

*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 CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. 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.

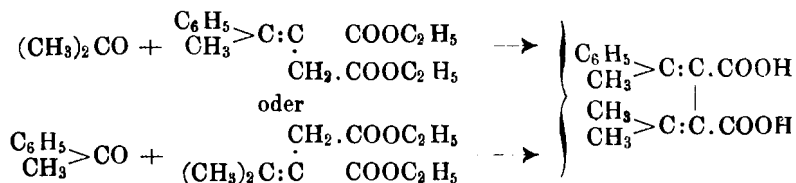
109. Hans Stobbe und Th. Badenhausen: Anomalien  
bei der Synthese von Fulgensäuren.

(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 Methylphenylitaconsäureester<sup>1)</sup>, das andere Mal von Acetophenon mit Dimethylitaconsäureester:



Diese Regel trifft in den meisten Fällen zu<sup>2)</sup>, scheint aber nach unseren neuesten Untersuchungen nicht allgemein gültig zu sein. Wir berichten nachstehend über einen Ausnahmefall.

Die *α,δ,δ*-Triphenylfulgensäure<sup>3)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\overset{\cdot}{\text{C}}.\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\overset{\cdot}{\text{C}}.\text{COOH}$ , entsteht in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd und *γ,γ*-Diphenylitaconsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 3678 [1905].

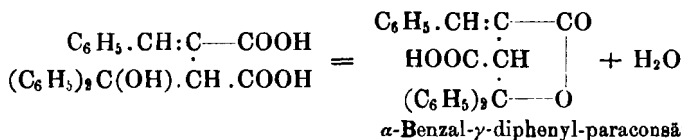
<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 37, 2233 [1904], Anmerkung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 2656 [1904].

ester. Sie ist schwefelgelb, bildet leicht ein orangerotes Anhydrid und liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzophenon und Benzoësäure. Die Analysen ihrer zahlreich dargestellten Salze, sowie die früher und jetzt nachträglich ausgeführten Titrations bestätigen ihre Bibasicität.

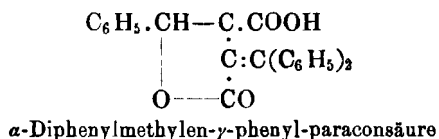
Der umgekehrte Weg, Einwirkung von Benzophenon und Monophenylitaconsäureester in ätherischer Lösung auf festes Natriumäthylat führt nun nicht zu derselben Säure, auch nicht zu einer Stereoisomeren, sondern vielmehr zu einer ihr isomeren, einbasischen farblosen Lactonsäure, die sich durch Acetylchlorid nicht anhydrisiren lässt, und die bei der Oxydation keinen Benzaldehyd und keine Benzoësäure, wohl aber Benzophenon liefert.

Bildung und Spaltung der Säure lassen sich schwer durch eine einzige Formel interpretieren. Ihrem Bildungsvorgang entspricht am besten die folgende Gleichung:



(also zuerst aldolartige Verkettung des Ketons mit dem Ester und dann Lactonisierung der entstandenen  $\gamma$ -Oxysäure).

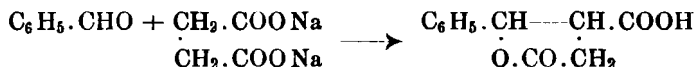
Ihr Verhalten bei der Oxydation hingegen würde am plausibelsten durch die Formel



erklärt. Acceptirt man die zweite Formel, so müsste man eine intramolekulare Umlagerung der obigen, zuerst entstandenen Lactonsäure in die zweite voraussetzen.

Selbstverständlich haben wir versucht, directe Beziehungen der beiden isomeren Säuren aufzufinden, d. h. entweder die zweibasische Triphenylfulgensäure in die einbasische Paraconsäure zu verwandeln, oder umgekehrt die Lactonsäure in die Dicarbonsäure umzulagern. Der erste Weg erwies sich als aussichtslos, da die Dicarbonsäure durch Behandlung mit Säuren oder Säureanhydriden, die ja meist zu Lactonisierungen verwandt werden, lediglich in ihr rothes Fulgid übergeführt wird. Die Lactonisierung scheidet also an der leichten Anhydrisirbarkeit der Säure. Der zweite Weg führte zum Ziel. Die Paraconsäure wird durch siedende Alkali- oder Natriumäthylat-Lösungen in die Triphenylfulgensäure verwandelt.

