$C_{30}H_{20}O_3$. Ber. C 84.11, H 4.67.
Gef. » 84.30, 84.46, » 4.90, 4.99.

Ausser dieser dunkelrothen, triklinen Modification des Fulgides kann man schon bei der Abscheidung aus Acetylchlorid, viel mehr noch beim Umkrystallisiren aus Eisessig, eine zweite hellrothe Modification isoliren, welche rhombische Krystalle bildet. Ich behalte mir vor, weiteres über diese merkwürdige Erscheinung erst dann zu berichten, wenn eine ganz specielle Untersuchung dieses Isomeriefalles, mit der zur Zeit Hr. Hermann Kretzschmar beschäftigt ist, abgeschlossen sein wird.

632. Hans Stobbe und Karl Leuner: Farblose Alkylfulgide.
(8. Abhandlung über Butadienverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Nachdem in der voraufgehenden Abhandlung gezeigt worden ist, dass die Tetramethylfulgensäure und ihr Fulgid

farblos sind, war es angezeigt, auch andere aliphatische Glieder dieser Körperklasse auf ihre Farbe zu untersuchen.

Zu diesem Zweck mussten neue, bisher nicht bekannte Butadiëdicarbonsäuren dargestellt werden. Die hierfür verwendbaren Methoden waren folgende:

1. Condensation zweier Mole eines aliphatischen Aldehydes, z. B. Isobutyraldehyd mit einem Mol Bernsteinsäureester; Bildung einer dialkylirten Fulgensäure

2. Condensation eines Moles Isobutyraldehyd mit einem Mol eines γ -dialkylirten Itaconsäureesters, z. B. des Teraconsäureesters; Bildung einer trialkylirten Fulgensäure

Von dem ersten Versuche durften wir uns wenig Erfolg versprechen, weil schon Fittig und Thron¹⁾ gezeigt hatten, dass aus Isobutyraldehyd und Bernsteinsäureester, sowohl bei Gegenwart von metallischem Natrium, als auch von festem Natriumäthylat, nur wenig Isopropylitaconsäure und Isopropylisoparaconsäure

neben grossen Mengen Succinylbernsteinsäureester, Bernsteinsäure und einem Glykole $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ entstehen. Trotzdem wiederholten wir diese Versuche, kamen aber, auch bei mehrfacher Aenderung der Temperatur, der Ingredientienmengen und der Mischungsfolge zu keinem wesentlich anderen Resultate. Der Isobutyraldehyd unterscheidet sich eben sehr wesentlich von den meisten aromatischen Aldehyden; er reagirt unter den angegebenen Bedingungen entweder garnicht mit dem Ester oder nur unter einmaliger Condensation mit einem Methylen des Bernsteinsäureesters.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot die zweite Synthese, da erfahrungsgemäss das Methylen eines Itaconsäureesters in Folge der benachbarten Doppelbindung viel reactionsfähiger ist, als die Methylen des Bernsteinsäureesters²⁾. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung. Wir erhielten aus Isobutyraldehyd und Teraconsäureester (Gleichung 2) die erwartete α -Isopropyl- δ,δ -dimethylfulgensäure, allerdings wieder neben vielen anderen, theilweise harzigen Producten. Sie hieraus zu isoliren, war mühsam und zeitraubend. Wir sehen also, dass auch unter diesen Umständen der Aldehyd nur träge reagirt, und dass deshalb das Natriumäthylat auf die vorhandenen Substanzen in anderer Weise einwirken kann. Es verseift den Ester in reichlicher Menge zur Teraconsäure; es reagirt mit Isobutyraldehyd unter Bildung von Isobuttersäure und Isobutylalkohol resp. dessen Derivaten — ein Vorgang, welcher der Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd analog ist.

Die Isopropyl- δ,δ -dimethylfulgensäure ist nun in der That farblos, desgleichen auch ihr Fulgid.

Darstellung: 10 g Isobutyraldehyd (1 Mol) und 30 g Teraconsäureester (1 Mol) werden zu 19.4 g eines in Aether suspendirten und im Eiskochsalzmisch gekühlten, festen Natriumäthylats (2 Mole) gegeben. Nach dreitägigem

¹⁾ Ann. d. Chem. 304, 288.

²⁾ Vergl. Stobbe, diese Berichte 37, 2235 [1904].

Stehen bei dieser tiefen Temperatur war alles gelöst. Erst als das leichtflüssige Reaktionsgemisch aus dem Kühlgefäss genommen wurde, erstarrte es allmählich zu einer Gallerte von Natriumsalzen. Schneller erfolgt dieser Vorgang beim Hineinträufeln weniger Tropfen Wasser.

