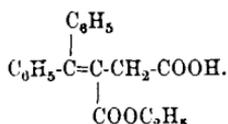


I. Condensation
des Benzophenons mit Bernsteinsäureester;
von *Hans Stobbe*.

I. γ_2 -Diphenylitaconestersäure,



Die Darstellungsmethode dieser Säure, die ich bereits in diesen *Annalen* 282, 281 und 318 beschrieben habe, ist von mir in mehrfacher Beziehung abgeändert. Zunächst konnte ich mich überzeugen, dass zur Synthese dieser Säure nur je ein Molekül des Ketons und des Esters auf ein oder zwei Moleküle Natriumäthylat erforderlich sind und dass ferner das Lösungsmittel und die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Gelingen der Reaction und auf die Ausbeuten haben.

1) Versetzt man ein Reaktionsgemisch, das man aus einer *ätherischen* Lösung von 100 g Benzophenon (ein Molekül), 95 g Bernsteinsäureester (ein Molekül) und 74,6 g fein vertheiltem Natriumäthylat¹⁾ (zwei Moleküle) nach mehrtägigem Verweilen *im Eis-Kochsalzgemisch* und darauffolgendem mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur erhalten hat, mit Wasser, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die hellgelbe ätherische beim Verdampfen reichliche Mengen unveränderten Benzophenons hinterlässt, während die dunkelbraune wässrig-alkalische Lösung beim Ansäuern 58—62 pC. der theoretisch zu erwartenden Diphenylitaconestersäure liefert. Der wässrigen Mutterlauge der Estersäure kann durch andauerndes Extrahiren mit Aether im

¹⁾ Das staubförmige alkoholfreie Natriumäthylat wird in der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise bereitet, indem man zu Natriumdraht, der mit möglichst wenig kaltem Aether bedeckt ist, die berechnete Menge absoluten Alkohols hinzufügt. Nach 24 Stunden ist die Wasserstoffentwicklung beendet.

Hagemann'schen Apparate Bernsteinsäure (circa 40 pC. des angewandten Esters entsprechend) entzogen werden.

2) Destillirt man den Aether, in dem man 74,6 g staubförmiges Natriumäthylat nach der angegebenen Methode bereitet hat, zum grössten Theile ab, und übergiesst den *auf dem Wasserbade* erwärmten Rückstand direct mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 100 g Benzophenon in 95 g Bernsteinsäureester, so findet eine heftige Reaction statt. Die ganze Masse erstarrt zu einem rothbraunen Salzkuchen, während Alkohol und der noch vorhandene Aether überdestilliren. Auf Zusatz von Wasser löst sich der grösste Theil der Reactionsmasse auf, während der ungelöste Antheil in Aether aufgenommen wird.

Der Rückstand der ätherischen Lösung ist eine röthliche Krystallmasse (6 g), die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus der 35fachen Menge 30 procentigen Alkohols, aus Ligroin oder aus Wasser als Diphenylcarbinol erkannt wurde. Man erhält es aus Alkohol in Lamellen, aus Ligroin und aus Wasser in Nadeln. Schmelzp. 67°.

0,1995 g gaben 0,6168 CO₂ und 0,1209 H₂O.

0,2121 g „ 0,6582 CO₂ „ 0,1301 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₂ .CH(OH)	Gefunden	
C	84,78	84,32	84,63
H	6,52	6,73	6,81

Die wässrig-alkalische, schwarzbraune Flüssigkeit enthält das Natriumsalz der Diphenylitaconestersäure. Verzichtet man auf die Gewinnung dieser Säure und verseift sie direct durch mehrstündiges Kochen mit Alkalilauge unter Zusatz von Thierkohle, so gewinnt man beim Ansäuern 140 g roher Diphenylitaconsäure. Die Ausbeute (90 pC. der Theorie) ist also bedeutend besser als nach dem ersten Verfahren.

3a. Wird eine *alkoholische* Lösung von Natriumäthylat (zwei Moleküle) nach Zusatz molekularer Mengen des Ketons und des Esters sechs Tage lang im *Eis-Kochsalzgemisch* gekühlt

und hierauf direct mit Wasser versetzt, so liefert die entstandene wässrige Flüssigkeit beim Ansäuern keine Spur von Diphenylitaconsäure bezw. deren Estersäure.

b. Ebenso resultatlos verlief ein Versuch, bei dem dieselben Ingredientien in *alkoholischer Lösung ohne vorherige Kühlung* mehrere Stunden lang auf dem *Wasserbade gekocht* wurden.

c. *Erwärmt* man dagegen ein gleiches Gemisch, welches sechs Tage lang *gekühlt* worden war, sechs Stunden lang auf dem Wasserbade, so gewinnt man, wie nach dem ersten Verfahren, 50 pC. Diphenylitaconestersäure.

Die Diphenylitaconestersäure schmilzt bei 124,5—125,5°. Ihre Eigenschaften sind bereits beschrieben worden.

0,2240 g gaben 0,6050 CO₂ und 0,1193 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₄	Gefunden
C	73,55	73,66
H	5,80	5,89

Das *diphenylitaconestersaure Natrium*, C₁₉H₁₇O₄Na. Uebergießt man die Estersäure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Sodalösung, filtrirt von der überschüssigen Säure ab und dampft das ausgeätherte Filtrat bis auf ein geringes Volumen ein, so scheidet sich das Natriumsalz in feinen, sehr harten Nadeln aus. Es krystallisirt aus warmem wasserhaltigen Aether in Haufwerken von seideglänzenden Prismen und Spiessen, die beim Erhitzen auf 135° keinen Gewichtsverlust erleiden.

0,2925 g gaben 0,0627 Na₂SO₄.

0,2598 g „ 0,0557 Na₂SO₄.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ O ₄ Na	Gefunden
Na	6,93	6,94 6,94

Das *diphenylitaconestersaure Calcium*, (C₁₉H₁₇O₄)₂Ca, ist in Wasser leicht löslich. Man gewinnt es durch Digeriren der in heissem Wasser suspendirten Estersäure mit Calciumcarbonat. Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung hinterbleibt es zu-

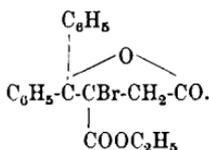
nächst als Paste, die nach längerem Aufbewahren im Exsiccator zu glänzenden Schuppen erstarrt.

0,3435 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0290 CaO.

	Berechnet für (C ₁₆ H ₁₇ O ₄) ₂ Ca	Gefunden
Ca	6,07	6,02

Einwirkung von Brom auf die γ_2 -Diphenylitaconestersäure.

