

Einfluß von Konjugationen äthenoider Gruppen bei cyclischen Gebilden einer Revision bedürfen, und müßten auf eine erweiterte Grundlage gestellt werden. Vorläufig sehe ich aber hierzu noch keine zwingende Veranlassung, und in Anbetracht der gegenteiligen Ergebnisse anderer Forscher auch nicht einmal die Möglichkeit. Denn die Fortsetzung der Untersuchungen von Zelinsky und Gorsky könnte vielleicht auch ein von dem jetzigen ganz verschiedenes, wenn auch nicht weniger interessantes Resultat liefern: daß nämlich die fraglichen Hexadiene mit konjugierten Äthenoidbindungen in Wirklichkeit durchaus andere Körper sind; und es würde sich dann zeigen, daß auch bei den Versuchen zum Aufbau der einfachsten Cyclohexadiene die Synthesen ganz unerwartet verlaufen können, und nicht minder kompliziert, als bekanntlich manche künstlichen und auch die in der belebten Natur vor sich gehenden Synthesen zusammengesetzterer terpenartiger und verwandter Verbindungen.

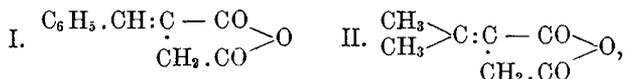
Heidelberg, im Oktober 1908.

582. Hans Stobbe: Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

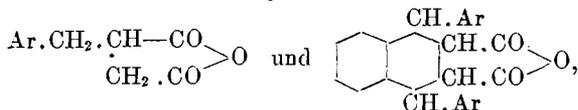
Schon seit mehreren Jahren habe ich beobachtet, daß bei der Hydrolyse einiger farbloser Säureanhydride zu den farblosen Salzen der zugehörigen Dicarbonsäuren intermediär gelbe und rote, ja selbst violette und blaue Färbungen auftreten. Bei Sichtung des allmählich gesammelten Tatsachenmaterials stellte sich nun heraus, daß diese auffälligen Erscheinungen nur ungesättigte und weiterhin auch nur Anhydride mit Arylresten zeigen. So gibt z. B. von den γ -substituierten Itaconsäureanhydriden das Phenylitaconsäureanhydrid (I) mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge eine vorübergehende Gelbfärbung, während, beim Dimethylitaconsäureanhydrid (II) keine Farb-



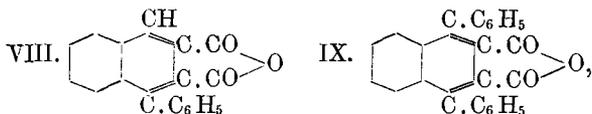
reaktion beobachtet werden konnte.

Hieraus folgt, daß die Salzbildung aus den farblosen Arylitaconsäureanhydriden keine einfache Reaktion ist, sondern vielmehr zer-

Anhydride, also die hydrierten Itaconsäureanhydride und die Tetrahydronaphthalin-dicarbonsäureanhydride:



keine Färbungen mit Natronlauge geben, woraus folgt, daß die Doppelbindung zwischen Aryl und Carbonylgruppe vorhanden sein muß. Diese Doppelbindung muß aber aliphatischer Natur sein; ist dies nicht der Fall, wie bei dem 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid (VIII) und dem 1,4-Diphenyl-naphthalin-dicarbonsäureanhydrid (IX), so



verlieren die Anhydride die Fähigkeit zur Bildung farbiger Zwischenprodukte.

Wir haben hier also ohne Zweifel Beziehungen zwischen der Konstitution ungesättigter Säureanhydride und einer neuen bisher nicht bekannten Gruppe von Farbreaktionen, die mir des weiteren Studiums wert erschien. Und so habe ich denn begonnen, diese Verhältnisse in Gemeinschaft mit Hrn. Hermann Reichel eingehender zu verfolgen.

Bei dem sehr ephemeren Charakter der farbigen Produkte mußten wir vorläufig auf ihre Isolierung verzichten, vielmehr nur versuchen, ihre Existenzbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln zu erforschen. Zu diesem Zwecke mengten wir die verschiedenen Anhydridlösungen zunächst mit überschüssiger absolut-alkoholischer Natriumhydroxydlösung; wir beobachteten die Zeiten bis zum Verschwinden der intermediären Färbungen, wobei wir uns zum colorimetrischen Vergleich einer gleich zusammengesetzten, bereits vorher entfärbten Lösung bedienten. Diese Maßnahme war geboten, weil die Flüssigkeiten sich während der Reaktion durch ausfallendes Salz trüben, und weil man daher nur durchscheinende Flüssigkeiten zu vergleichen hat. Als Meßgefäße dienten uns Büretten in $\frac{1}{100}$ -Teilung. Wir arbeiteten in einem Kellerraum, in dem die Temperatur während der ganzen Untersuchung nur um höchstens 1° schwankte.

