

Mitteilung aus dem Biochem. Institut d. Universität Cambridge, England

1,4-Diarylbutadiene und verwandte Verbindungen

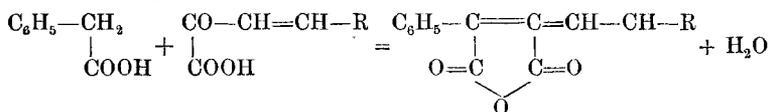
II. 1,4-Diarylbutadien-1,2-dicarbonsäureanhydride

Von E. Friedmann und W. E. van Heyningen

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 18. Mai 1936)

Phenyllessigsäure reagiert mit fettaromatischen ungesättigten α -Ketonsäuren unter Bildung von 1,4-Diarylbutadien-1,2-dicarbonsäureanhydriden:



Die Reaktion ist an drei Beispielen untersucht worden:

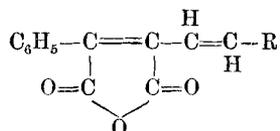


Die erhaltenen Produkte sind prächtig krystallisierende, stark fluoreszierende Substanzen von leuchtend gelber bis orangegelber Farbe.

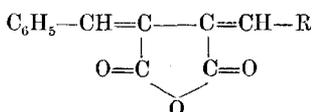
Als Anhydride von Dicarbonsäuren erweisen sie sich durch ihr Verhalten gegen Alkali. Kochen mit verdünnter Natronlauge oder verdünnter Kalilauge verwandelt sie in die farblosen Dinatrium- oder Dikaliumsalze der den Anhydriden zugrunde liegenden Dicarbonsäuren. Die freien Dicarbonsäuren sind unbeständig und gehen, aus den farblosen Dialkalisalzen durch verdünnte Säuren abgeschieden, fast augenblicklich in die gefärbten Anhydride über. Die Reaktion ist quantitativ. Die aus den Alkalisalzen gewonnenen Anhydride sind identisch mit den Anhydriden, die zur Darstellung der Dialkalisalze dienen. Die

neuen Körper sind demnach als Anhydride von Maleinsäurederivaten aufzufassen.

Die katalytische Hydrierung der Dikaliumsalze in wäßriger Lösung mit kolloidalem Palladium ergibt die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen. Die zweite Doppelbindung gehört der zur Reaktion verwandten, fettaromatischen ungesättigten α -Keton-säure an. Die Konfiguration dieser ist als *trans*-Konfiguration nachgewiesen¹⁾. Hieraus ergibt sich die Konstitution und die Konfiguration der erhaltenen Substanzen:



Sie sind isomer mit den von Stobbe²⁾ eingehend untersuchten Fulgiden:



Von diesen unterscheiden sie sich durch die Anordnung der Carboxyle bei sonst gleichem Kohlenstoffgerüst. Die leuchtende Farbe der neuen Anhydride und ihr Übergang in farblose Salze durch Öffnen des Anhydridringes³⁾ erinnert auch chemisch an das gleiche Verhalten der Fulgide. Dagegen scheinen sie abweichend von den Fulgiden, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, gegen die Einwirkung von Licht relativ beständig zu sein.

Bei der Darstellung des 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrids und des 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrids war die Farbvertiefung von Hellgelb zu Orange durch Einführung der *p*-Methoxygruppe auffallend. Analoge Farbvertiefungen nach Einführung der *p*-Methoxygruppe sind bekannt. Sie werden regelmäßig beim Studium der Halochromie-

¹⁾ M. Reimer, Am. Soc. 48, 2454 (1926); E. Friedmann, Helv. Chim. Acta 14, 783 (1931); E. Lubrzynska u. J. Smedley, Biochem. Ztschr. 7, 379 (1913).

²⁾ H. Stobbe, Ann. Chem. 339, 333 (1906); 380, 1 (1911); Ber. 55, 3577 (1922).