γ_2 -Diphenyl- β -bromparaconsäureester,



Nachdem festgestellt worden war, dass eine Brom-Chloroformlösung (0,5 g Brom in 17 g Chloroform) durch 1 g ebenfalls in Chloroform gelöster Diphenylitaconestersäure weder nach mehrwöchigem Stehen in diffusem Tageslichte, noch nach längerer Belichtung durch directe Sonnenstrahlen entfärbt worden war, wurde die Anlagerung des Broms an die ungesättigte Säure nach folgendem Verfahren ermöglicht:

30 g Estersäure (ein Molekül) werden auf Zusatz von 45 g Wasser und 15,5 g Brom (zwei Atome) unter mässiger Erwärmung allmählich in eine klebrige Paste verwandelt, die nach häufigen Durchkneten in zwei Tagen zu einer sehr harten, hellbraunen Krystallmasse erstarrt. Sie wird pulverisirt, zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet. Man gewinnt auf diese Weise 36,2 g gebromten Ester als fast farbloses Krystallpulver. Nach dem Umkrystallisiren aus viel niedrig siedendem Petroläther bildet er flächenreiche, glänzende Prismen; er schmilzt bei 95,5° bis 96,5°.

- I. 0,2372 g Ester gaben 0,5100 CO₂ und 0,0935 H₂O.
- II. 0,2170 g „ „ 0,4670 CO₂ „ 0,0840 H₂O.
- III. 0,3212 g „ „ 0,1552 AgBr.
- IV. 0,3630 g „ „ 0,1775 AgBr.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_4Br$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	58,61	58,64	58,69	—	—
H	4,37	4,38	4,30	—	—
Br	20,57	—	—	20,56	20,53

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther.

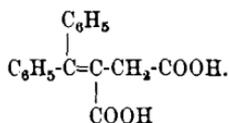
Während, wie auf Seite 106 gezeigt werden wird, die γ_2 -Diphenyl- β -bromparaconsäure durch längeres Kochen mit Wasser vollständig in die Diphenylaconsäure überzuführen ist, gelingt es nicht, den Bromparaconsäureester auf die gleiche Weise und in der gleichen Zeit in den zugehörigen Aconsäureester zu verwandeln. Man gewinnt nach achttägigem Kochen von 10 g Ester mit häufig erneuerten Wassermengen 9 g einer stark bromhaltigen, in Wasser unlöslichen Paste, die keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Die wässrigen Flüssigkeiten (circa 10 Liter) enthalten Bromwasserstoffsäure.

Erst beim Kochen dieser Paste oder des krystallinischen Esters mit dreiprocentiger Natronlauge wird sämtliches Brom als Bromwasserstoff abgespalten. Gleichzeitig wird die Estergruppe verseift und man erhält beim Ansäuern der alkalischen Reactionsflüssigkeit die unten beschriebene Diphenylaconsäure in nahezu theoretischer Ausbeute.

Die gleiche Reaction vollzieht sich, wenn auch viel langsamer, beim Erhitzen des Bromparaconsäureesters mit dreiprocentiger Sodalösung. Auch hierbei konnte mit aller Schärfe die gebildete Bromwasserstoffsäure und der Aethylalkohol nachgewiesen werden. Die Hoffnung, auf diese Weise den Ester der Diphenylaconsäure zu bekommen, hat sich also nicht erfüllt.

Die Entstehung des Diphenyl- β -bromparaconsäureesters und dessen glatte Ueberführung in die Diphenylaconsäure sind beweisend für die oben angeführte Constitution der γ_2 -Diphenylitaconestersäure.

2. Diphenylitaconsäure,



Diese Säure wird erhalten beim Ansäuern ihrer durch Kochen der Diphenylitaconestersäure mit Barytwasser oder mit zehnpromittiger Natronlauge erhaltenen Salze.

Im ersteren Falle bildet sich das schwer lösliche diphenylitaconsaure Baryum. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Salzsäure, wie auch beim Ansäuern des durch Kohlensäure vom überschüssigen Barythydrat befreiten Filtrates gewinnt man die schwer lösliche Diphenylitaconsäure, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus der 70fachen Gewichtsmenge Wasser gereinigt wird.

Aus der im anderen Falle erhaltenen stark alkalischen Verseifungsflüssigkeit wird beim Ansäuern die gleiche Säure gefällt.

Durch erschöpfendes Ausäthern sämtlicher saurer Mutterlaugen konnte stets nur diese eine Säure gewonnen werden.

Ferner konnte festgestellt werden, dass nicht allein die gereinigte Estersäure (Schmelzp. 124,5—125,5°), sondern auch alle anderen bei der Synthese dieser Säure entstandenen dunkelbraunen, halbfesten und syrupösen, sauren Reactionsproducte durch Kochen mit Alkalien unter Zusatz von Thierkohle zu der γ -Diphenylitaconsäure verseift werden.

Diese Säure ist daher *die einzige Dicarbonsäure*, die aus den Condensationsproducten des Benzophenons mit Bernsteinsäureester gewonnen wird.

0,2055 g gaben 0,5450 CO₂ und 0,0945 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	
C	72,34	72,31
H	4,96	5,10

Die Säure krystallisirt aus Wasser entweder in Nadeln oder Prismen, die häufig zu schiefwinkligen Kreuzen zusammenge-

wachsen sind, oder in perlmutterglänzenden Schüppchen, die das Filtrirpapier wie ein Silberspiegel bedecken und die Poren des Papieres beim Absaugen stark verstopfen. Die Nadeln gehören dem rhombischen System an; ein Prisma, ein Doma und ein Pinakoïd wurden beobachtet. Die Schuppen erscheinen unter dem Mikroskop als unregelmässig begrenzte Lamellen.

Die Säure schmilzt unter vorheriger Erweichung bei 168° bis 169° unter starker Zersetzung. Zuweilen beobachtet man bei den Schmelzpunktbestimmungen der im Exsiccator getrockneten Schuppen, die sich beim Einengen der wässrigen Mutterlaugen abgeschieden haben, ein Erweichen bei circa 90°. Werden diese Schüppchen dann aber einige Minuten auf 100° erwärmt, so zeigen sie den oben angegebenen Schmelzpunkt, ebenso wie die glasige, amorphe Masse, in welche sich die Schüppchen nach einstündigem Erhitzen auf 100° verwandeln. Aus Benzol erhält man ebenfalls Nadeln, aber sie enthalten auf zwei Moleküle Säure ein Molekül Krystallbenzol.

