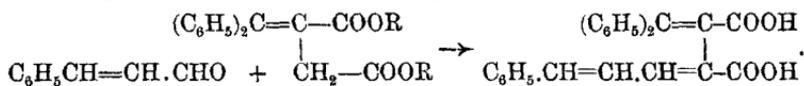


Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Äther und Petroläther. Mit konz. Schwefelsäure Grünfärbung, die allmählich in Rot übergeht.

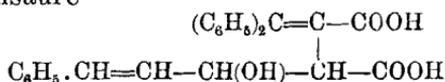
XIV. Styrylfulgensäuren und ihre Fulgide;

von Hans Stobbe, Erich Benary und Siegfried Seydel.

Die α -Styryl- δ,δ -diphenylfulgensäure wurde dargestellt aus Zimtaldehyd und Diphenylitaconsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat



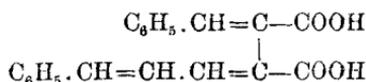
Man erhält hierbei zunächst das Natriumsalz einer hellgelben Säure $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_5$, die entweder eine durch aldolartige Verkettung der Komponenten entstandene Oxydicarbonsäure



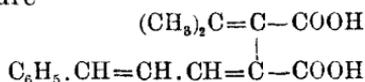
oder eine krystallwasserhaltige Fulgensäure ist. Für die erste Auffassung spricht die Tatsache, daß die bei 120° getrockneten Salze, das Natrium- und auch das Silbersalz die Zusammensetzung $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Me}_2$ haben; für die andere Auffassung der Umstand, daß die Säure bei geringer Temperaturerhöhung unter Wasserverlust die orange Styryldiphenylfulgensäure $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4$ liefert, die ihrerseits beim Verweilen an feuchter Luft allmählich wieder 1 Mol. Wasser aufnimmt unter Bildung der gelben hydratischen Säure. Diese leichten, gegenseitigen Umwandlungen machen es verständlich, daß man häufig beide Säuren gemeinschaftlich aus dem synthetischen Natriumsalze erhält und daß es schwierig ist, die beiden ohnehin schlecht krystallisierenden Verbindungen voneinander zu trennen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei zwei anderen Fulgensäuren, der Styryl-phenyl- und der Styryl-dimethyl-

fulgensäure, für die je zwei Darstellungsverfahren zur Anwendung kamen. Die α -Styryl- δ -phenylfulgensäure



wurde bereitet entweder aus Phenylitaconsäureester und Zimtaldehyd oder aus Styrylitaconsäureester (Cinnamensylitaconsäureester¹⁾) und Benzaldehyd; die α -Styryl- δ , δ -dimethylfulgensäure



aus Dimethylitaconsäureester und Zimtaldehyd oder aus Styrylitaconsäureester und Aceton. Die Kondensationen des Aldehyds und des Ketons mit Styrylitaconsäureester haben sich als wenig praktisch erwiesen. Weit besser gelingt die Einführung des Styrylrestes mit Hilfe des Zimtaldehyds in die anderen Ester. Aber auch in diesem letzten Falle entstehen jedesmal verschiedene Säuren, die bisher noch nicht genau charakterisiert worden sind, sondern vielmehr direkt auf die für diese ganze Untersuchung weit wichtigeren Fulgide verarbeitet wurden.

Experimentelles.

Kondensation des Zimtaldehyds mit Diphenylitaconsäureester.
Bildung der Säure C₂₆H₂₂O₅.

Zu einer stark gekühlten alkoholischen Natriumalkoholatlösung (1,4 g Natrium) wurden äquimolare Mengen Diphenylitaconsäureester (10 g) und Zimtaldehyd (3,9 g) gegeben, das Ganze mehrere Tage gekühlt und dann einige Stunden gekocht. Hierbei scheidet sich allmählich ein gelbes Natriumsalz ab, das aus der zehnfachen Menge Wasser umkrystallisiert wird. Ausbeute 90 Proz.

¹⁾ Fr. Fichter und Sylvain Hirsch, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2189 (1901). Über die Nomenklatur vgl. die Anmerkung der I. Abhandlung.

