

und bei der Reduction in saurer Lösung in das bereits bekannte innere Anhydrid der Amidosäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} & \text{CH}_2 \\ \text{NH} & \text{CO} \end{smallmatrix}$, übergeht.

Nach obigen beiden Methoden wurden eine grössere Anzahl von Arylthioglykolsäuren dargestellt und auf ihre Fähigkeit zur Ringschliessung untersucht.

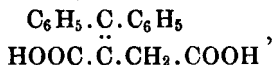
Die bisher übliche Darstellungsmethode der für obige Reactionen erforderlichen Thioglykolsäure aus Chloressigsäure und Natriumhydro-sulfid liefert wegen gleichzeitiger Bildung von Thiodiglykolsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, unbefriedigende Ausbeute. Glatter, aber auf wesentlich umständlicherem Wege erhält man die Säure nach B. Holmberg¹⁾ aus Chloressigsäure und xanthogensaurem Kalium und Zersetzung der entstehenden Alkylxanthogenessigsäure mit Alkalien oder Ammoniak. Ich fand, dass man Thioglykolsäure in beliebiger Menge fast quantitativ erhalten kann, wenn man die durch Umsetzung von chloressig-saurem Natrium auf Natriumdisulfid in wässriger Lösung glatt entstehende Dithioglykolsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ohne sie zu isoliren mit Reductionsmitteln, z. B. Säure und Zinkstaub, behandelt. Die Abscheidung erfolgt aus neutraler Lösung durch Kochsalz fast vollständig.

Die hier skizzirten Versuche hoffe ich bald ausführlicher an anderer Stelle beschreiben zu können, und wäre den Fachgenossen zu Dank verpflichtet, wenn ich mir das Gebiet noch einige Zeit reserviren dürfte.

158. Hans Stobbe und Ferdinand Gollücke:
Indonisirungen und Anhydrisirungen (3. Abhandlung über
Indon-essigsäuren)²⁾.

(Eingegangen am 12. März 1906.)

Die Diphenylitaconsäure,

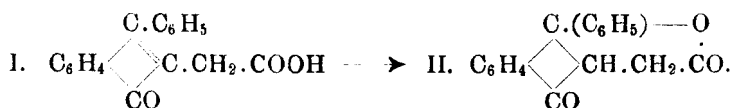


spaltet beim Auflösen in Acetylchlorid oder concentrirter Schwefelsäure in verschiedener Weise Wasser ab. Im ersten Falle entsteht ihr normales farbloses Anhydrid³⁾, im anderen Falle die gelbe

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 71, 264. Inzwischen ist ein ebenfalls quantitativ verlaufendes Verfahren von P. Clason und T. Carlson, diese Berichte 39, 732 [1906] beschrieben worden.

²⁾ Die beiden früheren Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1727 [1902]; 37, 1619 [1904]. ³⁾ Ann. d. Chem. 308, 98 [1899].

γ -Phenyl- α -indonessigsäure (I), die in secundärer Reaction isomerisirt wird zu einem farblosen Lacton, dem γ -Phenylhydrindonaceto-lacton (II).



Diese fundamental verschiedene Wirkungsweise der beiden wasser-entziehenden Flüssigkeiten hat uns veranlasst, einige andere ähnlich constituirte γ, γ -Diarylitaconsäuren in dieser Richtung zu untersuchen.

A. Die α -Methyl- γ, γ -diphenyl-itaconsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C. C}_6\text{H}_5$
 $\text{HOOC.}\ddot{\text{C}}\text{.CH(CH}_3\text{).COOH}$,

deren Darstellung¹⁾ bereits erwähnt wurde, verhält sich ganz analog, wie die nicht methyilirte Verbindung. Auch sie wird durch Acetylchlorid anhydrisirt und durch Schwefelsäure indonisirt.

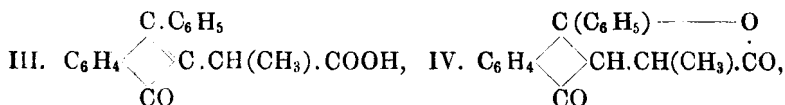
Das Anhydrid bildet sich beim Erwärmen der Säure mit der etwa sechsfachen Menge Acetylchlorid und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung als feste Masse, die aus Schwefelkohlenstoff in Prismen krystallisirt. Schmp. 146°. Ausbeute gleich der theoretischen.

0.1696 g Subst.: 0.4820 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70, H 5.04.

Gef. » 77.53, » 4.85.

Die γ -Phenyl- α -indonpropionsäure und das Lacton der γ -Phenyl- γ -oxyhydrindonpropionsäure,



erhält man auf folgende Weise.

Man streut die feingepulverte Methyl-diphenyl-itaconsäure in kleinen Antheilen und unter häufigem Umrühren in die achtfache Menge chemisch reiner, concentrirter Schwefelsäure, die sorgfältig im Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt wird. Die Flüssigkeit färbt sich schwarzgrün. Man belässt sie zwölf Stunden bei der niedrigen Temperatur und giesst sie nach Verlauf dieser Zeit auf ein Gemisch von Eiswasser und Aether. Die anfänglich ausgeschiedenen, grüngelben Flocken lösen sich in Aether mit gelber Farbe. Man hebt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie bis zur Erschöpfung mit Sodalösung. Im

¹⁾ Diese Berichte 28, 3193 [1896]; vergl. auch die folgende Abhandlung.