I.	0,2974 g	lufttrockne Säure	verloren bei 85°	0,0355 g	Benzol.
II.	0,2517 g	„	„	85°	0,0304 g
		Berechnet für			Gefunden
		$(C_{17}H_{14}O_4)_2 \cdot C_6H_6$			I. II.
	C_6H_6	12,15			11,94 12,08

Beim Erkalten ihrer heiss gesättigten ätherischen Lösung scheidet sich die Säure in Krystallen aus, die monoklin (nach der Basis) sind und an denen zwei Orthodomen, zwei Pyramiden, in seltenen Fällen das Orthopinakoid beobachtet wurden. Die Krystalle verlieren bei mehrstündigem Stehen an der Luft unter Entweichen von Aether ihren Glanz.

I.	0,2210 g	(glänzende Krystalle)	verloren bei 100°	0,0457 g.
II.	0,1980 g	„	„	100° 0,0407 g.
		Berechnet für		Gefunden
		$C_{17}H_{14}O_4 \cdot C_4H_{10}O$		I. II.
	$C_4H_{10}O$	20,79		20,67 20,55

Die Elementaranalyse ergab zur gleichen Formel stimmende Werthe:

0,1835 g gaben 0,4741 CO₂ und 0,1082 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₄ O ₄ ·C ₄ H ₁₀ O	
C	70,79	70,46
H	6,74	6,56

Die Diphenylitaconsäure ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Als eine Lösung von 3,5 g Säure mehrere Tage lang im Dampfströme erhitzt worden war, krystallisirten beim Erkalten des Kolbenrückstandes je nach der Concentration der Lösung Schüppchen oder Nadeln. Das schwach getrübe Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Auszüge war eine geringe Menge eines sauer reagirenden Syrups, der nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nur unvollkommen erstarrt war.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit dunkelgrüner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung; gelbe Flocken scheiden sich ab.

Beim Kochen der Säure mit dem 20fachen Gewicht zehnpromcentiger Natronlauge bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos. Die aus der alkalischen Lösung ausgefällte Säure, sowie der Rückstand der Aetherauszüge der Mutterlauge zeigen das für die Schüppchen angegebene Verhalten beim Erhitzen. Die Säure hat also durch die Natronlauge keine Veränderung erlitten.

Diphenylitaconsaures Natrium, C₁₇H₁₂O₄Na₂ + 2 H₂O. Werden 10 g Diphenylitaconsäure mit 20 g Wasser in einem Mörser angerieben und mit 28 g zehnpromcentiger Natronlauge versetzt, so findet zunächst vollkommene Auflösung statt, bis plötzlich die Lösung zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes erstarrt. Das Salz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und krystallisirt beim Einengen dieser Lösung in kleinen Körnern.

I. 0,2652 g aus Wasser krystallisirtes Salz verloren bei 135° 0,0264 g.

II. 0,3454 g durch Alkohol gefälltes Salz „ „ 135° 0,0340 g.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₇ H ₁₂ O ₄ Na ₂ + 2H ₂ O	I.	II.
2H ₂ O	9,94	9,96	9,84

Beim Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure gaben

- I. 0,2463 g wasserfreies Salz 0,1071 Na_2SO_4 .
 II. 0,1941 g „ „ 0,0840 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Na}_2$	I.	II.
Na	14,11	14,09	14,02

Das Salz kann mit Vortheil zur Reinigung der rohen Diphenylitaconsäure verwandt werden.

Die folgenden Salze wurden durch Fällung der verdünnten wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit den entsprechenden Metallsalzlösungen gewonnen.

Diphenylitaconsaures Calcium, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca}$, ist in heissem Wasser sehr schwer löslich. Das gefällte lufttrockne Salz erleidet bei 130° keinen Gewichtsverlust.

0,4530 g gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1915 g CaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ca}$	
Ca	12,50	12,43

Diphenylitaconsaures Baryum, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba}$, krystallisirt in Schuppen und ist in Wasser sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3160 g lufttrocknes Salz gaben 0,1760 BaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ba}$	
Ba	32,85	32,72

Diphenylitaconsaures Silber, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$, ist lichtbeständig.

0,2770 g hinterliessen beim Glühen 0,1205 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Ag}_2$	
Ag	43,54	43,50

Der *Diphenylitaconsäurediäthylester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, wird bereitet durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Diphenylitaconsäure oder der Itaconestersäure. Er wird aus dieser alkoholischen Lösung durch verdünnte Sodalösung gefällt und hinterbleibt beim Einengen seiner ätherischen Lösung zunächst als gelbes, zähflüssiges Oel,

das erst nach längerem Stehen, schneller durch Impfung, zu einem Krystallbrei erstarrt. Er krystallisirt aus Petroläther in farblosen, bei 44—45° schmelzenden Prismen; Herr Dr. Walker hatte die Güte, sie krystallographisch zu untersuchen: Die Flächen der grossen, bis zu 2,5 g schweren Krystalle sind für eine Messung mit dem Reflexionsgoniometer nicht geeignet. Durch ihr optisches Verhalten haben sich die Krystalle als triklin erwiesen. Die Hauptform ist das Prisma; ferner sind folgende Flächen vorhanden: $0P$, $\infty P'$, $\infty' P$, P' , P , $\check{P}'\infty$, $\check{P}\infty$, $\infty\check{P}'\infty$.

I. 0,2319 g Ester gaben 0,6320 CO₂ und 0,1377 H₂O.

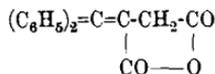
II. 0,2070 g Ester „ 0,5661 CO₂ „ 0,1259 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₂ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	4,56	74,33	74,58
H	6,51	6,60	6,75

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton, etwas weniger leicht in Petroläther. Er entfärbt eine wässrige Bromlösung ziemlich schnell. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge zehnpromcentiger Natronlauge wird er zur Diphenylitaconsäure verseift. Eine andere Säure entsteht hierbei nicht.

γ₂-Diphenylitaconsäureanhydrid,

von *Paul Kohlmann.*



Nachdem sich 5 g fein gepulverte Diphenylitaconsäure sehr schnell unter Gelbfärbung in 5 g frisch destillirtem, kaltem Acetylchlorid aufgelöst haben, beginnt nach wenigen Minuten eine heftige Salzsäureentwicklung; die Lösung geräth in starkes Sieden und scheidet beim Erkalten prismatische Krystalle des Anhydrids aus. Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

Zur Trennung von einer geringen Menge unveränderter Säure löst man das Anhydrid am besten in heissem Schwefel-

kohlenstoff, aus dem es sich beim Erkalten in *gelben*, prismatischen, bei 151—152° schmelzenden Krystallen ausscheidet. Aus Aether und hochsiedendem Petroläther krystallisirt das Anhydrid in *farblosen*, grossen Prismen, die bei der gleichen Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen.