³⁾ P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 79, Stuttgart 1927.

erscheinungen gefunden¹⁾. Wir haben die Beobachtung durch vergleichende spektrophotometrische Prüfung der beiden Anhydride verfolgt. Die Untersuchung mußte in Chloroformlösung ausgeführt werden, da 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl] maleinsäureanhydrid in alkoholischer Lösung dem Beerschen Gesetz nicht folgt, während es für diese Substanz in Chloroformlösung anwendbar ist. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten:

Dikaliumsalz der	$\log \epsilon_{\max.}$	Wellenlänge in Å	$\log \epsilon_{\max.}$	Wellenlänge in Å
1-Phenyl-2-styryl- maleinsäureanhydrid	4,03	2710—2780	4,25	3830—4040
1-Phenyl-2-[4-methoxy- styryl]-maleinsäure- anhydrid	4,06	2540—2730	4,13	4200—4380

Die Zahlen zeigen deutlich die starke Verschiebung zu dem sichtbaren Teil des Spektrums infolge der Einführung der p-Methoxygruppe.

Auch die farblosen Dikaliumsalze zeigen spektrophotometrisch untersucht bei einem sehr ähnlichen Kurvenverlauf und nahezu gleichem $\log \epsilon_{\max.}$ eine Verschiebung zum sichtbaren Teil des Spektrums unter dem Einfluß der p-Methoxygruppe:

Dikaliumsalz der	$\log \epsilon_{\max.}$	Wellenlänge in Å	$\log \epsilon_{\max.}$	Wellenlänge in Å
1-Phenyl-2-styryl- maleinsäure	4,05	2420	4,41	3040—3305
1-Phenyl-2-[4-methoxy- styryl]-maleinsäure	4,07	2370	4,44	3235—3325

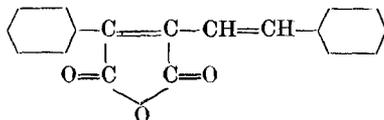
Wir begegneten dem Einfluß der p-Methoxygruppe erneut, als wir den zeitlichen Verlauf der katalytischen Hydrierung der Dikaliumsalze der 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäure und der 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäure messend verfolgten. Während die methoxylfreie Maleinsäure in glatter Reaktion 2 Mole Wasserstoff aufnimmt, verläuft die Hydrierung in dem methoxylhaltigen Derivat wesentlich langsamer und benötigt erheblich mehr Katalysator²⁾.

¹⁾ P. Pfeiffer, a. a. O. S. 69.

²⁾ Zur Kritik derartiger Versuche vgl. H. Meerwein, in Houben, Methoden. Bd. II. S. 492 (1925).

Experimenteller Teil

1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrid,



42 g benzaldehydtraubensaures Kalium¹⁾, 26 g Phenyllessigsäure und 50 ccm Essigsäureanhydrid werden miteinander gemischt und durch Erhitzen auf dem Drahtnetz zur Reaktion gebracht. Unter Dunkelfärbung erfolgt Lösung. Nach 2-stündigem Sieden wird die beim Abkühlen erstarrte Reaktionsmasse mit Wasser versetzt und das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Natronlauge zur Lösung gebracht. Der alkalische Auszug (2,3 Liter) wird filtriert und das dunkelbraune Filtrat durch Zusatz von 5-n. Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Nach Abfiltrieren eines dunklen, voluminösen, gallertigen Niederschlages wird ein hellgelbes, grün fluoreszierendes Filtrat erhalten, das bei erneutem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zunächst klar bleibt, um bei weiterem Hinzufügen von Schwefelsäure einen schwach gelblichen, flockigen Niederschlag abzuscheiden, der rasch intensiv gelb und krystallinisch wird. Er wird nach Stehen über Nacht abgesaugt. Seine Menge beträgt lufttrocken 25,2 g, entsprechend 46,5% d. Th.

Zur Reinigung wird die Substanz 2-mal aus der doppelten Menge Eisessig umgelöst. Die erhaltenen Krystalle werden zunächst mit einer Mischung gleicher Teile Eisessig, Methanol, darauf mit Methanol ausgewaschen. Hierdurch werden dunkler gefärbte Verunreinigungen beseitigt und hellgelbe Krystalle erhalten.