I.	0,2165 g, bei 120° getrocknet, lieferten	0,081	Na ₂ SO ₄ .
II.	0,2045 g, „ 120° „ „	0,0625	Na ₂ SO ₄ .
	Ber. für	Gef.	
	C ₂₆ H ₂₀ O ₅ Na ₂	I	II
Na	10,04	10,05	9,92

Beim Ansäuern der kalten wäßrigen Lösung dieses Salzes fällt die hellgelbe Säure C₂₆H₂₂O₅ nieder, die bei schnellem Erhitzen zwischen 150—160° sintert und bei etwa 200° unter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit (Fulgidbildung) schmilzt.

I.	0,1503 g, lufttrocken, lieferten	0,4145	CO ₂ und	0,0710	H ₂ O.
II.	0,1542 g „ „	0,4260	CO ₂ „	0,0735	H ₂ O.
	Ber. für	Gef.			
	C ₂₆ H ₂₂ O ₅	I	II		
C	75,32	75,21	75,35		
H	5,36	5,30	5,34		

Das Silbersalz ist gelblich. Es erleidet, exsiccator-trocken, bei 110° keinen Gewichtsverlust.

I.	0,1562 g gaben	0,0532	Ag.
II.	0,1345 g „	0,0461	Ag.
	Ber. für	Gef.	
	C ₂₆ H ₂₀ O ₅ Ag ₂	I	II
Ag	34,39	34,06	34,28

Die Säure C₂₆H₂₂O₅ verliert beim kurzen Erhitzen auf 105° zunächst 1 Mol. Wasser unter Bildung der α-Styryl-δ,δ-diphenylfulgensäure.

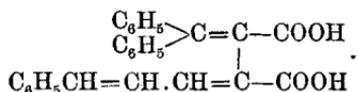
1,002 g, lufttrocken, verloren bei 105°	0,0435	H ₂ O.
Ber. für C ₂₆ H ₂₂ O ₅	Gef.	
H ₂ O	4,35	4,34

Bei längerem Erhitzen auf 105° und darüber entsteht das unten beschriebene Fulgid.

Oxydation mit sodaalkalischer Permanganatlösung (Ber. für 9 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Säure) unter Eiskühlung. Man filtriert die allmählich entfärbte Reaktionsflüssigkeit vom ausgeschiedenen Braunstein ab und extrahiert mit Äther. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliger, aromatisch riechender Rückstand der Aldehydreaktion zeigte, allmählich sauer reagierte und zu Benzoesäure erstarrte (Benzaldehyd). Das nach

dem Entsäuern hinterbleibende Öl war Benzophenon, das beim Impfen mit einem Kryställchen dieses Ketons sofort erstarrte. In der alkalischen Oxydationsflüssigkeit wurden Benzoesäure und Oxalsäure nachgewiesen.

α-Styryl-δ,δ-diphenylfulgensäure.



Die Säure entsteht aus der vorigen durch Umkrystallisieren aus Alkohol und durch nachfolgendes kurzes Erhitzen bis auf 105°. Sie schmilzt bei 212—214° unter Zersetzung.

I.	0,1683 g	gaben	0,4842 CO ₂	und	0,0802 H ₂ O.
II.	0,1595 g	„	0,4579 CO ₂	„	0,0769 H ₂ O.
III.	0,1420 g	„	0,4095 CO ₂	„	0,0640 H ₂ O.

	Ber. für	Gef.		
	C ₂₆ H ₂₀ O ₄	I	II	III
C	78,79	78,46	78,30	78,66
H	5,05	5,29	5,36	5,09

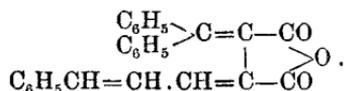
Die Säure ist hygroskopisch und nimmt bei zwölf-tägigem Liegen an der Luft etwa 1 Mol. H₂O auf.

0,9585 g Säure nahmen auf 0,0365 H₂O.

	Ber. für C ₂₆ H ₂₀ O ₄ + H ₂ O	Gef.
H ₂ O	4,85	3,81

Bei längerem Erhitzen auf 105° und darüber wird die Fulgensäure allmählich zu ihrem Fulgide anhydriert. Man trennt beide durch Schwefelkohlenstoff, in dem die Säure unlöslich ist.

α-Styryl-δ,δ-diphenylfulgid.