I. 0,2216 g gaben 0,6255 CO₂ und 0,0942 H₂O.

II. 0,1912 g „ 0,5397 CO₂ „ 0,0782 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	77,27	76,98	76,98
H	4,55	4,73	4,54

Das Anhydrid ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol; es löst sich in der 75fachen Menge siedenden und in der 130fachen Menge kalten absoluten Aethers.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit der 80fachen Menge Wasser wird es zum grössten Theile in die Diphenylitaconsäure zurückverwandelt, die sich aus der heissen Lösung in bei 168° bis 169° schmelzenden Schüppchen ausscheidet. Gegen kaltes Wasser ist das Anhydrid sehr beständig. Es löst sich langsam in kalter Natronlauge unter Gelbfärbung; beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit gewinnt man *nur* die Diphenylitaconsäure.

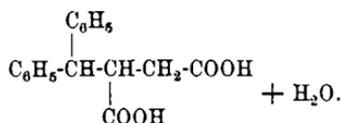
Anmerkung. Auch die Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) lässt sich in kurzer Zeit mit der doppelten Gewichtsmenge kalten Acetylchlorids anhydridisiren. Aus der Acetylchlorid-Eisessig-Lösung, die man im Exsiccator über Kalihydrat einengt, krystallisirt das Anhydrid in prächtigen Schuppen, die zur Isolirung von einigen Flocken unveränderter Teraconsäure in heissem Schwefelkohlenstoff gelöst werden. Das Anhydrid schmilzt bei 44°.

	Berechnet für C ₇ H ₃ O ₃	Gefunden
C	60,00	59,74
H	5,71	5,86

Das Anhydrid hat die von Fittig und Krafft²⁾ beschriebenen Eigenschaften. Stobbe.

²⁾ Diese Annalen **304**, 196.

Reduction: γ_2 -Diphenylbrenzweinsäure,
von Paul Kohlmann.



Ein grosser Ueberschuss vierprocentigen Natriumamalgams wird im Laufe eines Tages in mehreren Portionen in eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Diphenylitaconsäure in der Weise eingetragen, dass das gebildete freie Alkali durch einen steten Strom von Kohlensäure abgestumpft wird. Beim Ansäuern der klaren, vom Quecksilber befreiten Lösung fällt eine schwer filtrirbare, asbestartige Säure aus, die aus Wasser in langen Fasern krystallisirt. Die so gewonnene Diphenylbrenzweinsäure enthält ein Molekül Krystallwasser; sie schmilzt zwischen 145° und 180°. Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Säure liegt bei 180—184°.

I. 0,4036 g verloren bei 112° 0,0240 H₂O.

II. 0,3878 g „ „ 112° 0,0228 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₇ H ₁₆ O ₄ + H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	5,96	5,95	5,88

I. 0,1565 g, wasserfrei, gaben 0,4110 CO₂ und 0,0835 H₂O.

II. 0,1312 g „ „ 0,3426 CO₂ „ 0,0706 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₇ H ₁₆ O ₄		I.	II.
C	71,83	71,62	71,22
H	5,63	5,93	5,98

Die wasserhaltige und die wasserfreie Säure zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol, Chloroform und absolutem Aether. Die wasserhaltige Säure krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel ebenfalls wieder mit ihrem Krystallwasser.

Auch in schwefelsaurer Lösung lässt sich die Diphenylitaconsäure bei Wasserbadtemperatur reduciren; jedoch scheint

bei diesem Verfahren die Wasserstoffanlagerung viel schwieriger zu erfolgen. Eine Säure, die auf diese Weise aus 5 g Diphenylitaconsäure auf Zusatz von 500 g fünfprocentigen Natriumamalgams erhalten worden war, verlor beim Erhitzen ein Molekül Wasser (gefunden 6,01 und 5,98 pC.), lieferte jedoch bei der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen ($C = 71,47$ und $H = 5,46$), die auf eine geringe Beimengung an unveränderter Itaconsäure schliessen lassen.

Titirung der Diphenylbrenzweinsäure.

		Berechnet für
Es brauchten zur Neutralisation:		$C_{16}H_{14}(COOH)_2 \cdot H_2O$
0,1422 g wasserhaltige Säure	0,0526 KOH.	0,0527
0,2174 g „ „	0,0807 KOH.	0,0806

Diphenylbrenzweinsäures Calcium, $C_{17}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes als ein schwer lösliches Krystallpulver aus, das selbst beim Erhitzen auf 150° keinen Gewichtsverlust erleidet. Erst bei höherer Temperatur entweicht das Krystallwasser.

- I. 0,1986 g verloren bei 180° in 7 Stunden 0,0200 g.
 II. 0,1751 g „ „ 200° „ 2 „ 0,0176 g.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_4Ca + 2H_2O$		I.	II.
H_2O	10,06	10,07	10,05

- I. 0,1832 g wasserfreies Salz gaben 0,0777 $CaSO_4$.
 II. 0,1600 g „ „ „ 0,0672 $CaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_4Ca$		I.	II.
Ca	12,42	12,47	12,35

Diphenylbrenzweinsäures Baryum, $C_{17}H_{14}O_4Ba + H_2O$, wird auf die gleiche Weise wie das Calciumsalz in Form von Flocken gewonnen. Auch dieses Salz verliert sein Krystallwasser äusserst langsam bei 130° , schneller bei 180° .

- I. 0,2769 g, wasserhaltig, verloren bei 180° 0,0117 g.
 II. 0,2495 g, „ „ „ 180° 0,0105 g.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_4Ba + H_2O$		I.	II.
H_2O	4,12	4,23	4,21
I. 0,2655 g wasserfreies Salz gaben 0,1478 $BaSO_4$.			
II. 0,2320 g " " " 0,1293 $BaSO_4$.			
Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_4Ba$		I.	II.
Ba	32,70	32,73	32,77

Diphenylbrenzweinsaures Silber, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$, wird auf Zusatz einer schwach angesäuerten Lösung des Natriumsalzes zu überschüssiger Silbernitratlösung als ein flockiges, ziemlich lichtbeständiges, in kaltem und warmem Wasser schwer lösliches Salz gefällt.

I. 0,2900 g hinterliessen beim Glühen 0,1257 Ag.
 II. 0,3079 g " " " 0,1332 Ag.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_4Ag_2$		I.	II.
Ag	43,37	43,34	43,26

Oxydation der γ_2 -Diphenylitaconsäure.