Dieser Befund rechtfertigt die Annahme, dass auch bei allen anderen Fulgensäuresynthesen, überhaupt bei allen Reactionen, bei denen die Ester der Bernsteinsäure und der Itaconsäuren mit Aldehyden resp. Ketonen unter Zuhülfenahme von Natriumäthylat conservirt werden, stets  $\gamma$ -Oxydicarbonsäuren oder Lactonsäuren als Zwischenproducte auftreten<sup>1)</sup>, dass also der Reactionsverlauf ein ähnlicher ist, wie bei den Fittig'schen Synthesen<sup>2)</sup> von Paraconsäuren aus Aldehyden und bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid:



Der Unterschied in den Endresultaten der beiden Verfahren besteht also darin, dass bei den Fittig'schen Synthesen immer nur die Paraconsäuren gewonnen werden, weil sie in der Eisessig- oder Essigsäureanhydrid-Lösung conservirt werden, dass hingegen die bei unserem Verfahren auftretenden Lactonsäuren bezw. deren Ester durch das Natriumäthylat meist spontan in die ungesättigten Dicarbonsäuren verwandelt werden und man daher in der Regel nur die Letzteren isoliren kann. Nur selten und meist nur in geringer Ausbeute treten auch bei dem Aethylat-Verfahren Lactonsäuren auf, so z. B. die  $\alpha$ -Cumyliden- $\delta$ , $\delta$ -dimethyl-paraconsäure<sup>3)</sup> unter den Reactionsproducten des Cuminols mit Dimethylitaconsäureester und ferner einige andere, später zu erwähnende Verbindungen.

Dass man eine Lactonsäure wie in dem vorliegenden Falle als einziges Reactionsproduct erhält, ist ein bisher alleinstandender Ausnahmefall.

Wir haben uns natürlich bemüht, Gründe zu finden für die Thatsache, dass bei der oben erwähnten ersten Reaction aus dem Diphenylitaconsäureester und dem Benzaldehyd nur die Triphenylfulgensäure, und dass bei der zweiten Reaction aus dem Monophenylitaconsäureester und dem Diphenylketon nur die Lactonsäure entsteht. Bei der ersten Synthese wurde in alkoholischer, bei der zweiten in ätherischer Lösung gearbeitet. Diese Verschiedenheit bedingt jedoch nicht den abweichenden Verlauf. Ein Versuch, den Hr. Hermann Kretschmar auf unsere Veranlassung ausführte, zeigte, dass auch die erste Reaction in ätherischer Lösung ebenfalls nur die Triphenylfulgensäure lieferte. Die Gründe muss man daher in der grossen

<sup>1)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. 282, 284 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 255, 1.

<sup>3)</sup> Stobbe und Leuner, diese Berichte 38, 3902 [1905].

Beständigkeit unserer Paraconsäure gegen Natriumäthylat bei der Versuchstemperatur suchen.

### Experimentelles.

Darstellung der Lactonsäure: 2.1 g trocknes Natriumäthylat werden mit einer ätherischen Lösung von 5 g Phenylitaconsäureester und 3 g Benzophenon überschichtet. Das Gemenge röthet sich, das Aethylat verschwindet allmählich, ein Salz fällt zu Boden. Letzteres wird abgesondert und in wässriger Lösung zersetzt. Man erhält ein Gemenge der Lactonsäure mit Phenylitaconsäure. Trennung der beiden durch siedendes Wasser. Die Itaconsäure wird gelöst; rückständig bleibt die Lactonsäure, die zuerst aus Chloroform und dann aus 60-procentiger Essigsäure umkrystallisirt wird. Weisse Nadeln, die bei 203—205° unter schwacher Röthung, aber ohne merkbare Gasentwicklung schmelzen.

0.1721 g Sbst.: 0.4905 g CO<sub>2</sub>, 0.0802 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>1</sub>. Ber. C 77.80, H 4.80.

Gef. » 77.73, » 5.22.

Titration: 0.1195 g Säure gebrauchten zur Neutralisation 0.0137 g NaOH. — 0.1195 g Säure, vorher mit 3 Mol. NaOH versetzt, gebrauchten beim Neutralisiren 0.0240 g HCl.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>(COOH). Ber. 0.0129 g NaOH.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>(COOH)<sub>2</sub>. » 0.0258 g »

Aus diesen Werthen folgt, dass bei der Titration der freien Säure der Lactonring theilweise gesprengt wird, und dass andererseits beim Zurücktitriren der alkalischen Lösung der Oxydicarbonsäure eine partielle Rückbildung der Lactonsäure erfolgt.

Die Säure ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln zum Unterschied von der Fulgensäure. Sie wird durch Acetylchlorid nicht verändert. Addirt im diffusen Lichte langsam Brom. Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wird langsam entfärbt; hierbei deutlicher Geruch nach Benzophenon.

Versuch, die Triphenylfulgensäure zu lactonisiren nach einer Thiele'schen Vorschrift<sup>1)</sup>: 0.2 g Säure werden in wenig Essigsäureanhydrid gelöst und einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Fast momentane Röthung. Nach kurzer Zeit Abscheidung orangerother Krystalle des Triphenylfulgides, Schmp. 218°.

Umlagerung der Lactonsäure in die Triphenylfulgensäure. Zweistündiges Kochen der Lactonsäure mit alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat, Eindampfen zur Entfernung des Alkohols, Lösen des Trockenrückstandes in Wasser. Beim Ansäuern fällt eine gelbe Säure nieder, die beim Befeuchten mit Acetylchlorid sofort das orangerothe Fulgid liefert.

Auch durch längeres Erhitzen bis auf ihren Schmelzpunkt scheint die Lactonsäure allmählich in das Fulgid verwandelt zu werden.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 306, 164.