

**184. Rudolf Pummerer und Emil Buchta: Über die Anlage-
rung aromatischer Kohlenwasserstoffe an Maleinsäure-anhydrid und
über grüne Radikale aus Diaryl-dihydro-furanonen.**

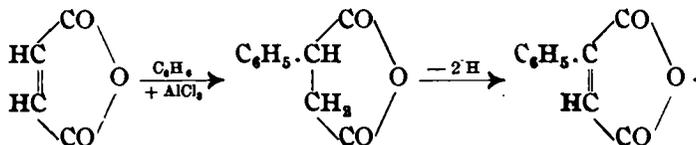
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 20. März 1936.)

A) Theoretischer Teil.

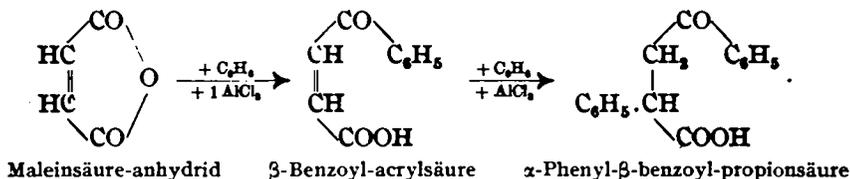
1) Der Reaktionsverlauf zwischen Maleinsäure-anhydrid
und aromatischen Verbindungen.

In einer Reihe von Arbeiten wurde gezeigt, daß sich aromatische Verbindungen mittels Aluminiumchlorids an Chinon anlagern lassen, wobei 2.5-Diaryl-chinone entstehen¹⁾. Nach P. Pfeiffer und Th. Böttler läßt sich das Maleinsäure-anhydrid als das Chinon der Furan-Reihe mit dem Benzochinon vergleichen und liefert wie dieses farbige Additionsprodukte vom Chinhydron-Typus. Auch lagert bekanntlich Maleinsäure-anhydrid wie Chinon Diene an unter Bildung von Sechsringen. Wir berichten im folgenden über Versuche, unsere Chinon-Reaktion auf das Maleinsäure-anhydrid zu übertragen.

Wenn volle Analogie bestünde, dann müßte zunächst an die Kohlenstoff-Doppelbindung Benzol angelagert werden unter Bildung von Phenylbernsteinsäure-anhydrid und dann durch ein weiteres Molekül Maleinsäure-anhydrid Dehydrierung zu Phenyl-maleinsäure-anhydrid eintreten gemäß folgender Formulierung:



Diesen Reaktionsverlauf zu einem arylierten Maleinsäure-anhydrid haben wir nicht verwirklichen können. Im Falle des Maleinsäure-anhydrids ist die Konkurrenz der Sauerstoff-Brücke so groß, daß mit den Kohlenwasserstoffen Benzol und Toluol immer sie zuerst reagiert unter Bildung der lange bekannten β -Benzoyl- bzw. β -Toluyl-acrylsäure:

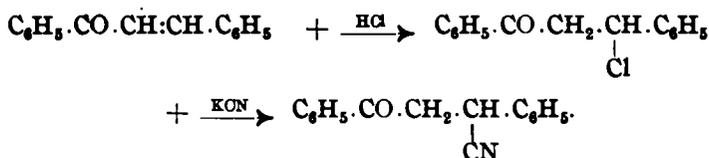


Wenn man von vornherein einen großen Überschuß von wasser-freiem Aluminiumchlorid und von Kohlenwasserstoffen nimmt, dann gelingt es aber,

¹⁾ 1. Mitteil.: Pummerer u. Prell, B. 55, 3105 [1922]; vergl. ferner B. 60, 1439, 1442 [1927]; 66, 792 [1933].

wie wir gefunden haben, gleich 2 Mol. davon mit 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid in Reaktion zu bringen. Es entsteht α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure, bzw. die doppelt methylierte Verbindung, indem die Kohlenstoff-Doppelbindung der Aroyl-acrylsäure nochmals 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs aufnimmt. Die letztere Reaktion haben wir auch gesondert verwirklicht. Die Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen an α, β -ungesättigte Carbonsäuren ist schon 1908 von I. F. Eijkman beobachtet worden, und schon in unserer ersten Chinon-Mitteilung haben wir übereinstimmend mit diesem Autor feststellen können, daß nicht etwa vorher Chlorwasserstoff angelagert wird und dann eine „normale“ Friedel-Craftssche Reaktion unter Austritt von Chlorwasserstoff erfolgt. Man muß vielmehr eine Aktivierung der aromatischen, vielleicht auch der α, β -ständigen Doppelbindung, annehmen (s. a. a. O.).