Eine auf 0° abgekühlte, durch ein Rührwerk bewegte Lösung von 30 g Diphenylitaconsäure (ein Molekül) und 16,9 g Natriumcarbonat ($1\frac{1}{2}$ Molekül) in einem Liter Wasser, entfärbt innerhalb zehn Stunden eine tropfenweise zugesetzte zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung (33,61 g $KMnO_4$, berechnet für Abgabe von drei Atomen Sauerstoff). Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd sammelt sich nach längerem Stehen am Boden des Gefässes, während das gebildete Benzophenon die gelbe, alkalische Flüssigkeit wie eine Schimmeldecke überzieht. Im Ganzen wurden durch erschöpfendes Ausäthern des Mangansuperoxydschlammes und der alkalischen Lösung 7,2 g Benzophenon gewonnen.

Das Keton krystallisirt aus Aether, Alkohol oder Petroläther in den charakteristischen Prismen; es hat den eigenthümlichen Geruch und schmilzt bei 48°. Das Oxim, nach der von Beckmann³⁾ angegebenen Methode bereitet, schmilzt bei 140°.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 989.

Die Trennung der in der wässrig-alkalischen Oxydationsflüssigkeit vorhandenen Säuren geschah in folgender Weise: Zunächst wurden die durch Fällung mit Schwefelsäure und einmaliges kurzes Ausäthern gewonnenen schwer löslichen Säuren (a) abgesondert. Die leicht löslichen Säuren wurden in weitere zwei Antheile zerlegt, in die mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren (b) und in die nicht flüchtigen Säuren (c).

a. Die schwer löslichen Säuren: Die aus der auf ein Liter eingeeengten alkalischen Lösung gefällte Säure wog 16,07 g; sie war reine Diphenylitaconsäure. Als Rückstand des einmaligen Aetherausuges hinterblieben 1,38 g einer orangegelben, halbfesten Masse, aus der 0,3 g eines in Wasser schwer löslichen Harzes, 0,3 g in Schwefelkohlenstoff unlöslicher Diphenylitaconsäure und ein in diesem Lösungsmittel leicht lösliches gelbes, schmieriges Säuregemenge isolirt werden konnten; aus letzterem wurden 0,22 g Benzoësäure durch Sublimation gewonnen.

b. Die mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren: Das durch Soda neutralisirte Destillat hinterlässt beim Eindampfen 2 g der in Alkohol löslichen Natriumsalze der Essigsäure und Benzoësäure. Eine Probe der Salze giebt beim Glühen mit Arsen-trioxyd deutlichen Kakodylgeruch, und aus einer Lösung der Salzmasse in 20 ccm Wasser wurden 0,35 g Benzoësäure gefällt.

c. Die nicht flüchtigen, leicht löslichen Säuren: Sie wurden dem auf ein geringes Volumen eingedampften, wässrigen Kolbenrückstande durch erschöpfendes mehrtägiges Ausäthern entzogen. Neben 0,35 g eines in Wasser etwas schwerer löslichen, zum Theil aus Diphenylitaconsäure bestehenden Säuregemenges waren im Ganzen 1,20 g Oxalsäure vorhanden. Die Säure krystallisirt aus Aether in den bekannten, bei 99—100,5° schmelzenden Prismen; ihr Kalksalz ist in Essigsäure unlöslich.

0,3668 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1408 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2O_4Ca + H_2O$	
Ca	27,40	27,43

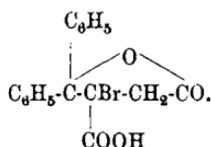
Andere Säuren konnten nicht nachgewiesen werden, selbst nicht die so leicht durch die Kleemann'sche Reaction⁴⁾ zu erkennende Malonsäure.

Das Ergebniss dieses Versuches ist folgendes: Die angewandte Menge des Permanganates hat nicht genügt, die Diphenylitaconsäure vollständig zu zerstören; vielmehr wurden im Ganzen 16,72 g unveränderter Säure zurückgewonnen.

Die restirenden 13,28 g oxydirter Säure hatten 7,2 g Benzophenon geliefert. Rechnet man die ausserdem gefundenen 0,57 g Benzoësäure, die ihre Entstehung einer Zersetzung des Ketonrestes verdankt, auf Benzophenon um, so erhöht sich die Zahl um 0,85 g. Die ganze Ausbeute ist demnach 8,05 g, d. h. 94 pC. der theoretisch zu erwartenden Menge.

Der Bernsteinsäurerest der Diphenylitaconsäure muss zum grössten Theile zu Kohlensäure verbrannt sein, da nur verhältnissmässig geringe Mengen von Essigsäure, Oxalsäure und harziger Säuren gefasst worden sind.

Einwirkung von Brom: γ_2 -Diphenyl- β -bromparaconsäure,
von *Max Noetzel.*



50 g feingepulverte Diphenylitaconsäure (ein Molekül) werden in ungefähr 80 g Wasser suspendirt und zu diesem Gemische 28 g Brom (zwei Atome) in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Färbung der Flüssigkeit verschwindet beim Schütteln ziemlich rasch; der zunächst gebildete hornartige Klumpen zerfällt nach häufigem Durchkneten in anderthalb Stunden in kleine, körnige Kryställchen. Diese werden mit Wasser zur Entfernung der gebildeten Bromwasserstoffsäure gewaschen und wiegen nach dem Trocknen 57,30 g. Sie lösen sich leicht in

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2030.

500 g siedenden Benzols. Beim Erkalten fallen 41 g Diphenyl- β -bromparaconsäure nieder, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei $171 - 172^\circ$ unter stürmischer Gasentwicklung und Braunfärbung schmilzt.

0,2287 g gaben 0,4728 CO_2 und 0,0800 H_2O .

0,3298 g „ 0,1707 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$	Gefunden	
C	56,50	56,36	—
H	3,60	3,84	—
Br	22,16	—	22,01

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther, schwerer in Schwefelkohlenstoff.

Bei mehrwöchigem Stehen der eingeengten Benzol-Mutterlaugen der γ_2 -Diphenylbromparaconsäure scheiden sich noch circa 3 g derselben Säure in grossen, wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen aus, die in ein braunes Krystallmehl eingebettet sind. Letzteres enthält neben einem in Soda nicht löslichen Antheile eine bromhaltige Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 141° schmilzt und sich bei 151° zersetzt.

Die Analysen und die Halogenbestimmung liefern nur annähernde Werthe für eine Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$; die Säure scheint demnach ein Molekül Kohlendioxyd weniger zu enthalten, als die Diphenylbromparaconsäure.

