beim Uebergiessen der Dicarbonsäure mit Acetylchlorid. Wohlausgebildete, rubinrothe Krystalle, die ohne Zersetzung bei 181° schmelzen.

0.1447 g Sbst.: 0.4184 g CO₂, 0.0677 g H₂O.

C₂₆H₂₀O₄. Ber. C 78.79, H 5.05.

Gef. » 78.85, » 5.19.

Das Fulgid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aethyl- und Methyl-Alkohol, lässt sich am besten aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren. Es ist gegen Wasser sehr beständig. Bei Einwirkung von Alkalien und von Piperidin entstehen die Salze der Fulgensäure.

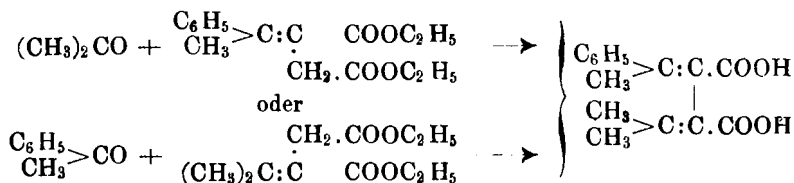
109. Hans Stobbe und Th. Badenhausen: Anomalien
bei der Synthese von Fulgensäuren.

(16. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Februar 1906.)

Zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Fulgensäuren, z. B. einer *α,α,δ*-Trimethyl *δ*-phenyl-fulgensäure, kann man verschiedene Wege wählen, einmal Condensation von Aceton mit Methylphenylitaconsäureester¹⁾, das andere Mal von Acetophenon mit Dimethylitaconsäureester:



Diese Regel trifft in den meisten Fällen zu²⁾, scheint aber nach unseren neuesten Untersuchungen nicht allgemein gültig zu sein. Wir berichten nachstehend über einen Ausnahmefall.

Die *α,δ,δ*-Triphenylfulgensäure³⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \dot{\text{C}} \cdot \text{COOH}$, entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und *γ,γ*-Diphenylitaconsäure-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3678 [1905].

²⁾ Vergl. diese Berichte 37, 2233 [1904], Anmerkung.

³⁾ Diese Berichte 37, 2656 [1904].