Daß die Phenylgruppe in der α -Stellung zum Carboxyl aufgenommen wird, geht aus der Identität unserer Säure mit jener hervor, die von R. Anschütz und W. Montfort aus Benzal-acetophenon durch Anlagerung von Chlorwasserstoff und folgende Umsetzung mit Kaliumcyanid und folgende Verseifung des Nitrils erhalten worden ist²⁾:

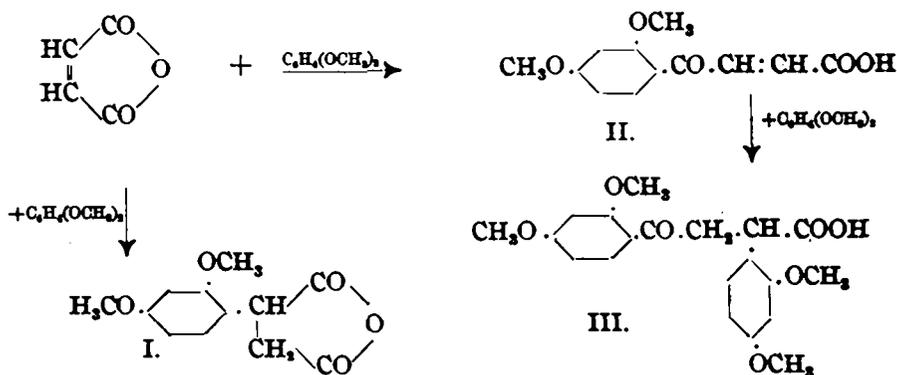


Hier steht es außer Zweifel, daß das Chloratom vom Carbonyl in die β -Stellung gedrängt wird, und in unserem Fall zeigt sich, daß die Carbonylgruppe ihren Einfluß auf die Chlorwasserstoff-Addition gleichermaßen aufrecht erhält, sogar entgegen der Wirkung der Carboxylgruppe, die an sich auch das Chlor abstoßen würde. Das Auftreten von Isomeren haben wir nicht beobachtet.

Dagegen beschreibt Grace Potter Rice einen Fall, der für unsere Fragestellung großes Interesse besitzt³⁾. Dort wurde schon 1931 die Einwirkung von Resorcin-dimethyläther auf Maleinsäure-anhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und ebenfalls die Anlagerung von 1 Mol. II und von 2 Mol. des Äthers III festgestellt. Die Zuweisung der Formel III geschah nur nach der Wahrscheinlichkeit, da ein Vergleichsobjekt wie oben bei uns fehlte. Besonders interessant ist aber, daß bei dem reaktionsfähigen Äther sich auch die Anlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung unter Erhaltung der Sauerstoff-Brücke nachweisen ließ: Das aryl-substituierte Bernsteinsäure-anhydrid I, das aber auch hier keiner Dehydrierung anheimfällt. Während II eindeutig (wie bei uns) mit Resorcin-dimethyläther im Sinne von III weiterreagiert, führt die Umsetzung von I zu einem Gemisch von III mit einer isomeren Verbindung, die offenbar den zweiten Resorcyrest in β -Stellung zum Carboxyl trägt:

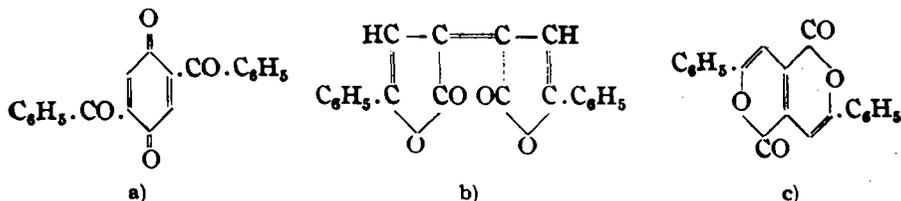
²⁾ A. 284, 5 [1895].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3153 [1931].



2) Umwandlung der α -Aryl- β -aroyl-propionsäuren in Dihydro-furanone und -difuranone und die Dissoziation der letzteren in grüne Radikale.

H. v. Pechmann⁴⁾ hat versucht, durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf die von ihm zuerst dargestellte β -Benzoyl-acrylsäure α -Naphthochinon zu gewinnen. Dies gelang ihm ebenso wenig, wie uns jetzt die Darstellung von arylierten Naphthochinonen aus den α -Aryl- β -aroyl-propionsäuren. v. Pechmann erhielt daraus durch milden Wasser-Entzug mit Essigsäure-anhydrid oder Phosphoroxchlorid eine rote, prächtig fluoreszierende Substanz, für die er keine Konstitutionsformel aufstellte. Dieser sog. „Pechmannsche Farbstoff“ ist in der Folge vielfach diskutiert worden, und zwar sind für ihn drei Formulierungen vorgeschlagen worden: a) die eines 2.5-Dibenzoyl-chinons nach T. Kozniewski und L. Marchlewski⁵⁾, welche wir durch die auf S. 1018 folgende Arbeit ausschließen konnten, indem wir eine Synthese des fraglichen Chinons durchführten; b) die eines Dilactons der Dihydro-furanon-Reihe nach M. T. Bogert und J. J. Ritter⁶⁾, die durch die vorliegende Arbeit sehr wahrscheinlich gemacht wird; c) die eines Diphenyl-naphthyrans, welche neuerdings von Ch. Dufraisse und P. Chovin zur Erklärung der Farbe und Fluoreszenz bevorzugt wird.



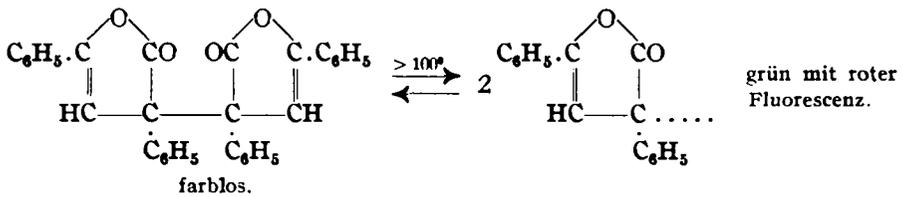
Die Formeln lassen sich alle durch einfache Wasser-Abspaltung und Molekül-Verdoppelung aus β -Benzoyl-acrylsäure ableiten. Bogert und Ritter stellen sich vor, daß primär ein Lacton der β -Benzoyl-acrylsäure entsteht, das sich dann unlagert und verdoppelt gemäß folgender Formulierung:

⁴⁾ B. 15, 888 [1882].