4,177 mg Subst.: 12,010 mg CO₂, 1,570 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₃ (276) Ber. C 78,3 H 4,3 Gef. C 78,4 H 4,2

1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrid krystallisiert in hellgelben, grün fluoreszierenden, säulenförmigen Krystallen oder in langgezogenen Ovalen, die teils frei, teils in Drusen angeordnet sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 137,5° (unkorr.).

¹⁾ E. Friedmann, a. a. O.

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem und warmem Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther, leicht löslich in kaltem Aceton, Essigäther, Benzol, Toluol und Xylol. In Chloroform ist sie spielend löslich. In Eisessig und Äthylenglykolmonoäthyläther ist sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten.

Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün.

Dinatriumsalz, $C_{18}H_{12}O_4Na_2 \cdot 4H_2O$

1,4 g Anhydrid werden mit 15 ccm n. Natronlauge bis zur Lösung am Steigrohr gekocht. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung krystallisiert das Dinatriumsalz in farblosen, dünnen, langgezogenen, sechsseitigen Blättchen. Sie werden nach 1-maligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser analysiert.

0,2080 g Subst.: 0,0347 g H_2O (120°). — 0,1733 g Subst.: 0,0734 g Na_2SO_4 .

$C_{18}H_{12}O_4Na_2 \cdot 4H_2O$	Ber. H_2O 17,6	Gef. H_2O 17,5
$C_{18}H_{12}O_4Na_2$	Ber. Na 13,6	Gef. Na 13,7

Dikaliumsalz, $C_{18}H_{12}O_4K_2 \cdot 2H_2O$

Das Salz wurde wie das entsprechende Dinatriumsalz dargestellt. Es krystallisiert aus Wasser bei langsamer Krystallisation in langen, beiderseitig zugespitzten Nadeln, bei rascher Krystallisation in stark glitzernden, sechsseitigen Blättchen.

0,2194 g Subst.: 0,017 g H_2O . — 0,2019 g Subst.: 0,0963 g K_2SO_4 .

$C_{18}H_{12}O_4K_2 \cdot 2H_2O$	Ber. H_2O 8,8	Gef. H_2O 8,0
$C_{18}H_{12}O_4K_2$	Ber. K 21,1	Gef. K 21,4

Überführung des Dikaliumsalzes in das Anhydrid

1,8 g Dikaliumsalz (H_2O -Gehalt 7,96%) werden in der Kälte in 180 ccm Wasser gelöst. Die mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung gibt einen zunächst weißen, rasch gelbgrün werdenden Niederschlag, der nach mehrstündigem Stehen abgeseugt und über Calciumchlorid getrocknet wird. Seine Menge beträgt 1,2 g (ber. 1,23 g).

1,2 g Rohprodukt, aus 2,4 ccm Eisessig umkrystallisiert, liefert 1,1 g hellgelbe Krystalle vom Schmp. 137—138°, die die Eigenschaften des ursprünglichen Anhydrids zeigen und mit diesem durch die Mischschmelzprobe identifiziert werden.

Katalytische Hydrierung des Dikaliumsalzes der 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäure mit kolloidalem Palladium

Die Hydrierung wurde in der Warburgschen Apparatur in konischen Gefäßen ausgeführt. Es wurden zwei Versuche angestellt. In Versuch 2 ist die doppelte Menge Katalysator bei sonst gleichen Bedingungen wie im Versuch 1 verwandt worden.

$$M_{H_2} = \frac{\text{cmm} \times \text{Mol.-Gew.}}{\text{Substanz (mg)}} \times 10^3.$$

Versuch 1

94,6 mg Subst. in 10 ccm H₂O, hiervon 0,2 ccm = 1,89 mg im Anhang.
0,1 g PdCl₂ in 100 ccm 1%igen Gummi arabicum, hiervon 3 ccm im
Hauptraum. $t = 20^\circ$, $K_{H_2} = 1,549$.