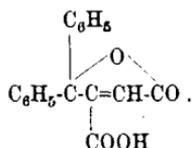
I. 0,1870 g gaben 0,4188 CO_2 und 0,0692 H_2O .

II. 0,1678 g „ 0,3775 CO_2 „ 0,0585 H_2O .

III. 0,2480 g „ 0,1460 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60,56	61,06	61,35	—
H	4,10	4,11	3,50	—
Br	25,23	—	—	25,04

Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform. Zu weiteren Untersuchungen reichte die vorhandene Menge der Säure nicht aus.

γ_2 -Diphenylaconsäure (γ_2 -Diphenylcrotonlactoncarbonsäure),von *Hans Stobbe* und *Max Noetzel*.

Darstellung der Säure. Aus der schwach getrübbten Lösung, die man bei ein- bis fünfstündigem Erwärmen der möglichst fein gepulverten Diphenyl- β -bromparaconsäure mit der 300fachen Gewichtsmenge Wasser erhält, scheiden sich beim Abkühlen sofort farblose, nadelförmige, bromfreie Krystalle der Diphenylaconsäure ab, die nach nochmaligem raschen Umkrystallisiren aus Wasser bei 100—101° schmelzen. Die Ausbeute schwankt zwischen 80—90 pC. der theoretisch zu erwartenden.

Der Rückstand der Aetherauszüge der stets trüben, wässrigen Mutterlaugen ist ein anfangs syrupöses, später krystallisirendes, hellgelbes, bromfreies Product, welches sich nur theilweise in Soda löst und aus einem Gemenge der Lactonsäure, des unten beschriebenen Diphenylcrotonlactons, und einer geringen Menge eines Harzes besteht.

Die gleichen Reactionsproducte werden gewonnen, wenn man die Diphenyl- β -bromparaconsäure zwei Stunden lang mit dem 30fachen Gewicht dreiprocentiger Natronlauge kocht. Die alkalische Flüssigkeit bleibt vollkommen klar und farblos; sie scheidet nach der Verdünnung auf etwa das zehnfache ihres Volumens beim Ansäuern rein weisse Diphenylaconsäure ab. Die Ausbeute beträgt 95 pC. Der Aetherextract der sauren klaren Mutterlauge hinterlässt einen Rückstand von derselben Zusammensetzung wie der obige.

Es empfiehlt sich, das Kochen der Bromlactonsäure mit Wasser oder Natronlauge auf möglichst kurze Zeit zu beschränken, da sich sonst grössere Mengen des Lactons bilden.

War die zur Zersetzung der Bromlactonsäure angewandte Wassermenge zu gering, um diese Säure und ihre Umwandlungs-

producte zu lösen, so wurde sowohl der ungelöste Rückstand als auch der auskrystallisirte Theil selbst bei mehrtägigem Kochen halogenhaltig befunden.

Schwach gefärbte saure oder alkalische Lösungen werden durch Thierkohle schnell entfärbt.

Die bei 100—101° schmelzende Diphenylaconsäure enthält ein Molekül Krystallwasser.

0,2270 g, lufttrocken, gaben 0,5705 CO₂ und 0,0943 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₄ + H ₂ O	Gefunden
C	68,45	68,50
H	4,69	4,58

Sie verliert ihr Krystallwasser langsam im Exsiccator, sehr rasch beim Erwärmen auf 95°.

0,2273 g verloren 0,0133 H₂O.

0,3304 g „ 0,0190 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₄ + H ₂ O	Gefunden	
H ₂ O	6,04	5,85	5,75

Die entwässerte Diphenylaconsäure schmilzt bei 138—139°. Man gewinnt sie am besten durch blosses Umkrystallisiren der krystallwasserhaltigen Modification aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff.

0,2740 g gaben 0,7300 CO₂ und 0,1055 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	72,85	72,62
H	4,28	4,27

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in kaltem Wasser und in Petroläther. Die bei 138—139° schmelzende Säure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser wieder in die bei 100—101° schmelzende umgewandelt.

Die ungesättigte Lactonsäure addirt in wässriger Suspension und in Chloroformlösung sehr leicht Brom. Eine für

die Abgabe von drei Atomen Sauerstoff berechnete Menge einprocentiger Kaliumpermanganatlösung wird durch sie in Sodälösung fast momentan entfärbt.

Auffallend ist die Beständigkeit ihres Lactonringes. Sie lässt sich bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ n-Alkali mit scharfem Umschlag titiren; durch Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen mit den Carbonaten und den Hydraten der Erdalkalimetalle entstehen nur die wasserlöslichen Salze der einbasischen Lactonsäure.

Titrirung der Diphenylaconsäure.

Es wurden neutralisirt:

0,1455 g Säure (Schmelzp. 100—101°) durch 0,0273 KOH.

0,2307 g „ („ „ 138—139°) „ 0,0453 KOH.

	Berechnet für	
	$C_{16}H_{11}O_2(COOH) + H_2O$	$C_{16}H_{11}O_2(COOH)$
KOH	0,0273	0,0461

Diphenylaconsaures Calcium, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ca$, wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure vom Schmelzp. 138° bis 139° mit Calciumcarbonat oder durch Erwärmen der Säure vom Schmelzp. 100—101° mit überschüssiger Kalkmilch bereitet. Es krystallisirt beim Einengen seiner wässrigen Lösung in Nadeln oder Schuppen. Der Löslichkeitsunterschied in kaltem oder heissem Wasser ist gering. Es enthält kein Krystallwasser.

I. 0,2310 g (aus Säure vom Schmelzp. 138—139°) gaben 0,0222 CaO.

II. 0,2300 g („ „ „ „ 100—101°) „ 0,0219 CaO.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{17}H_{11}O_4)_2Ca$	I.	II.
Ca	6,68	6,83	6,78

Diphenylaconsaures Baryum, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist sehr leicht löslich in Wasser. Es wurde durch Kochen der Säure vom Schmelzp. 138—139° mit Barytwasser gewonnen.

I. 0,3166 g verloren bei 125° 0,0186 H₂O.

II. 0,2715 g „ „ 125° 0,0158 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	$(C_{17}H_{11}O_4)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
H ₂ O	6,08	5,87	5,82

- I. 0,2980 g, wasserfrei, gaben 0,0993 BaSO₄.
 II. 0,2557 g „ „ 0,0868 BaSO₄.