⁵⁾ C. 1906 II, 1189.

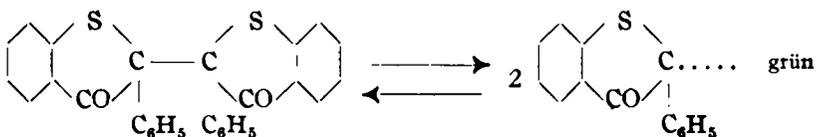
⁶⁾ C. 1924 II, 2332.

Erwärmen in Solvenzien vom Siedepunkt über 100° (Pyridin, Chlor-benzol, *o*-Dichlor-benzol). Die Grünfärbung ist von dem Auftreten einer starken roten Fluorescenz begleitet, die auch z. B. in Pyridin sehr gut zu sehen ist. Konzentriertere Lösungen des Radikals sind in der Durchsicht rot. Beim Abkühlen tritt wieder Entfärbung ein. Sie geht nur dann auf farblos zurück, wenn man beim Erhitzen den Luft-Sauerstoff ausgeschlossen hat. Andernfalls ist die Lösung gelblich durch Zersetzungsprodukte des Peroxyds. Die heißen grünen Lösungen folgen nicht dem Beerschen Gesetz, da sie bei Zugabe von heißem Lösungsmittel, in der Durchsicht zunehmende Farbtiefe zeigen. Es handelt sich also um Radikal-Dissoziation im Sinne folgender Gleichung:



Als α -carboxylierte Radikale mit 3-wertigem Kohlenstoff sind sie der α -Keto-methyl-Form des von R. Pummerer und F. Frankfurter⁹⁾ beschriebenen Radikals verwandt. Sie sind wie dieses nicht besonders empfindlich gegen Sauerstoff, wenn sie auch allmählich damit reagieren. Wie dieses, werden sie von Stickoxyd entfärbt. Dagegen liefern sie zum Unterschied von diesen mit Triphenyl-methyl kein Additionsprodukt, das sich etwa von der Aroxyl-Form mit 1-wertigem Sauerstoff ableitet. Auch aus einem Erhitzungs-Versuch mit Hydrazobenzol ließ sich das unveränderte Dilacton wieder zurückgewinnen. Das Dilacton der Phenylreihe ist in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, das der Tolyreihe mit blauvioletter Farbe löslich.

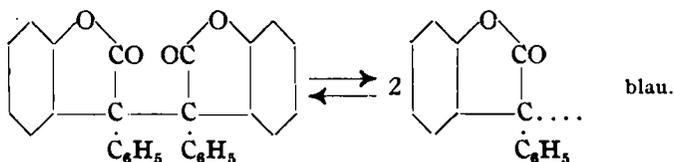
Die intensive Farbe und Fluorescenz unserer Radikale der Dihydrofuranon-Reihe machen Farbe und Fluorescenz der Dilacton-Formel b) (s. oben) des roten Pechmannschen Farbstoffes ohne weiteres begreiflich. In dieser fehlen die beiden mittelständigen Phenylreste unseres obigen Dilactons, wofür an dieser Stelle die beiden Kerne durch eine Doppelbindung verkettet sind. Der dadurch entstehende Farbstoff ist rot. Eine Diradikal-Formel dieses Olefins würde unserem Radikal genau entsprechen. Unsere Radikale erinnern in Farbe und Eigenschaften stark an das 2,2'-Diphenyl-thioindigweiß von L. Kalb und J. Bayer¹⁰⁾, das erst bei noch höheren Temperaturen Dissoziation in grüne Radikale zeigt:



⁹⁾ B. 47, 1472 [1914].

¹⁰⁾ B. 46, 3879 [1913].

Auch hier entsteht beim Fehlen der mittelständigen Phenylgruppen und Verkettungen der Kerne durch eine Doppelbindung ein roter Farbstoff, der Thioindigo. Unser einfaches Lacton ist mit dem 2-Phenyl-3-oxy-thionaphthen, und anderen Phenolen, die leicht in Diphenole übergehen, vergleichbar. Weiter erinnern unsere Radikale der Konstitution und der Dissoziations-Temperatur nach stark an die blauen Radikale, die A. Löwenbein und W. Folberth¹¹⁾ beim Erhitzen von 2.2'-Dioxy-tetraphenyl-bernsteinsäure-dilacton beobachtet haben:



Hier handelt es sich um ein aryliertes Benzo-dihydro-furanon, bei uns um ein diaryliertes Dihydro-furanon, das im Furankern noch eine chromophore Doppelbindung mehr enthält. Auch diese Autoren fassen ihr Radikal als Carboxy-methyl und nicht als Aroxyl auf, obwohl das freie Monolacton immerhin einige Prozente der Enol-Form (Oxy-furan-Form) im Gleichgewicht enthält.

B) Beschreibung der Versuche.

I) Darstellung der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure.