Zeit nach d. Mischen in Min.	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$ cmm	Zeit nach d. Mischen in Min.	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$ cmm
5	-8,5	13,2	26	179	125,0	193,7	380
17	23,5	36,4	71	209	134,0	207,6	407
29	37,0	57,3	112	239	139,5	216,1	424
41	48,5	75,1	147	269	143,0	221,5	434
65	66,5	103,0	202	299	144,5	223,8	438
89	82,5	127,8	250	329	144,5	223,8	438
119	99,0	153,4	301	359	146,5	227,1	445
149	111,5	172,8	339	389	146,5	227,1	445

$10^{-5} \times M_{H_2}$: Ber. H₂ 448 cmm Gef. H₂ 445 cmm

Versuch 2

94,6 mg Subst. in 10 ccm H₂O, hiervon 0,2 ccm = 1,89 mg im Anhang.
0,1 g PdCl₂ in 50 ccm 1%igen Gummi arabicum, hiervon 3 ccm im
Hauptraum. $t = 20^\circ$, $K_{H_2} = 1,455$.

Zeit nach d. Mischen in Min.	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$ cmm	Zeit nach d. Mischen in Min.	mm	cmm	$10^{-5} \times M_{H_2}$ cmm
6	27,0	39,3	77	57	135,0	196,7	386
9	42,5	61,9	121	63	141,5	206,2	404
15	64,0	93,2	183	75	147,0	214,2	420
21	78,0	113,6	223	105	155,0	225,8	443
27	91,5	133,3	271	135	156,0	227,3	445
33	103,0	150,1	294	195	156,0	227,3	445
45	121,0	176,3	345				

$10^{-5} \times M_{H_2}$: Ber. H₂ 448 cmm Gef. H₂ = 445 cmm.

Die graphische Wiedergabe von Versuch 1 und 2 ist aus der nachstehenden Fig. 1 zu ersehen.

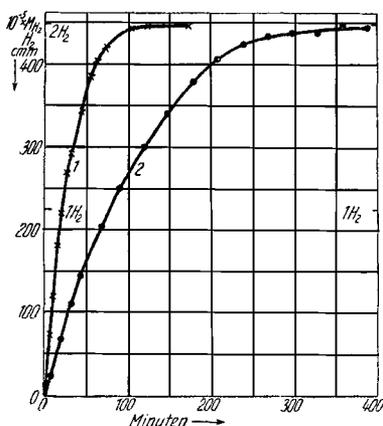
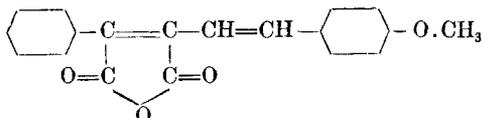


Fig. 1.
 Katalytische Hydricrung des
 K₂-Salzes der 1-Phenyl-2-styryl-
 maleinsäure
 Kurve (2) - - - - - entspricht
 Versuch 1.
 Kurve (1) - x - x - entspricht
 Versuch 2.

1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrid,



21,5 g anisalbrenztraubensaures Natrium¹⁾, 13 g Phenyl-essigsäure und 50 ccm Essigsäureanhydrid werden im Ölbade von 170° zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wird 2 Stunden am Rückflußkühler bei 155—160° Badtemperatur im Sieden gehalten. Die tiefgefärbte Lösung fließt beim Umschütteln des Reaktionsgefäßes rein violett zurück.

Sie wird heiß in 500 ccm Wasser gegossen. Die hierbei ausfallende teerartige Masse wird nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids und Beseitigung der überstehenden Flüssigkeit mit Natronlauge von 2% portionsweise ausgekocht. Die dunkel rotbraun gefärbten, alkalischen Auszüge (2,2 Liter) werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit 5-n.Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Die erste, braune, gallertige Fällung wird durch Filtration beseitigt und das erhaltene hellgelbe, grün fluoreszierende Filtrat vollständig ausgefällt. Der orangefarbige

¹⁾ M. Reimer, a. a. O.

