tylen. Die Bänder des Stilbens und des Diphenylbutadiens sind weiter nach dem Rot verschoben als die der korrespondierenden Verbindungen. Es hat sich also auch hier wieder gezeigt, daß Luminescenz, Absorption und Konstitution in nahem Zusammenhange stehen.

---

176. Hans Stobbe: Mono- und Diäthylester der Diphenyl-itaconsäure.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

Mehrfache Anfragen nach den zweckmäßigsten Verfahren zur Gewinnung der sauren und neutralen Diphenyl-itaconsäureester veranlassen mich, die folgenden Ergänzungen zu meinen früheren Mitteilungen zu machen, und gleichzeitig auch die Methoden beizufügen, die zur Konstitutionsbestimmung der sauren Ester geführt haben.

I. γ-Diphenyl-itacon-*b*-estersäure,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{:}C.COOC_2H_5\ (b)\\ \qquad\qquad\ \ CH_2.COOH\end{array}$$

wird bereitet durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzophenon und Bernsteinsäureester nach der in A. 308, 90 unter 2) gegebenen Vorschrift. Ihre Ausbeute wird wesentlich erhöht durch unausgesetztes Schütteln und Rühren der auf dem Wasserbad dauernd erwärmten, sich allmählich verdickenden Reaktionsmasse. Die aus dieser Salzmasse abgeschiedene Estersäure wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 124.5—125.5°.

II. γ-Diphenyl-itacon-*a*-estersäure,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{:}C.COOH\\ \qquad\qquad\ \ CH_2.COOC_2H_5\end{array}$$

(Nach Versuchen von Kurt Kohlmann.)

Diese Säure ist noch nicht beschrieben. Sie entsteht durch vierstündiges Kochen des Diphenyl-itaconsäureanhydrids (8 g) mit absolutem Alkohol (30 g), scheidet sich beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit in fester Form aus und wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 130—131°.

0.1636 g Sbst.: 0.4420 g CO_2, 0.0869 g H_2O. — 0.2223 g Sbst.: 0.5967 g CO_2, 0.1176 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.55, H 5.81.
Gef. » 73.68, 73.21, » 5.90, 5.88.

Die Löslichkeiten der beiden Estersäuren wurden durch Titration kalt gesättigter, wäßriger Lösungen bestimmt.

a-Estersäure. 1000 ccm Lösung wurden neutralisiert durch 8.70 ccm bezw. 8-73 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge, enthielten demnach im Mittel 0.2702 g Säure.

b-Estersäure. 1000 ccm Lösung wurden neutralisiert durch 1.41 ccm bezw. 1.42 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge, enthielten demnach im Mittel 0.0349 g Säure. Die *b*-Estersäure ist also viel schwerer löslich als die *a*-Estersäure.

Die Krystallformen der beiden Estersäuren sind verschieden. (Nach Messungen von Hrn. Prof. Dr. Reinisch.)

Die *a*-Estersäure bildet rhomboidische Täfelchen mit einem stumpfen Winkel von 105°, gestreift parallel einer Kante: die Auslöschungsschiefe gegen diese Kante beträgt ca. 25°, gegen die andere ca. 50°; monoklin oder triklin (der Streifung wegen ist kein Achsenbild zu erhalten).

Die *b*-Estersäure bildet monokline Nädelchen, hauptsächlich begrenzt von ∞P, $\infty P\bar{\infty}$, $P\bar{\infty}$, dazu bisweilen $P\bar{\infty}$ und P. Die Auslöschungsschiefe beträgt ca. 13°: Achsenebene ist das Klinopinakoid; auf $\infty P\bar{\infty}$ tritt eine spitze Bisectrix mit recht kleinem Achsenwinkel wenig schief aus.

Die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Isomeren sind ungleich[1]); die *b*-Estersäure wird viel langsamer verseift als die *a*-Estersäure.

Die *b*-Estersäure hat die Formel I, weil sie bei der Bromierung unter spontaner Bromwasserstoffabspaltung den *β*-Brom-*γ*-diphenylparaconsäureester[2]) liefert:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{:}C.COOC_2H_5\\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.COOH\end{array} + Br_2 = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C.CBr.COOC_2H_5\\ \qquad\quad O.CO.CH_2\end{array} + HBr;$$

die *a*-Estersäure hat die Formel II, weil sie unter gleichen Bedingungen nicht den Ester, sondern die zugehörige Lactonsäure bildet:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{:}C.COOH\\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.COOC_2H_5\end{array} + Br_2 = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C.CBr.COOH\\ \qquad\quad O.CO.CH_2\end{array} + C_2H_5Br.$$

Die Vermutung, es werde sich im letzten Falle ein beständiges Dibromid, $\begin{array}{l}(C_6H_5)_2CBr.CBr.COOH\\ \qquad\qquad\quad \dot{C}H_2.COOC_2H_5\end{array}$, bilden, hat sich nicht bestätigt. Das *a*-Alkyl, das so leicht bei der Verseifung abzuspalten ist, erweist sich eben auch in diesem Falle als so locker gebunden, daß

---

[1]) Diese Versuche sind auf meine Veranlassung von Hrn. Otto Horn sowohl an diesem Isomerenpaar, als auch an einer großen Reihe von Alkyl- und Aryl-itaconestersäuren ausgeführt worden. Es soll in Kürze hierüber berichtet werden.