1) Aus Maleinsäure-anhydrid und Toluol: In eine Lösung von 10 g ($9.8 = \frac{1}{10}$ Mol) getrocknetem Maleinsäure-anhydrid in 300 ccm trockenem Toluol trägt man unter fortwährendem Rühren bei Ausschluß von Feuchtigkeit und bei der Temperatur des siedenden Wasserbads 75 g (etwa $\frac{6}{10}$ Mol) wasser-freies, feingepulvertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen im Verlaufe einer Stunde ein. Die zunächst auftretende hellgelbe Farbe geht allmählich in hellgrün, dann in dunkelgrün über und macht schließlich einer intensiven dunkelbraunen Farbe Platz. Nach 12-stdg. Rühren gießt man das abgekühlte Reaktionsgemisch unter stetem Umschütteln auf ein Gemenge von Eis und konz. Salzsäure. Es tritt vollkommene Zersetzung ein. Im Scheidetrichter trennt man die beiden Schichten. Die untere, hellgelbe, wäßrige Schicht wird abgelassen, die obere mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum von überschüssigem Toluol soweit als möglich befreit. Nach mehrstündigem Stehenlassen in Eis scheiden sich aus der dunkelbraunen Lösung in reichlichem Maße Krystalle aus. Es wird abfiltriert, mit niedrig siedendem Petroläther nachgewaschen und zur vollständigen Entfernung des anhaftenden Toluols und von Verunreinigungen¹²⁾ in einer Soxhlet-Hülse mit Petroläther etwa 6—7 Stdn. extrahiert.

Zur Reinigung der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure wird unter Zusatz von etwas Tierkohle zuerst aus 30-proz. Essigsäure, dann aus einem Gemisch von Benzol und niedrigsiedendem Petroläther und zum Schluß aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Die

¹¹⁾ B. 58, 601 [1925].

¹²⁾ Isoliert wurde ein Gemisch von 2.6- u. 2.7-Dimethyl-anthracen, die durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Toluol entstehen.

Säure wird so in Form schöner, weißer Blättchen vom Schmp. 151⁰ (unkorr.) erhalten. Ausbeute an reinem Produkt: 5 g (= 20% d. Th.). Die Säure ist schon in der Kälte leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische Farbreaktion: zuerst hellgelb, bei längerem Stehen Umschlag nach kirschrot. Die kirschrote Färbung erscheint auch sofort beim Erwärmen; auf Zusatz von Wasser verschwindet sie wieder.

4.310, 4.188 mg Sbst.: 12.079, 11.708 mg CO₂, 2.423, 2.424 mg H₂O. — Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimm. in Benzol (K = 2570): 26.50 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: Δt = 0.070°.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 76.56, H 6.43, Mol.-Gew. 282.
Gef. „ 76.43, 76.25, „ 6.29, 6.48, „ „ 286.

2) Aus β-Toluyl-acrylsäure und Toluol: 15 g β-Toluyl-acrylsäure werden in 200 ccm trockenem Toluol bei der Temperatur des siedenden Wasserbades gelöst. Dann trägt man unter stetem Rühren bei Ausschluß von Feuchtigkeit in 1/2 Stde. 50 g feingepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid ein. Die am Anfang auftretende Rotfärbung der Lösung schlägt binnen kurzer Zeit nach dunkelbraun um. Nach 10-stdg. Rühren läßt man erkalten und arbeitet das Reaktionsgemisch wie unter 1) auf. Ausbeute an reinem Produkt: 5 g (etwa 20% d. Th.). Die Identität der auf diesem Wege dargestellten α-Tolyl-β-toluyl-propionsäure mit der aus Maleinsäure-anhydrid und Toluol erhaltenen wurde nachgewiesen durch Misch-Schmp. (keine Depression) und durch die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure.

II) Versuche zur intramolekularen Wasser-Abspaltung und dimolekularen Dehydrierung der α-Tolyl-β-toluyl-propionsäure.

1) Mit Chlor-sulfonsäure: In 30 ccm mit Kälte-Mischung gekühlte Chlor-sulfonsäure trug man nach und nach 0.5 g α-Tolyl-β-toluyl-propionsäure ein und ließ noch 6 Stdn. bei 15—20° stehen. Die dunkelbraune Lösung wurde dann vorsichtig in Eiswasser getropft, wobei sich ein gelbbrauner Körper ausschied. Er wurde abfiltriert, getrocknet und aus 30-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Es stellte sich heraus, daß er unverändertes Ausgangsmaterial war.

2) Mit Acetylchlorid und konz. Schwefelsäure (Darstellung des Dilactons): 2 g α-Tolyl-β-toluyl-propionsäure werden in 20 ccm Acetylchlorid gelöst und mit 4 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die anfangs intensiv rotbraune Lösungsfarbe geht bei 10—15 Min. langem Kochen unter Rückfluß in tief blauviolett über. In der Kälte erstarrt die gesamte Reaktionsmasse. Um vielleicht nicht umgesetzte Säure herauszulösen, schüttelt man mehrmals mit verd. Sodalösung durch und filtriert. Umkrystallisieren aus Eisessig liefert das Dilacton in kleinen, weißen Nadelchen. Ausbeute 0.2 g. Zers.-Pkt. nach vorherigem Sintern und Dunkelfärben bei 263°. Das Dilacton löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe, die bei Zusatz von viel Wasser wieder verschwindet. Es ist unlöslich in Natronlauge, auch in der Hitze. Verd. methylalkohol. Kali löst in der Kälte überhaupt nicht, heiß erst nach 3—4-stdg. Kochen unter Aufspaltung. Das Dilacton ist in Äther und Alkohol in der Kälte, sowie beim Erwärmen

unlöslich. Benzol und Chloroform lösen kalt nicht, in der Hitze ziemlich schwer. Umkrystallisation gelingt am besten aus folgenden Lösungsmitteln: Pyridin, Essigsäure-anhydrid, Chlor-benzol, Xylol, Anisol, *o*-Dichlor-benzol. In allen Lösungsmitteln über 100° färbt sich das Dilacton intensiv grün mit roter Fluorescenz, was auf Radikal-Dissoziation zurückzuführen ist.