Niederschlag wird nach Stehen über Nacht abgesaugt. Ausbeute 10 g, entsprechend 34% d. Th.

Zur Reinigung wird die Substanz einmal aus der 3-fachen Menge, zum zweiten Male als der 8-fachen Menge Eisessig umgelöst. Die erhaltenen prächtigen Krystalle werden mit Eisessig, darauf mit Methanol ausgewaschen.

3,707 mg Subst.: 10,120 mg CO₂, 1,560 mg H₂O.

C₁₉H₁₄O₄ (306,2) Ber. C 74,5 H 4,6 Gef. C 74,5 H 4,7

1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrid krystallisiert in großen, vierseitigen, orangefarbigen, grün fluoreszierenden Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 176° (unkorr.).

Die Substanz ist in kaltem und warmem Methanol, Äthanol, Essigäther, Äther und Petroläther schwer löslich. In Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol und Äthylenglykolmonoäthyläther ist sie in der Kälte schwer löslich, löst sich jedoch in diesen Lösungsmitteln in der Wärme und krystallisiert beim Erkalten.

Die Lösungen sind orangegelb und fluorescieren grün. Die Lösung in Äthylenglykolmonoäthyläther ist rötlich.

Dinatriumsalz, C₁₉H₁₄O₅Na₂·3H₂O

Das Salz wurde durch Kochen von 1,4 g Anhydrid mit 15 ccm n. Natronlauge und Eindampfen erhalten. Es krystallisiert aus Wasser in durchsichtigen rhombischen Krystallen.

0,2372 g Subst.: 0,0291 g H₂O (125°). — 0,2081 g Subst.: 0,0791 g Na₂SO₄.

C₁₉H₁₄O₅Na₂·3H₂O Ber. H₂O 12,5 Gef. H₂O 12,2

C₁₉H₁₄O₅Na₂ Ber. Na 12,5 Gef. Na 12,3

Dikaliumsalz, C₁₉H₁₄O₅K₂·2H₂O

Das Salz wurde wie das entsprechende Dinatriumsalz bereitet. Es krystallisiert aus Wasser in großen Blättchen.

C₁₉H₁₄O₅K₂·2H₂O Ber. H₂O 8,2 Gef. H₂O 7,5

C₁₉H₁₄O₅K₂ Ber. K 19,5 Gef. K 19,3

Überführung des Dikaliumsalzes in das Anhydrid

1,5 g wasserfreies Dikaliumsalz werden in 150 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt. Der zunächst hellgelbe, rasch ockergelb werdende Niederschlag wird

nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Es werden 1,15 g (ber. 1,15 g) erhalten.

1,15 g Rohprodukt werden in 9 ccm heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten werden prächtige Krystalle (1 g) erhalten, deren Eigenschaften mit dem ursprünglichen Anhydrid übereinstimmen. Sie werden durch die Mischschmelzprobe (176° uncorr.) mit diesem identifiziert.

Katalytische Hydrierung des Dikaliumsalzes der 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäure mit kolloidalem Palladium

Es wurden drei Versuche ausgeführt. In Versuch 2 ist die doppelte Menge Katalysator als im Versuch 1, im Versuch 3 die 4-fache Menge als im Versuch 1 genommen.

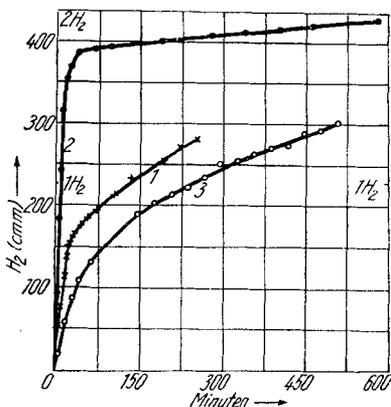


Fig. 2.
Katalytische Hydrierung
des K_2 -Salzes der 1-Phenyl-
2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäure
Kurve (3) —○—○— entspricht
Versuch 1
Kurve (1) —×—×— entspricht
Versuch 2
Kurve (2) —●—●— entspricht
Versuch 3

Die graphische Wiedergabe der drei Versuche ist aus Fig. 2 zu ersehen.