Berechnet für		Gefunden	
(C ₁₇ H ₁₁ O ₄) ₂ Ba		I.	II.
Ba	19,71	19,59	19,96

Diphenylitaconsaures Silber, C₁₇H₁₁O₄Ag, wird entweder aus der Lösung des Kalksalzes oder aus der mit kalter verdünnter Natronlauge genau neutralisirten Lösung der Säure vom Schmelzpunkt 100 — 101° als käsiger Niederschlag gefällt. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig und krystallisirt aus Wasser in glänzenden Schuppen.

- I. 0,2300 g gaben 0,4435 CO₂, 0,0602 H₂O und 0,0640 Ag.
 II. 0,1810 g „ 0,0505 Ag.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₇ H ₁₁ O ₄ Ag		I.	II.
C	52,71	52,56	—
H	2,84	2,91	—
Ag	27,90	27,82	27,90

Das Kaliumsalz der Oxydicarbonsäure. Erst durch Kochen mit überschüssiger Alkalilauge wird der Lactonring der Diphenylitaconsäure gesprengt. Man findet beim schnellen Zurücktitriren des freien Alkalis, dass die Säure zwei Moleküle Kaliumhydroxyd gebunden hat.

- I. Eine Lösung von 0,1970 g Säure in 42,20 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge gebrauchte zur Neutralisation 7,05 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Folglich gebundenes Alkali = 28,10 ccm.

Berechnet für C₁₇H₁₁(OH)(COOH)₂ = 28,12 ccm.

- II. 0,1830 g Säure und 39,2 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge. — Zum Neutralisiren gebraucht 6,55 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Gebundenes Alkali = 26,10 ccm. Berechnet 26,20 ccm.

Die neutralen Lösungen des oxydicarbonsauren Kaliums beginnen nach wenigen Minuten alkalisch zu reagiren. Die im Verlauf von je einer Stunde abgespaltenen Alkalimengen wurden durch $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure gemessen. In den folgenden Tabellen finden sich in Spalte a die Zeiten, in b die Gesamtmenge des freien bzw. abgespaltenen Alkalis, (in ccm $\frac{1}{20}$ n-KOH) in

c die Menge des an Lactonsäure und Oxydicarbonsäure gebundenen Alkalis; in den beiden letzten Spalten ist das Procentverhältniss der Säuren angegeben.

Die beiden Versuche (I und II) wurden gleichzeitig bei einer durchschnittlichen Temperatur von 12° ausgeführt.

I. 0,1970 g Säure, 42,20 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge.

Stunden	Gesamtmenge des freien Alkalis	Gebundenes Alkali	Oxydicarbonsäure	Lactonsäure
a	b	c	d	e
Direct titirt	14,10 ccm	28,10 ccm	99,86 pC.	0,14 pC.
Nach 1 Stunde	15,70 ccm	26,50 ccm	88,48 pC.	11,52 pC.
„ 2 Stunden	17,20 ccm	25,00 ccm	77,81 pC.	22,19 pC.
„ 3 „	18,20 ccm	24,00 ccm	70,70 pC.	29,30 pC.
„ 4 „	19,38 ccm	22,82 ccm	62,30 pC.	37,70 pC.
„ 5 „	20,58 ccm	21,62 ccm	53,77 pC.	46,23 pC.
„ 6 „	21,34 ccm	20,86 ccm	48,36 pC.	51,64 pC.
„ 7 „	22,02 ccm	20,18 ccm	43,53 pC.	56,47 pC.
„ 8 „	22,82 ccm	19,38 ccm	37,84 pC.	62,16 pC.
„ 9 „	23,44 ccm	18,76 ccm	33,43 pC.	66,57 pC.
„ 20 „	25,16 ccm	17,04 ccm	21,19 pC.	78,81 pC.
„ 21 „	25,56 ccm	16,64 ccm	18,35 pC.	81,65 pC.
„ 22 „	26,00 ccm	16,20 ccm	15,22 pC.	84,78 pC.
„ 24 „	26,36 ccm	15,84 ccm	12,66 pC.	87,34 pC.
„ 48 „	27,20 ccm	15,00 ccm	6,69 pC.	93,31 pC.

Nach 48 Stunden wurde kein weiteres Alkali abgespalten.

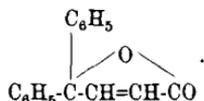
Während also bei diesen zwei Versuchen nur etwa 92 pC. Oxysäure in Lactonsäure übergegangen war, hatte die Umwandlung bei dem nächsten im Hochsommer mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge ausgeführten Versuch in kürzerer Zeit vollkommen die Grenze erreicht.

II. 0,1830 g Säure und 39,20 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge.

Stunden	Gesamtmenge des freien Alkalis	Gebundenes Alkali	Oxy- dicarbon- säure	Lacton- säure
a	b	c	d	e
Direct titirt	13,10 ccm	26,10 ccm	99,85 pC.	0,15 pC.
Nach 1 Stunde	14,20 ccm	25,00 ccm	91,42 pC.	8,58 pC.
„ 2 Stunden	15,80 ccm	23,40 ccm	79,18 pC.	20,82 pC.
„ 3 „	16,80 ccm	22,40 ccm	71,52 pC.	28,48 pC.
„ 4 „	17,80 ccm	21,40 ccm	63,86 pC.	36,14 pC.
„ 5 „	18,76 ccm	20,44 ccm	56,51 pC.	43,49 pC.
„ 6 „	19,40 ccm	19,80 ccm	51,61 pC.	48,39 pC.
„ 7 „	20,20 ccm	19,00 ccm	45,49 pC.	54,51 pC.
„ 8 „	20,80 ccm	18,40 ccm	40,89 pC.	59,11 pC.
„ 9 „	21,40 ccm	17,80 ccm	36,29 pC.	63,71 pC.
„ 20 „	22,96 ccm	16,24 ccm	24,35 pC.	75,65 pC.
„ 21 „	23,42 ccm	15,78 ccm	20,83 pC.	79,17 pC.
„ 22 „	24,00 ccm	15,20 ccm	16,39 pC.	83,61 pC.
„ 24 „	24,20 ccm	15,00 ccm	14,85 pC.	85,15 pC.
„ 48 „	25,00 ccm	14,20 ccm	8,73 pC.	91,27 pC.