4.154 mg Sbst.: 12.581 mg CO₂, 2.334 mg H₂O.

C₃₆H₃₀O₄. Ber. C 82.09, H 5.75. Gef. C 82.60, H 6.29.

3) Mit Essigsäure-anhydrid.

a) Darstellung des Dilactons: 5 g α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure löst man heiß in 20 ccm Essigsäure-anhydrid und läßt 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade stehen. Im Verlaufe von 4 Stdn. scheiden sich kleine, weiße Nadelchen aus, die mit der Dauer des Erwärmens immer mehr zunehmen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther nachgewaschen. 2-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig liefert den Körper ganz rein. Er konnte als Dilacton der Di- α -tolyl- β -toluyl-propionsäure erkannt werden und ist identisch mit dem unter 2) dargestellten. Ausbeute: 0.3 g (Rohprodukt).

5.591, 4.393 mg Sbst.: 16.814, 13.240 mg CO₂, 2.858, 2.218 mg H₂O. — Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimm. in Chloroform (K = 3880)¹³⁾: 25.210 mg Sbst. in 4 ccm Chloroform: $\Delta t = 0.031^\circ$.

C₃₆H₃₀O₄. Ber. C 82.09, H 5.75, Mol.-Gew. 526.

Gef. „ 82.02, 82.20, „ 5.78, 5.65, „ „ 496.

b) Darstellung des Monolactons: Die Essigsäure-anhydrid-Mutterlaugen von der Darstellung des Dilactons werden in viel Wasser gegossen; dabei scheidet sich nach längerem Stehen eine ölige Substanz aus. Man äthert aus, trennt im Scheidetrichter die beiden Schichten, trocknet den Äther und dampft im Vakuum völlig ein. Beim Aufnehmen mit Äther geht der größte Teil in Lösung, der Rückstand besteht aus Dilacton. Die Äther-Lösung wird konzentriert und scheidet allmählich weiße Blättchen aus, die nichts anderes als das Lacton der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure sind. Umkrystallisieren aus Äther und 30-proz. Essigsäure. Schmp. 104°. Ausbeute: 0.2 g (Rohprodukt). Das Lacton ist schon in der Kälte leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther. Methylalkohol. Kali löst kalt spielend leicht.

3.686 mg Sbst.: 11.065 mg CO₂, 2.067 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.78, H 6.11. Gef. C 81.88, H 6.28.

III) Reaktionen des Lactons und Dilactons, gegenseitige Überführung.

1) Überführung des Lactons in das Dilacton.

Das Lacton kann auf 3 verschiedenen Wegen in das Dilacton übergeführt werden. Es sind rein qualitative Versuche.

a) Mit Brom: Eine Lösung des Lactons in Eisessig wird mit einigen Tropfen Brom versetzt und erwärmt. Es entwickeln sich deutlich Dämpfe von Bromwasserstoff. Nach einiger Zeit fällt das gebildete Dilacton aus, da es in Eisessig ziemlich schwer löslich

¹³⁾ Die Bestimmung mußte in einem Lösungsmittel ausgeführt werden, wo noch keine Grünfärbung auftrat, das Dilacton also noch nicht in Radikale dissoziierte.

ist. — b) Mit Eisenchlorid: Nach 2—3-stdg. Erhitzen einer Lösung des Lactons in Eisessig mit einer solchen von Ferrichlorid in Eisessig bildet sich das Dilacton. — c) Mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure: Etwas Lacton wird in Essigsäure-anhydrid in der Kälte gelöst und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun, und die Ausscheidung von entstandenem Dilacton beginnt.

2) Reduktion des Dilactons.

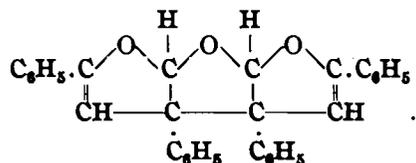
a) Mit amalgamiertem Zink: Eine Lösung von 0.2 g Dilacton in 50 ccm Eisessig wird mit 20 g amalgamiertem Zink 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird filtriert und mit viel Wasser versetzt. Nach dem Ausäthern und Abtrennen im Scheidetrichter wird im Vakuum abgedampft. Der Rückstand zeigt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 104° und ist identisch mit dem Lacton der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure. Ausbeute: 0.05 g.

b) Mit Zinkstaub: 0.3 g Dilacton werden in 50 ccm Eisessig heiß gelöst; dann gibt man 10 g Zinkstaub dazu und hält das Gemisch 2 Stdn. im Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man vom Zinkstaub ab und gießt in Wasser. Dann wird ausgeäthert, abgetrennt und die Äther-Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird solange aus Äther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant ist. Der Körper krystallisiert in weißen Blättchen, die bei 98° schmelzen, und löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol und Eisessig schon in der Kälte. Unlöslich ist er in Petroläther. Ausbeute an reiner Substanz: 0.02 g.