Im Versuch 1 (Kurve 3) waren im Hauptraum 3 ccm einer Palladiumlösung von 0,1 g $PdCl_2$ in 100 ccm Gummi arabicum-Lösung, in Versuch 2 (Kurve 1) 3 ccm von 0,1 g $PdCl_2$ in 50 ccm Gummi arabicum-Lösung, in Versuch 3 (Kurve 2) 3 ccm aus 0,1 g $PdCl_2$ in 25 ccm Gummi arabicum-Lösung.

In den drei Versuchen befanden sich im Anhang 0,2 ccm einer Lösung, die 94,8 mg wasserfreie Substanz in 10 ccm Wasser enthielt. $t = 20^{\circ}$.

Prüfung des Beerschen Gesetzes für Chloroform
und Äthylalkohol als Lösungsmittel von
1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrid

Das Beersche Gesetz, für Chloroform als Lösungsmittel, wurde in der Konzentration $c_m = \frac{0,156}{306,2}$ und den Verdünnungen $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{10}$ von c_m geprüft. Die Dichten waren 2,0, 1,0, 0,5, 0,25, 0,20. Die Länge des Beobachtungsrohres betrug 2 cm. In den fünf Versuchen war $\log \varepsilon = 3,28$. Folgende Resultate wurden erhalten:

d	c_m	Wellenlänge in Å
2,0	1	4900
1,0	$\frac{1}{2}$	4900
0,5	$\frac{1}{4}$	4900
0,25	$\frac{1}{8}$	4900
0,20	$\frac{1}{10}$	4900

$$\log \varepsilon = 3,28$$

Die Substanz folgt dem Beerschen Gesetz in Chloroform als Lösungsmittel.

Für Alkohol als Lösungsmittel wurden von der Stammlösung ($c_m = \frac{0,159}{306,2}$) dieselben Verdünnungen wie für die Chloroformlösung angelegt und die Lösungen im 2 cm-Rohr bei den oben angegebenen Dichten untersucht. Die folgenden Wellenlängenwerte wurden beobachtet:

d	c_m	Wellenlänge in Å
2,0	1	4320
1,0	$\frac{1}{2}$	4320
0,5	$\frac{1}{4}$	4180
0,25	$\frac{1}{8}$	4020
0,20	$\frac{1}{10}$	3990

$$\log \varepsilon = 3,29$$

Die Zahlen zeigen, daß das Beersche Gesetz für Alkohol als Lösungsmittel der Substanz nicht anwendbar ist.

Fig. 3 gibt die graphische Wiedergabe der Resultate.

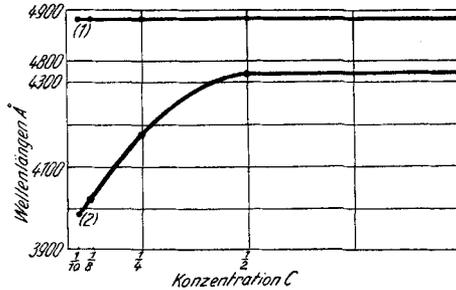


Fig. 3. Prüfung des Beerschen Gesetzes für Chloroform (1) und Alkohol (2) als Lösungsmittel

Vergleichende spektrophotometrische Untersuchung der Ultraviolettabsorption des 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrids und des 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäureanhydrids

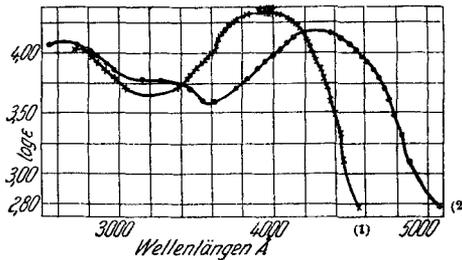


Fig. 4

Kurve (1): 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäureanhydrid

$$e_m = \frac{0,014}{276,2} \text{ in Chloroform, } l = 2 \text{ cm.}$$

Kurve (2): 1-Phenyl-2-4-methoxy-styryl-maleinsäureanhydrid

$$e_m = \frac{0,0159}{306,2} \text{ in Chloroform, } l = 2 \text{ cm.}$$

Vergleichende spektrophotometrische Untersuchung der Ultraviolettabsorption der Dikaliumsalze der 1-Phenyl-2-styryl-maleinsäure und der 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäure

Die in Fig. 5 wiedergegebenen Kurven sind aus je zwei Absorptionbildern kombiniert.