[2]) A. **308**, 92 [1899].

es sofort mit dem in γ-Stellung befindlichen Bromatom reagiert und in Form von Äthylbromid austritt. Sowohl aus dem Bromlactonsäureester als auch aus der Bromlactonsäure entsteht durch Einwirkung von Alkali die gleiche γ-Diphenyl-aconsäure[1]),

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C.\overset{\cdot\cdot}{C}.COOH\\ O.CO.CH\end{array}.$$

Durch diese Tatsachen ist die Konstitution der beiden isomeren Diphenyl-itaconestersäuren sicher bestimmt, ebenso sicher wie die der beiden Monophenyl-itaconestersäuren, über die ich kürzlich berichtet habe[2]). Ferner findet hierdurch auch die Formel der von Anschütz und Drugman[3]) dargestellten Itaconestersäuren,

$$\begin{array}{l}CH_2:\overset{\cdot}{C}.COOH\\ \qquad CH_2.COOC_2H_5\ (\text{bezw. } CH_3)\end{array},$$

eine Stütze, weil ja diese Säuren, ebenso wie die Diphenyl-itacon-α-estersäure auch durch Addition von Alkohol an das Itaconsäureanhydrid gewonnen worden sind.

Bromierung der α-Estersäure. 4 g feingepulverte Säure werden mit 6 g Wasser aufgeschlämmt und mit 4 g Brom versetzt. Unter Erwärmung entsteht eine gelbe, zähe Masse, die bei wiederholtem Kneten in etwa 4 Stunden erstarrt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, mehrfachem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther erhält man die β-Brom-γ-diphenyl-paraconsäure, die bei 170° unter starker Zersetzung schmilzt.

0.1839 g Sbst.: 0.0946 g AgBr.

$C_{17}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 22.16. Gef. Br 21.91.

Sie ist identisch mit derjenigen Säure, die bei der Bromierung der γ-Diphenyl-itaconsäure entsteht. Das Äthylbromid, das ja ohnehin schon in geringer Menge zu erwarten war, und das sich zum Teil bei der Temperaturerhöhung verflüchtigt haben wird, entzog sich dem analytischen Nachweis.

III. γ-Diphenyl-itaconsäure-diäthylester.

Dieser für die Synthese der Triarylfulgide[4]) wichtige Ester wird gewonnen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der b-Estersäure[5]). Er fällt auf Zusatz von Sodalösung zur eingeengten Reaktionsflüssigkeit zunächst ölig aus, erstarrt aber nach kurzer Zeit und wird aus Petroläther umkrystallisiert. Die Ausbeute erreicht nahezu die theoretische. Versucht man, wie von anderer

---

[1]) A. **308**, 106 [1899]. [2]) B. **41**, 4353 [1908]. [3]) B. **30**, 2651 [1897].
[4]) B. **37**, 2657 [1904]; **38**, 4085 [1905]; **39**, 764 [1906]; A. **380**, 99 [1911].
[5]) A. **308**, 97 [1899].

Seite häufiger geschehen, an Stelle der Estersäure die durch Verseifung erhaltene Diphenylitaconsäure zu verestern, so ist die Ausbeute an Diäthylester weit geringer, es ist daher dieses zweite Verfahren sehr zu widerraten.

---

177. Walter Schoeller, Walther Schrauth und Paul Goldacker: Synthese von mercurierten α-Anilido-fettsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Mai 1911.)

Während Dimroths[1]) systematische Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen Quecksilberverbindungen zu der Erkenntnis führten, daß »aromatische Substanzen ebenso allgemein wie sie nitrierbar, bromierbar, sulfurierbar usw. sind, auch mercuriert werden können«, blieb aus den älteren Untersuchungen Pescis[2]) die Tatsache bestehen, daß aromatische Amine besonders leicht der Substituierung durch Quecksilber zugänglich sind, ohne daß der feinere Mechanismus dieses Vorganges bisher näher untersucht worden wäre.

Welche Rolle nun die Amidogruppe bei der Einführung des Quecksilbers in den Benzolkern spielt, glaubten wir dadurch am geeignetsten feststellen zu können, daß wir ihre Basizität durch Einführung verschieden saurer Gruppen stufenweise herabsetzten, wie dies bei den α-Anilidofettsäuren der Fall ist. Da wir aber nach allen bisherigen Erfahrungen bei Verwendung der freien Carbonsäuren nicht erwarten konnten, krystallinische Produkte zu erhalten, gingen wir von ihren Estern aus und mercurierten diese durch Einwirkung von Quecksilberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wobei wir in der Tat zu wohlkrystallisierten Verbindungen gelangten.

Ausgehend von dem Anilido-essigsäure-äthylester verwandten wir noch die Ester der α-Anilido-propionsäure, -buttersäure, sowie der -isovaleriansäure, und es zeigte sich hierbei sehr deutlich, wie mit abnehmender Acidität der Säure die Fähigkeit der Anilidogruppe, Quecksilber aufzunehmen, wuchs.

Denn während der Phenylglycin-äthylester nur mit einem Molekül Quecksilberacetat reagierte und wir bei Verwendung des α-Anilido-propionsäure-äthylesters ein Mono- und ein Disubstitutionsprodukt erhalten konnten, reagierte von den höheren Homologen, dem α-Anilido-buttersäure- sowie α-Anilido-isovaleriansäure-äthylester, nur die Hälfte

---

[1]) B. 35, 2032 [1902]. [2]) Z. a. Ch. 15, 208 [1897].