4.552 mg Stbst.: 14.085 mg CO₂, 2.628 mg H₂O.

C₃₀H₃₂O₃. Ber. C 84.33, H 6.30. Gef. C 84.39, H 6.46.

Der Analyse nach könnte folgende Formel in Frage kommen, die aber weder durch Molekulargewichts-Bestimmung, noch sonstwie gestützt ist:



c) Einwirkung von Hydrazobenzol auf das Dilacton: Eine siedende Lösung von 0.2 g Dilacton in 50 ccm Chlor-benzol wird mit einer Lösung von 2 g Hydrazobenzol in 20 ccm Chlor-benzol versetzt. Die Umsetzung vollzieht sich in einer Atmosphäre von gut getrockneter Kohlensäure. Die anfangs grüne Farbe der Lösung wird bald durch eine orange des sich bildenden Azobenzols verdrängt. Nach 6-stdg. Erhitzen läßt man erkalten und schüttelt zur Entfernung von Anilin, das sich durch thermische Zersetzung von Hydrazobenzol gebildet haben kann, mit verd. Essigsäure mehrmals durch. Die getrocknete Chlor-benzol-Lösung wird im Vakuum von überschüssigem Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit niedrigsiedendem Petroläther versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus; man saugt ab und wäscht zur Entfernung des Azobenzols mehrmals mit Petroläther. Die abgeschiedene und umkrystallisierte Substanz ist nicht das erwartete Lacton, sondern unverändertes Dilacton.

3) Oxydation des Dilactons mit Chromsäure.

0.2 g Dilacton werden in 30 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und hierauf mit einer Lösung von 4 g Chromsäure in 15 ccm Eisessig versetzt. Nach etwa 5 Min. färbt sich die Reaktions-Lösung dunkelgrün. Man hält noch 1 Stde. im Sieden und gießt nach dem Erkalten in sehr verdünnte Salzsäure. Dann wird ausgeäthert, im Scheidetrichter getrennt und der Äther, nach Trocknen mit Natriumsulfat, im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert und zuletzt unter vermindertem Druck sublimiert. Das Oxydationsprodukt ist eine Carbonsäure und konnte auf Grund seiner Löslichkeit und seines Schmelzpunktes als *p*-Toluylsäure erkannt werden. Ausbeute an reiner Säure: 0.03 g. Wenn im Dilacton ein Naphthalin-Derivat vorläge, müßte Methyl-phthalsäure erhalten werden.

4) Aufspaltung der Lactongruppen mit methylalkoholischem Kali.

a) Des Monolactons: 0.3 g Lacton werden in 20 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in sehr verdünnte Essigsäure gegossen. Dann wird abfiltriert und zuerst aus 30-proz. Essigsäure, dann aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Die erhaltene Substanz war α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure und zeigte den verlangten Schmp. 151°. Ausbeute an reiner Säure: 0.1 g.

b) des Dilactons zur Di-(α -tolyl- β -toluyl)-propionsäure: 0.5 g Dilacton werden mit 75 ccm 25-proz. methylalkohol. Kalilauge unter Rückfluß 4 Stdn. erwärmt. Das Dilacton läßt sich äußerst schwer aufspalten. Erst nach 3 Stdn. geht es vollständig in Lösung. Man fällt mit sehr verdünnter Essigsäure aus, filtriert ab und trocknet. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und niedrigsiedendem Petroläther zeigt die Di-(α -tolyl- β -toluyl)-propionsäure den Schmp. 166°. Sie krystallisiert in weißen Blättchen, die sich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Pyridin schon kalt leicht lösen; unlöslich ist sie in Petroläther. Ausbeute an reiner Säure: 0.1 g. Die primär entstehende Dienol-Verbindung lagert sich zur Diketo-dicarbonensäure um.

4.589 mg Sbst.: 12.930 mg CO₂, 2.666 mg H₂O.

C₃₆H₂₄O₆. Ber. C 76.83, H 6.09. Gef. C 76.84, H 6.50.

c) Darstellung einer Lactonsäure C₃₆H₂₄O₅: Hier wurde als wasser-entziehendes Mittel wasser-freies Aluminiumchlorid auf 5 g α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure in 200 ccm gut getrocknetem Chlorbenzol bei 120° einwirken gelassen. Nach dem Lösen trägt man allmählich unter stetem Rühren 20 g fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid ein. Nach 12 Stdn. zersetzt man das rotbraun gefärbte Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf ein Gemenge von Eis und konz. Salzsäure und arbeitet wie bei der Darstellung der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure auf. Das Rohprodukt wird zuerst aus 30-proz. Essigsäure umkrystallisiert, dann aus einem Gemisch von Benzol und niedrigsiedendem Petroläther und zum Schluß aus einem solchen von Chloroform und Petroläther. Die Lactonsäure bildet schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 163°. Kalt ist sie leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol; schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin, unlöslich in Petroläther. Ausbeute an reiner Substanz: 2 g.

0.0331 g Sbst.: 0.0935 g CO₂, 0.0188 g H₂O.

C₃₆H₂₄O₅. Ber. C 79.08, H 6.27. Gef. C 78.84, H 6.50.

Die Analyse stimmt nicht auf die halb lactonisierte Dicarbonsäure 4b, sondern deutet 2 H-Atome mehr an.