Setzt man mehr Wasser hinzu, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine hellgelbe, ätherische und eine rothe, wässrige. Die erste enthält dunkle, esterartig riechende Oele, aus denen nach mehrtägigem Stehen feine Nadelchen auskrystallisiren. Die wässrige enthält Natriumsalze (von Dicarbonsäuren resp. deren Estersäuren), die durch längeres Kochen mit Barytwasser in Baryumsalze verwandelt werden. Diese Letzteren, theils schwer, theils leicht löslich, wurden abgesondert und lieferten bei der Zersetzung 29.5 g eines Säuregemenges, welches schwach nach Isobuttersäure roch. Hieraus die Isopropyl-dimethylfulgensäure zu isoliren, bietet wegen der vielen harzigen Beimengungen einige Schwierigkeiten. Man extrahirt die halbfeste Rohsäure mit wenig Benzol und krystallisirt den ungelösten Antheil zunächst aus Benzol oder Chloroform, schliesslich aus Wasser um. Bei öfterer Wiederholung dieser Operation erhält man die erwartete Säure, die bei 226° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist farblos.

0.1734 g Subst.: 0.3959 g CO₂, 0.1194 H₂O.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.22, H 7.62.

Gef. » 62.27, » 7.72.

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Ausbeute ist gering¹⁾; grosse Mengen der Reactionsproducte, vornehmlich diejenigen aus den verschiedenen Mutterlaugen, blieben amorph. Anfangs schien es, als ob die krystallisirenden Säuren, die aus den ungleich löslichen Baryumsalzen gewonnen waren, verschieden seien. Dem ist jedoch nicht so, da ein bereits vollkommen farbloser, zwischen 200—220° schmelzender Säureantheil nach immer wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser schliesslich den Schmp. 226° erhielt.

α-Isopropyl-δ,δ-dimethyl-fulgid.

Darstellung: Aus reiner Säure und der 10-fachen Menge Acetylchlorid. Bei langsamem Abdunsten der hellgelben Lösung über Natronkalk hinterbleibt das Anhydrid in farblosen Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 72° schmelzen.

0.1561 g Subst.: 0.3883 g CO₂, 0.1022 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 67.99, H 7.28.

Gef. » 67.84, » 7.34.

¹⁾ Ein Versuch, diese Säure aus denselben Ingredientien in alkoholischer Lösung zu bereiten, hatte ein noch ungünstigeres Resultat. Wir fanden nur Spuren der Fulgensäure, dagegen reichliche Menge Teraconsäure, neben der nach Johannisbrod riechenden Isobuttersäure.

Das Fulgid ist leicht löslich in den gebräuchlichen Flüssigkeiten. Auch aus nicht völlig gereinigter Säure kann man es gewinnen, jedoch nur mit grossen Verlusten. Es hinterbleibt in diesem Falle beim Abdunsten des Acetylchlorides als gelber Syrup, der nur theilweise erstarrt.

633. Franz Sachs und Mario Craveri:
Condensationen mit 1.2-Naphtochinonsulfonsäure-(4) (Ehrlich-Herter'sche Reaction).

(Eingegangen am 27. October 1905; vorgetr. i. d. Sitz. von Hrn. F. Sachs.)

Die 1.2-Naphtochinonsulfonsäure-(4) wurde zuerst von O. N. Witt und H. Kaufmann¹⁾ durch Oxydation der Aminonaphtolsulfonsäuren dargestellt; drei Jahre später wurde sie von M. Böniger im Laboratorium der Firma Sandoz & Cie. nach einer veränderten Methode²⁾ erhalten und etwas genauer untersucht. Ihre eminente Reactionsfähigkeit primären Aminen gegenüber ist von diesen Forschern bereits erkannt und auch von anderer Seite bestätigt worden. Die Säure giebt in der Form ihres Natriumsalzes z. B. mit Anilin-Wasser in ganz verdünnter, neutraler, wässriger Lösung (bis 1 : 300 000) in der Kälte sofort einen feurig zinnoberrothen Niederschlag. Ebenso reagirt sie mit anderen primären Aminen der Benzol- und Naphtalin-Reihe, ferner beispielsweise mit Aminoazoverbindungen, Phenylendiaminen, Aminophenolen, sowie Amino-Sulfon- und -Carbon-Säuren. Die Reaction vollzieht sich am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung, und die Condensationsproducte fallen, sofern nicht Gelegenheit zur Bildung löslicher Salze gegeben ist, sofort als sehr schwer lösliche Niederschläge aus.

Die Condensation der Säure mit Aminen vollzieht sich, wie bereits Böniger erkannt hat, in der Weise, dass schweflige Säure abgespalten wird und an den Platz der Sulfonsäuregruppe der Anilinrest tritt:

¹⁾ Diese Berichte 24, 3163 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 27, 95 [1894].