Aus der großen Zahl der Beobachtungen seien hier vorläufig nur einige Resultate für Itaconsäureanhydride angeführt. Die Werte sind das Mittel aus mehreren Beobachtungen.

Versuche mit Phenyl-itaconsäureanhydrid.

Versuchsordnung: In 1 ccm $\frac{2}{10}$ -alkoholischer Natronlauge wurde möglichst rasch die Anhydridlösung, immer 0.0003 g Anhydrid

enthaltend, hinzugetrofft. (Auf 1 Mol.-Gew. Anhydrid stets 66.6 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd.) Temperatur 18°.

Farbe der Reaktionsflüssigkeit direkt nach der Mischung für alle Lösungsmittel: gelb.

	Volumen der Anhydridlösung	Dauer der Färbung bei Gegenwart von				
		Aceton	Methyläthylketon	Methylpropylketon	Benzol	Chloroform
1	0.05 ccm	17 Sek.	17 Sek.	16 Sek.	10 Sek.	9 Sek.
2	0.55 »	64 »	43 »	38 »	8 »	6 »
3	1.05 »	122 »	55 »	64 »	6 »	5 »
4	1.55 »	195 »	56 »	80 »	—	4.5 »
5	2.05 »	225 »	70 »	85 »	5 »	4 »
6	2.55 »	250 »	—	75 »	—	—
7	3.05 »	270 »	—	89 »	—	—
8	4.05 »	310 »	—	—	—	—

Schon aus der Versuchsreihe 1 ist ersichtlich, daß das gelbe Zwischenprodukt in Gegenwart der Ketone beständiger ist als bei Anwesenheit von Benzol oder Chloroform; im ersten Falle 16—17 Sek., im zweiten Falle dagegen 9—10 Sek. Dieser konservierende Charakter der Ketone geht aber auch aus den folgenden Reihen (2—8) hervor. Je mehr Keton der alkoholischen Natronlösung hinzugesetzt wird, desto größer ist die Beständigkeit der farbigen Verbindung; Aceton konserviert am meisten. Benzol und Chloroform wirken entgegengesetzt; je mehr dieser Flüssigkeiten vorhanden ist, desto geringer wird die Existenzdauer der Zwischenprodukte, bei Zusatz von 0.05 ccm Chloroform 9 Sek., bei 2.05 ccm nur 4 Sek.

Dieser verschiedene Einfluß des Lösungsmittels äußert sich auch in analogen Fällen. Wir führen an:

Versuche mit Diphenyl-itaconsäureanhydrid.

Versuchsordnung wie bei Phenyl-itaconsäureanhydrid.

Farbe der Reaktionsflüssigkeit direkt nach der Mischung: orange.

	Volumen der Anhydridlösung	Dauer der Färbung bei Gegenwart von		
		Aceton	Benzol	Chloroform
1	0.05 ccm	8 Sek.	7 Sek.	5 Sek.
2	0.55 »	25 »	6 »	4 »
3	1.05 »	42 »	5 »	4 »
4	2.05 »	63 »	5 »	4 »

Aceton wirkt wiederum stark konservierend im Gegensatz zu Benzol und Chloroform.

Versuche mit den beiden stereoisomeren Methyl-phenyl-itaconsäureanhydriden.

Versuchsordnung wie oben. Farbe der Flüssigkeiten direkt nach der Mischung: gelb.

	Volumen der Anhydridlösung	Entfärbung der Reaktionsflüssigkeit bei Gegenwart von		
		Aceton	Benzol	Chloroform
a) Methyl-phenyl-itaconsäureanhydrid.				
1	0.05 ccm	fast momentan	fast momentan	fast momentan
2	1.05 »	3 Sek.	»	»
3	2.05 »	5 »	»	»
4	3.05 »	8 »	»	»
b) Phenyl-methyl-itaconsäureanhydrid.				
1	0.05 ccm	fast momentan	fast momentan	fast momentan
2	1.05 »	1 Sek.	»	»
3	2.05 »	2 »	»	»
4	3.05 »	4 »	»	»

Bei diesen beiden stereoisomeren Anhydriden sind die farbigen Zwischenprodukte so labil, daß man ihre Bildung in Benzol- und Chloroformlösung nur für einen Augenblick beobachten kann; bei Gegenwart einiger Kubikzentimeter Aceton sind sie wenigstens für wenige Sekunden haltbar.