Überführung der Lactonsäure in das Dilacton: 0.1 g Lactonsäure löst man heiß in 10 ccm Essigsäure-anhydrid und erhitzt auf dem siedendem Wasserbade. Nach 3 Stdn. beginnt die Ausscheidung von Krystallen; nach weiteren 7 Stdn. filtriert man ab und krystallisiert aus Eisessig um. Die charakteristische, tief blauviolette Färbung mit konz. Schwefelsäure und die grüne Farbe beim Erwärmen in Lösungsmitteln über 100° lassen das gebildete Dilacton erkennen. Ausbeute: 0.01 g.

5) Umsetzung des Lactons bzw. Dilactons mit Hydrazin bzw. Phenyl-hydrazin.

a) Darstellung des 1.3-Ditolyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazinons-(4). α) Aus α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure und Hydrazin-Hydrat: 0.5 g α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure werden in 15 ccm Hydrazin-Hydrat gelöst und dann noch 5 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolben-Inhalt zu einer weißen Masse. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stdn. auf dem siedendem Wasserbade belassen. Dann filtriert man ab und wäscht das überschüssige Hydrazin-Hydrat mit kaltem Wasser heraus. Das rohe Kondensationsprodukt wird getrocknet und zuerst aus Benzol, schließlich aus Chloroform umkrystallisiert. Das 1.3-Ditolyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazinon-(4) zeigt unter dem Mikroskop lange, weiße Nadeln, die bei 165° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Äther schon in der Kälte. Mäßig löslich in heißem Benzol und heißem Alkohol; ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol; unlöslich in Petroläther. Ausbeute an reiner Substanz: 0.2 g (= 40% d. Th.).

4.063 mg Sbst.: 11.650 mg CO₂, 2.308 mg H₂O. — 4.710 mg Sbst.: 0.408 ccm N (20°, 743 mm). — Ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimm. in Benzol (K = 2570): 16.20 mg Sbst. in 4 ccm Benzol: $\Delta t = 0.045^\circ$.

C₁₈H₁₈ON₂. Ber. C 77.65, H 6.52, N 10.07, Mol.-Gew. 278.
Gef. „ 78.20, „ 6.56, „ 9.71, „ „ 271.

β) Aus dem Lacton der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure und Hydrazin-Hydrat: Zu einer Lösung von 0.4 g Lacton in 50 ccm Alkohol gibt man 20 ccm Hydrazin-Hydrat und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Die kalte alkohol. Lösung gießt man in viel Wasser und saugt nach 3-stdg. Stehen das abgeschiedene 1.3-Ditolyl-2.3.4.5-tetrahydro-pyridazinon-(4) ab. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigt es den verlangten Schmp. 165° und keine Schmelzpunkts-Depression mit dem nach 1) gewonnenem Produkt. Ausbeute an reiner Substanz: 0.15 g.

b) Darstellung des 3.3'-Di-(1.3-ditolyl-5-N-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro)-pyridazinons-(4): Eine siedende Lösung von 0.5 g Dilacton in 30 ccm Xylol wird mit einer Lösung von 2 g frisch destilliertem Phenylhydrazin in Xylol tropfenweise versetzt. Die tief grüne Farbe der Radikal-Lösung schlägt nach 1/4 Stde. nach gelb um. Man erhitzt noch 10 Min. und bläst dann das Xylol durch Einleiten von Wasserstoff ab. Der gelb gefärbte Rückstand wird mit Äther aufgenommen; getrocknet und eingedampft. Durch Verreiben mit wenig Äther wird die Krystallisation herbeigeführt. Die Krystalle werden abgesaugt, getrocknet und 3-mal aus Alkohol umgelöst. Ausbeute: 0.3 g. Das 3.3'-Di-(1.3-ditolyl-5-N-phenyl-2.3.4.5-tetrahydro)-pyridazinon-(4) krystallisiert in harrfeinen, langen, weißen Nadeln, die bei 160°

schmelzen. Es ist in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Ligroin kalt schwer löslich, heiß ziemlich leicht; in Alkohol kalt unlöslich, heiß schwer löslich.

5.714 mg Sbst.: 17.076 mg CO₂, 2.926 mg H₂O. — 4.873 mg Sbst.: 0.361 ccm N (21°, 723 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₄. Ber. C 81.54, H 5.99, N 7.93.
Gef. „ 81.50, „ 5.73, „ 8.19.

IV) Darstellung der α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure.

1) Aus Maleinsäure-anhydrid und Benzol: 10 g Maleinsäure-anhydrid werden in 20 ccm trockenem Benzol gelöst. Hierauf gibt man nach und nach 75 g fein gepulvertes und gut getrocknetes, wasser-freies Aluminiumchlorid hinzu und hält das siedende Gemisch noch 12 Stdn. im Rühren. Der Farbumschlag geht von hellgelb über dunkelgrün nach intensiv rotbraun. Die Aufarbeitung geschieht wie üblich. Die erhaltene α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure wird 3-mal aus 30-proz. Essigsäure umkrystallisiert; sie zeigt dann den Schmp. 148° und gleicht in ihren sonstigen Eigenschaften vollkommen der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure. Auch was die Löslichkeits-Verhältnisse betrifft, besteht weitgehende Übereinstimmung. Ausbeute an reiner Säure: 4 g. Die Säure ist auf anderem Weg bereits dargestellt (s. theoretischer Teil).

4.563 mg Sbst.: 12.611 mg CO₂, 2.369 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 75.56, H 5.55. Gef. C 75.38, H 5.81.