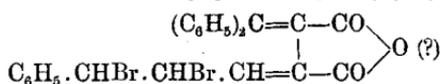
Beim Übergießen der Fulgensäure oder der Säure C₂₆H₂₂O₅ mit der vierfachen Menge Acetylchlorid entsteht sofort eine dunkelrote Flüssigkeit, aus der sich die rubinroten Nadeln des Fulgids abscheiden. Schmelzpt. 186—189°. Die Mutterlauge enthält dasselbe Fulgid.

I.	0,1605 g	lieferten	0,4835 CO ₂	und	0,0745 H ₂ O.
II.	0,1195 g	„	0,3615 CO ₂	„	0,0525 H ₂ O.
		Ber. für	C ₂₆ H ₁₈ O ₃		I
					II
	C		82,50		82,54
	H		4,81		5,2
					82,49
					4,93

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform.

CHCl ₃	Substanz	Erhöhung	Mol.-Gew.	
			Gef.	Ber.
24,58 g	0,4105 g	0,190°	322	378
24,58	0,6710	0,300	333	

Das Fulgid wird in siedender Eisessiglösung durch Zinkstaub reduziert. Man erhält beim Fällen der Reaktionsflüssigkeit ein gelbes Öl, das nicht erstarrte und wahrscheinlich kein einheitliches Produkt ist.

Dibromid des α -Styryl- δ , δ -diphenylfulgids,

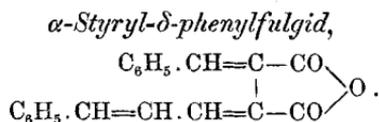
Brom wirkt auf das Fulgid nur langsam ein. So wurde eine rotbraune Chloroformlösung von 6 g Fulgid (1 Mol.) und 5 g Brom (4 At.) im diffusen Tageslichte selbst nach 24 Stunden nicht sichtbar verändert und erst nach sechsständiger Sonnenbestrahlung bis zur Orangefärbung aufgehellt. Dunstet man diese Lösung ein und extrahiert den rückständigen orangen Sirup hintereinander mit leichtsiedendem Petroläther und mit sehr wenig Äther, so hinterbleibt ein orangerotes Dibromid, das nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 167—168° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

0,2343 g	gaben	0,4945 CO ₂	und	0,0755 H ₂ O.
0,1887 g	„	0,1205 AgBr.		
	Ber. für	C ₂₆ H ₁₈ O ₃ Br ₂		Gef.
	C	57,98		57,56
	H	3,38		3,61
	Br	29,72		27,18

Das Dibromid ist sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig.

Oxydation. Es wird durch Kaliumpermanganat (5 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Dibromid) in Eisessiglösung leicht oxydiert. Gießt man die erhaltene Reaktionsflüssigkeit in Sodalösung und filtriert vom Braunstein ab, so erhält man durch Ausäthern und nachheriges Verdampfen des Extraktes ein bromhaltiges, zimaldehydartig riechendes gelbes Öl, das ammoniakalische Silberlösung reduziert. Die Eigenschaften und das Verhalten des Öles sprechen für Monobromzimaldehyd. Wird das gelbe Öl mit feuchtem Silberoxyd oxydiert, so hinterbleibt nach Entfernung der gebildeten Säuren Benzophenon, das durch Krystallisation aus Gasolin gereinigt wird. Die ursprüngliche sodaalkalische Lösung enthält nur leicht lösliche Säuren. Alle diese Tatsachen berechtigen zu dem sehr wahrscheinlichen Schlusse, daß das Dibromid, für welches ja mehrere Formeln möglich sind, die obige Konstitution hat. Die oxydative Spaltung führt außer zu Benzophenon zunächst zu Zimaldehyddibromid, welcher dann durch die Sodalösung in Monobromzimaldehyd verwandelt wird. Auch die tiefe Farbe des Dibromids harmoniert mit dieser Formel, die ja noch den stark chromophoren Fulgidkern enthält.

Das Dibromid kann in Chloroformlösung durch überschüssiges Brom bei Sonnenbeleuchtung weiter bromiert werden. Man erhält hierbei hellgelbe, flockige Produkte, die zwischen 70—90° schmelzen und die auch bereits in den letzten Petroläthermutterlaugen des orangeroten Dibromids aufgefunden wurden. Ihre helle Farbe spricht für eine weitere Aufhebung von Doppelbindungen.