Ganz ähnlich konservierend, wie die Ketone, wirken auch Alkohole; letztere sind jedoch nur dann zu verwenden, wenn das Anhydrid sich nicht verestert. Tetrachlorkohlenstoff verhält sich wie Chloroform. Wasser beeinträchtigt die Beständigkeit der Zwischenprodukte. Temperatursteigerung beschleunigt den Übergang in die normalen Salze.

Im Anschluß an die Versuche mit Natronlauge haben wir dann auch alkoholische Natriumäthylatlösungen, Ammoniak und organische Basen mit den Anhydriden reagieren lassen. Mit Natriumalkoholat erhält man ganz dieselben Färbungen von genau der gleichen Dauer, wie mit Natriumhydroxyd. Die Verwendung anderer Basen, wie Ammoniak und Piperidin, hat einen Vorteil vor der alkoholischen Natronlauge insofern, als man die Versuche in einheitlichen Lösungen ausführen kann. Wir bereiteten Lösungen in Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol, bestimmten deren Titer und ließen sie auf das Anhydrid ein-

wirken, das in der gleichen Flüssigkeit gelöst war. Nur in Aceton und Alkohol, nicht aber in Chloroform und Benzol, ließen sich vor der Bildung der farblosen Salze, der Amide oder Imide für kurze Zeit farbige Zwischenprodukte beobachten.

Schließlich gaben wir Piperidin und Ammoniak auch ohne Lösungsmittel zu den festen Anhydriden. Wird z. B. Diphenylitaconsäureanhydrid mit nicht ganz wasserfreiem Piperidin übergossen, so bildet sich an der Oberfläche der Krystalle eine orange Zone, die aber bei jedesmaligem Schütteln schnell verschwindet. Ist kein festes Anhydrid mehr vorhanden, so resultiert eine farblose Lösung des diphenylitaconsauren Piperidins. Wird trocknes Ammoniak über das gepulverte Diphenylitaconsäureanhydrid geleitet, so verändert sich die Substanz bei $+18^{\circ}$ nicht; ebensowenig bei 0° . Erst bei -7° färbt sich das Anhydrid zuerst gelb, dann orange und schließlich ziegelrot. Diese dunkelrote Farbe bleibt bei -17° bestehen; sie hellt sich aber langsam bei Temperatursteigerung auf.

Es wäre verfrüht, aus den bis jetzt vorhandenen Beobachtungen irgend welche Schlüsse über die Natur der farbigen Produkte zu ziehen. Man darf aber vermuten, daß hier eine besondere Art von Halochromie vorliegt, daß also das Natriumhydroxyd und die anderen Basen sich mit den Anhydriden in ähnlicher Weise zu farbigen Verbindungen vereinigen, wie etwa die Säuren mit dem Dibenzalaceton, Dimethylpyron¹⁾ usw.; handelt es sich doch in beiden Fällen um sauerstoffhaltige Verbindungen mit ähnlichen ungesättigten Atomgruppen. Daß solche Atomkomplexe das eine Mal quasi basische, das andere Mal saure Funktionen besitzen sollen, ist nicht auffällig, seitdem speziell für das Pyron und seine Derivate, die übrigens auch labile, farbige Produkte zu bilden scheinen, die Verbindungsfähigkeit mit Säuren, Basen und Alkoholaten²⁾ nachgewiesen worden ist. Auch die jüngst von Francesconi und Cusmano³⁾ mitgeteilten Beobachtungen, nach denen einige ungesättigte Ketone vom Typus des Dibenzalaceton mit Alkalien rötliche Färbungen liefern, gehören vielleicht in das Gebiet der hier besprochenen Erscheinungen.

¹⁾ J. N. Collie und Th. Pickle, Journ. Chem. Soc. **75**, 710 [1899]. — A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte **35**, 1189, 3013 [1902]; **36**, 2774 [1903]; **37**, 597, 2848, 3191 [1904].

²⁾ R. Willstätter und R. Pummerer, diese Berichte **37**, 3740 [1904].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **38**, II, 70 [1908].