2) Aus β -Benzoyl-acrylsäure und Benzol: Die β -Benzoyl-acrylsäure ist zuerst von H. v. Pechmann¹⁴⁾ aus Maleinsäure-anhydrid, Aluminiumchlorid und Benzol gewonnen worden, eine richtige Arbeits-Vorschrift haben aber erst S. Gabriel und J. Colman¹⁵⁾ gegeben. 2 g β -Benzoyl-acrylsäure werden auf dem siedenden Wasserbade in 75 ccm Benzol gelöst. In diese Lösung trägt man 20 g wasser-freies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen im Verlaufe von 1/2 Stde. ein. Der Farbumschlag ist wieder wie bei 1). Nach 12-stdg. Rühren arbeitet man das erkaltete Gemisch wie üblich auf. Die auf diesem Wege erhaltene α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure ist identisch mit der aus Maleinsäure-anhydrid und Benzol unter 1) dargestellten. Ausbeute: 0.4 g.

3) Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure: 4 g der Säure werden heiß in 20 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und dann noch 8 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade belassen. Der erhaltene Krystallbrei wird abfiltriert und mit Eisessig und dann mit Alkohol nachgewaschen. Aus den Essigsäure-anhydrid-Mutterlaugen wird eine Substanz isoliert, die bei 109° schmilzt und mit dem von R. Anschütz und W. F. Montfort¹⁶⁾ beschriebenen Lacton der α -Phenyl- β -benzoyl-propionsäure identisch ist. Der Filter-Rückstand ist ebenfalls identisch mit der zweiten von R. Anschütz und W. F. Montfort isolierten Substanz. Die Autoren machen über die Natur dieses Körpers keine Angaben. Sie geben nur den Schmp. 288° an. Der Körper löst sich äußerst schwer in allen organischen Lösungsmitteln auch beim Erwärmen. Umkrystallisiert konnte er aus Anisol und *o*-Dichlor-benzol werden. Nach den Analysen-Werten muß er als Dilacton der Di- α -phenyl- β -benzoyl-acrylsäure angesprochen werden und dem Dilacton der Di- α -tolyl- β -toluyl-propionsäure analog sein. Auch zeigt er die typische Dissoziation in grün gefärbte Radikale beim

¹⁴⁾ a. a. O.

¹⁵⁾ B. **82**, 397 [1899].

¹⁶⁾ a. a. O.

Erwärmen in Anisol und *o*-Dichlor-benzol. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist tief rot. Ausbeute an Dilacton: 0.25 g.

0.0338 g Sbst.: 0.100 g CO₂, 0.0143 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 81.67, H 4.72.

Gef. „ 81.42, „ 4.73.

V) Darstellung der α -Tolyl- β -benzoyl-propionsäure.

In eine Lösung von 15 g β -Benzoyl-acrylsäure in 300 ccm Toluol trägt man unter stetem Rühren bei Feuchtigkeits-Ausschluß auf einmal 50 g feingepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid ein. Die Lösung färbt sich sofort tief rotbraun. Dann erwärmt man auf 100°, und nach 10 Stdn. wird das abgekühlte Reaktionsgemisch wie bei der Darstellung der α -Tolyl- β -toluyl-propionsäure aufbereitet. Man krystallisiert aus 30-proz. Essigsäure um und dann, zur vollständigen Reinigung, noch aus einem Gemisch von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther. Weiße Blättchen vom Schmp. 149°. Die α -Tolyl- β -benzoyl-propionsäure löst sich sehr leicht in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol; schwer löslich ist sie in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther. Ausbeute an reiner Säure: 5 g.

4.232 mg Sbst.: 11.870 mg CO₂, 2.301 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.08, H 6.01.

Gef. „ 76.50, „ 6.08.

Versuch zur Kondensation von Maleinsäure-anhydrid mit Resorcin.

Da sich Resorcin besonders leicht kondensieren läßt, wurde auch ein Versuch mit Maleinsäure und Resorcin angesetzt. 2 g Maleinsäure-anhydrid und 2 g Resorcin wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. In die siedende Lösung trug man 5 g wasser-freies Aluminiumchlorid im Verlaufe einer Stunde ein. Die zunächst auftretende gelbe Farbe schlug bald nach rotorange um. Als das ganze Aluminiumchlorid zugegeben war, erhitzte man noch $\frac{1}{3}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbade. Das abgekühlte Gemisch wurde unter Umschütteln auf ein Gemenge von Eis und konz. Salzsäure gegossen. Im Scheidetrichter trennte man die beiden Schichten von einander. Die wäßrige Schicht wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Essigester extrahiert. Beim Konzentrieren der Essigester-Lösung schieden sich Krystalle aus. Ausbeute an Rohprodukt: 1.2 g. Das Umlösen aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle ergibt schöne, weiße Nadeln. Die Substanz zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern sublimierte. Alle Eigenschaften wiesen darauf hin, daß es Fumarsäure war. Michael¹⁷⁾ gibt für Fumarsäure in zugeschmolzenem Capillarrohr einen Schmelzpunkt von 286—287° an. Die erhaltene Substanz ergab einen solchen von 283°. Die Identität mit Fumarsäure dürfte damit erwiesen sein. Das angewandte Aluminiumchlorid wirkte beim Kondensations-Versuch von Maleinsäure-anhydrid mit Resorcin also nicht kondensierend, sondern umlagernd.

¹⁷⁾ B. 28, 1631 [1895].