Bei der Einwirkung alkoholischen Natriumäthylats auf Phenylitaconsäureester und Zimaldehyd oder auf

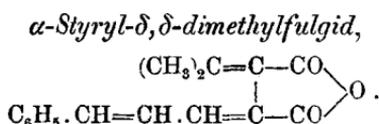
Styrylitaconsäureester und Benzaldehyd entstehen Natriumsalze, die bei der Zersetzung gelblichweiße, amorphe Säuregemische liefern. Die Ausbeute ist nach dem ersten Verfahren bedeutend besser. Werden die Säuren mit Acetylchlorid bei der Temperatur des Eis-Kochsalzgemisches übergossen, so erhält man eine Lösung, die beim Eindunsten zunächst einen rotbraunen amorphen Rückstand hinterläßt. Man überschichtet ihn für mehrere Wochen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und erhält allmählich ein Krystallgemenge, in dem das orange Styrylphenylfulgid in überwiegender Menge vorhanden ist. Es wird aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt bei 126°.

I. 0,1655 g gaben 0,4811 CO₂ und 0,0730 H₂O.

II. 0,1829 g „ 0,5339 CO₂ „ 0,0758 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₀ H ₁₄ O ₃	I	II
C	79,47	79,28	79,61
H	4,64	4,90	4,60

Dieses Fulgid ist nicht das einzige Reaktionsprodukt. Vielmehr sind in den Schwefelkohlenstoffmutterlaugen noch andere Fulgide enthalten, deren Untersuchung noch nicht endgültig abgeschlossen ist. Es soll später über sie berichtet werden.



Da aus Styrylitaconsäureester und Aceton nur amorphe Säuren erhalten wurden, die sogar beim Anhydrisieren keine krystallinischen Produkte lieferten, wurde zur Erlangung dieses Fulgids Dimethylitaconsäureester und Zimtaldehyd nach der für die Synthese der Monoarylfulgensäuren gebräuchlichen Methode kondensiert. Die aus der wäßrigalkalischen Lösung des Reaktionsgemisches abgeschiedene gelblichweiße Säure erwies sich als ein Gemisch, das beim Kochen mit Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in eine darin lös-

liche weiße Säure (Schmelzpt. 170—173°) und eine andere, schwerer lösliche gelblichweiße Säure (Schmelzpt. 223° aus 75 prozentigem Alkohol) zerlegt werden konnte. Beim Kochen mit Eisessig verwandeln sich diese Säuren in das Fulgid, das aus der erkalteten Lösung in großen, goldgelben glänzenden Krystallen ausfällt. Schmelzpt. 203° (aus Benzol).

I. 0,1961 g gaben 0,5437 CO₂ und 0,1020 H₂O.

II. 0,1021 g „ 0,2839 CO₂ „ 0,0514 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	I	II
C	75,59	75,61	75,83
H	5,51	5,78	5,59

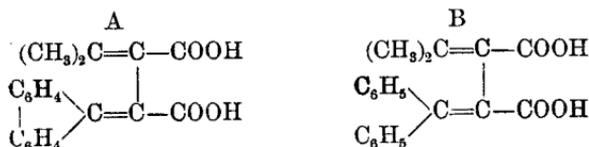
Aus den Eisessigmutterlaugen fällt Wasser ein Produkt, das beim Kochen mit Acetylchlorid ein zweites Fulgid liefert. Über seine Beziehungen zum ersten Fulgide und zu den synthetischen Säuren soll erst nach eingehenderer Untersuchung berichtet werden.

XV. Diphenylenfulgensäuren, isomere Lactonsäuren und Diphenylenfulgide;

von *Hans Stobbe, Theodor Badenhausen,*
Rudolf Hennicke und Emil Wahl.

Obwohl die Säuren dieser Kategorie immer auf ähnliche Weise aus Diphenylenketon (Fluorenon) und einem Itaconsäureester bereitet wurden, so haben sich doch bei jeder dieser Reaktionen Besonderheiten gezeigt, die ihre getrennte Besprechung wünschenswert erscheinen lassen.

Die *α*-Diphenylen-*δ,δ*-dimethylfulgensäure (A) entsteht



durch Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylates auf eine gekühlte ätherische Lösung von Diphenylenketon