III. 0,2408 g Säure und 25,80 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Stunden	Gesamtmenge des freien Alkalis	Gebundenes Alkali	Oxy- dicarbon- säure	Lacton- säure
a	b	c	d	e
Direct titirt	8,63 ccm	17,17 ccm	99,65 pC.	0,35 pC.
Nach 1 Stunde	9,16 ccm	16,64 ccm	93,49 pC.	6,51 pC.
„ 2 Stunden	11,06 ccm	14,74 ccm	71,40 pC.	28,60 pC.
„ 3 „	12,89 ccm	12,91 ccm	50,12 pC.	49,88 pC.
„ 4 „	14,33 ccm	11,47 ccm	33,37 pC.	66,63 pC.
„ 5 „	15,45 ccm	10,35 ccm	20,35 pC.	79,65 pC.
„ 6 „	16,15 ccm	9,65 ccm	12,21 pC.	87,79 pC.
„ 7 „	16,59 ccm	9,21 ccm	7,09 pC.	92,91 pC.
„ 8 „	16,83 ccm	8,97 ccm	4,30 pC.	95,70 pC.
„ 20 „	17,10 ccm	8,70 ccm	1,16 pC.	98,84 pC.
„ 23 „	17,20 ccm	8,60 ccm	0,00 pC.	100,00 pC.

γ_2 -Diphenylcrotonlacton,

Die γ_2 -Diphenyl- β -bromparaconsäure liefert, wie bereits erwähnt, bei andauerndem Erhitzen mit viel Wasser unter Bromwasserstoffverlust zunächst die Diphenylaconsäure und diese spaltet weiter Kohlendioxyd ab, um allmählich in das neutrale Diphenylcrotonlacton überzugehen. Nachdem man dieses Lacton von den vorhandenen Säuren auf Grund seiner Unlöslichkeit in kalter Sodalösung getrennt hat, gewinnt man es durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether, oder durch vorsichtiges Fällen seiner kalten Chloroformlösung mit Petroläther in grossen, prismatischen Krystallen; es schmilzt bei 130—131°.

Auch bei Einwirkung siedender dreiprocentiger Natronlauge auf die beiden obengenannten Lactonsäuren bildet sich dasselbe Lacton.

0,2694 g gaben 0,8023 CO₂ und 0,1326 H₂O.

0,1702 g „ 0,5056 CO₂ „ 0,0820 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	81,36	81,22	81,02
H	5,08	5,47	5,35

Das Diphenylcrotonlacton ist leicht löslich in Chloroform und in Aether, sehr schwer in Wasser. Es krystallisirt beim Erkalten seiner wässrigen Lösung in kurzen, feinen Nadelchen, aus Aether in prächtig glänzenden, zu Drusen vereinigten Prismen.

Von verdünnter Alkalilauge wird das Lacton in der Kälte schwer benetzt und daher sehr langsam gelöst. Beim Kochen mit der für zwei Moleküle berechneten Menge $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge löst es sich etwas schneller auf. Beim Zurücktitriren der überschüssig zugesetzten Lauge findet man, dass das Lacton genau ein Molekül Kaliumhydroxyd gebunden hat.

I. 0,2078 g Lacton wurden in 17,61 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (zwei Moleküle KOH) gelöst.

II. 0,2176 g Lacton wurden in 18,45 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (zwei Moleküle KOH) gelöst.

Zum Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Alkalis gebrauchte die Lösung:

I. 8,85 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure. Berechnet für ein Molekül KOH 8,81 ccm.

II. 9,25 ccm $\frac{1}{10}$ " " " " " " KOH 9,23 ccm.

Die auf diese Weise gewonnenen neutralen Lösungen beginnen nach kurzer Zeit alkalisch zu reagieren und festes Lacton auszuscheiden. Die Gesamtmenge der $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure, die zum Titriren der nach gewissen Zeiträumen abgespaltenen Alkalimengen nöthig war, betrug⁵⁾:

	I.	II.
Nach 3 Stunden	0,16	0,22
„ 1 Tage	0,76	0,87
„ 2 Tagen	1,48	1,62
„ 3 „	2,19	2,32
„ 4 „	2,91	3,02
„ 5 „	3,31	3,47
„ 6 „	3,61	3,77
„ 7 „	3,86	3,97
„ 8 „	4,11	4,17
„ 9 „	4,31	4,47
„ 10 „	4,56	4,72
„ 11 „	4,81	4,92
„ 12 „	4,91	4,97
„ 20 „	5,51	5,47
„ 27 „	6,36	6,12
„ 32 „	6,81	6,42
„ 40 „		6,57

Nach dieser Zeit fand keine weitere Abspaltung statt.

Die gefundenen Mengen bleiben also wesentlich hinter den für die Gesamttalkalimenge berechneten (für I. 8,81 ccm, für II. 9,23 ccm) zurück.

Um nachzuforschen, ob etwa andere Processe als Oeffnung und Schliessung des Lactonringes dieses Resultat beeinflusst

⁵⁾ Die Versuche wurden vom 5. bis 20. Tage bei Kellertemperatur, während der übrigen Zeit bei Zimmertemperatur ausgeführt.

haben könnten, wurden 0,5 g Lacton sechs Stunden lang mit $\frac{1}{10}$ n-Kali gekocht. Man erhielt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag, der zum grössten Theile aus unverändertem Lacton und ausserdem aus einer in kaltem Chloroform schwer löslichen Säure bestand. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen und schmilzt bei etwa 185° unter starker Zersetzung. Man darf daher nach den bei den ersten Titrationsen gefundenen Werthen vermuthen, dass auch bei obigen quantitativen Versuchen die Kalilauge das Lacton nur zum Theil in das Kaliumsalz der γ_2 -Diphenyl- γ -oxycrotonsäure verwandelt hat und dass nebenher ein Kaliumsalz einer isomeren Säure entstanden ist. Ich beabsichtige, diese Vorgänge mit grösseren Mengen Materials eingehender zu studiren.

Das γ_2 -Diphenylcrotonlacton löst sich in heisser Sodalösung. Eine alkalische Lösung des Lactons färbt eine Permanganatlösung momentan grün und bewirkt erst nach einigen Stunden Mangansuperoxydabscheidung.

II. Condensation

des Acetophenons mit Bernsteinsäureester;

von *Hans Stobbe.*

Gewinnung der γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure, der γ -Methyl- γ -phenylisitaconsäure und der γ -Methylen- γ -phenylbrenzweinsäure.

In der Absicht, die Ausbeute der bei dieser Reaction entstehenden Säuren zu erhöhen, habe ich das (diese Annalen 282, 288) beschriebene Verfahren in folgender Weise abgeändert:

Zu einer im Eis-Kochsalzgemisch gekühlten Lösung von 63,5 g Natrium in 800 g absolutem Alkohol lässt man allmählich eine Mischung von 165,5 g Acetophenon und 240 g Bernsteinsäureester hinzufliessen. Nachdem sich das anfangs in grossen Krystallen ausgeschiedene Natriumäthylat vollkommen