Fig. 5.

Kurve (1): K_2 -Salz der 1-Phenyl-2-styrylmaleinsäure

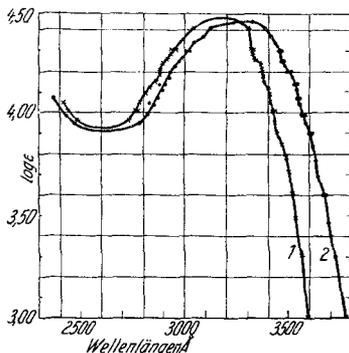
$$c_m = \frac{0,01814 \times 2}{370,4 \times 10}, \quad e_{1m} = \frac{0,0184}{370,4};$$

$$l = 2 \text{ cm.}$$

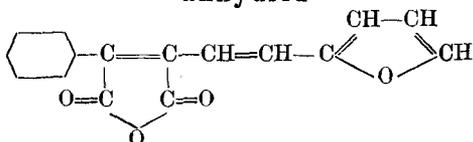
Kurve (2): K_2 -Salz der 1-Phenyl-2-[4-methoxy-styryl]-maleinsäure

$$c_m = \frac{0,02026 \times 5}{400,4 \times 10}, \quad e_{1m} = \frac{0,02026}{400,4};$$

$$l = 2 \text{ cm.}$$



1-Phenyl-4-furyl-[α]-butadien-1,2-dicarbonsäureanhydrid



18,5 g krystallwasserfreies furalbrenztraubensaures Natrium¹⁾, 13 g Phenylessigsäure und 50 ccm Essigsäureanhydrid werden im Ölbade von 170° 2 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird heiß mit 200 ccm heißen Wassers übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs ölige Ausscheidung fest geworden ist. Das feste Reaktionsprodukt wird ein zweites Mal mit 200 ccm Wasser in der Wärme ausgezogen. Nach Beseitigung der überstehenden wäßrigen Flüssigkeit wird es portionsweise mit 1400 ccm Natronlauge von 2% ausgekocht. Es geht hierbei bis auf Spuren in Lösung. Die filtrierten, dunkelbraunen, alkalischen Auszüge werden mit 1600 ccm Wasser verdünnt und mit 5 n-Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Der hierbei zuerst erhaltene dunkelbraune Niederschlag wird erneut in 1 Liter Natronlauge von 1% gelöst und wieder mit verdünnter Schwefelsäure fraktioniert gefällt. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird verworfen. Die vereinigten, hellgelben, grün fluoreszierenden Filtrate werden mit Schwefelsäure ausgefällt und liefern 10,1 g vakuumtrocknes Rohprodukt. Ausbeute 39,5% d. Th.

¹⁾ E. Friedmann, a. a. O.

Zur Reinigung wird die Substanz 2-mal aus der 3-fachen Menge Äthylenglykolmonoäthyläther umgelöst und das prächtig krystallisierende Produkt mit Methanol ausgewaschen.

3,293 mg Subst.: 8,640 mg CO₂, 1,060 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₄ (266) Ber. C 72,2 H 3,8 Gef. C 71,6 H 3,6

Das Anhydrid krystallisiert in großen, glitzernden, goldgelben Platten, die bei 174° (unkorr.) zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz ist in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther in der Kälte und in der Wärme schwer löslich, ziemlich löslich in kaltem Essigäther, leicht in warmem. In Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol und Äthylenglykolmonoäthyläther ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten.

Die Lösungen sind gelb und fluorescieren grün.