Aether verbleibt das Hydrindonpropiolacton (IV); die Sodalösung enthält das Natriumsalz der Indonpropionsäure (III).

Die aus dem Salze abgeschiedene Säure wird aus Benzol oder aus einem Gemisch von Petroläther mit Aether umkrystallisirt. Sie ist orange und schmilzt bei 168°.

0.1480 g Sbst.: 0.4209 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70, H 5.04.

Gef. » 77.57, » 5.39.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Indonpropionsäure mit schwarzgrüner Farbe.

Das Hydrindonpropiolacton (IV) hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, farblosen Tafeln und krystallisirt aus Chloroform in wohlausgebildeten, zu Rosetten vereinigten Prismen. Schmp. 94° (aus absolutem Aether).

0.1300 g Sbst.: 0.3689 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

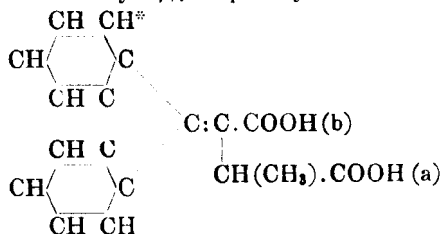
C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.70, H 5.04.

Gef. » 77.40, » 5.23.

Das Lacton löst sich langsam in Natronlauge mit anfangs gelber, später orangerothter Farbe; beim Ansäuern fällt die Indonpropionsäure aus: also directe Isomerisirung des Lactons zur ungesättigten Säure¹⁾.

Die Gesamtausbeute an Säure und Lacton ist gut. Das Letztere entsteht unter den geschilderten Bedingungen in relativ grösserer Menge, etwa zwei Drittel des Ganzen.

B. Die α -Methyl- γ,γ -diphenylen-itaconsäure,



Die Säure, darstellbar durch Condensation von Fluorenon mit Brenzweinsäureester, ist ebenfalls eine γ,γ -Diarylitaconsäure, in der jedoch zum Unterschiede von der oben beschriebenen α -Methyl- γ,γ -diphenyl-itaconsäure (A) die beiden Aryle an je einem orthoständigen Kohlenstoffatom mit einander verknüpft sind. Durch Acetylchlorid ist die Säure leicht zu anhydrisiren. Sie zu indonisiren, gelang nicht, obwohl der Formel nach sehr wohl eine Verkettung des Carb-

¹⁾ Vergl. Stobbe und Vieweg, diese Berichte 35, 1736 [1902].

oxyls (b) mit dem durch ein Sternchen * markirten Kohlenstoffatome des Fluorenonrestes möglich gewesen wäre. Die vorhandene Bindung der beiden Aryle widerstrebt anscheinend der Bildung des Indonringes. Die kalte, concentrirte Schwefelsäure wirkt in diesem Falle nur sulfurierend.

Darstellung der α -Methyl- γ,γ -diphenyl-itaconsäure.

Ein Gemisch von 25 g Brenzweinsäureester und 24 g Fluorenon lässt man auf 19 g Natriumäthylat, das unter Aether suspendirt ist, einwirken: drei Tage lang bei etwa -15° , einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktionsmasse ist anfangs grau, zum Schluss schwarzgrün. Sie wird in Wasser gegossen und die entstandene gelbrothe Salzlösung ausgeäthert. Beim Ansäuern fällt ein gelber Niederschlag aus. Man löst ihn in Alkohol, giebt Natronhydrat hinzu und filtrirt das niederfallende, unlösliche Natriumsalz ab. Bei der Zersetzung dieses Salzes resultirt ein langsam erstarrendes Säuregemisch, das zuerst aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt und dann mit Chloroform extrahirt wird. Der geringe ungelöste Antheil schmolz bei 193° unter Zersetzung; er wurde nicht weiter untersucht.

Der in heissem Chloroform lösliche Antheil fällt beim Erkalten in gelben Krystallen aus, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse lieferte stimmende Werthe für die α -Methyl- γ,γ -diphenyl-itaconsäure.

0.1113 g Subst.: 0.2993 g CO_2 , 0.0529 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 73.47, H 4.76.

Gef. » 73.34, » 5.28.

Die Säure enthält Krystallchloroform, das leicht entweicht. Die Ausbeute ist gering.

Das Anhydrid bildet sich beim Uebergiessen der Säure mit kaltem Acetylchlorid. Es hinterbleibt beim Abdunsten der braungrünen Lösung als fester Rückstand, der sich leicht in kaltem Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, fast garnicht in Petroläther löste. Gelb mit einem Stich in's Grüne. Schmp. $147-148^{\circ}$ (aus Schwefelkohlenstoff).

Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Man operirt genau so wie mit der α -Methyl- γ,γ -diphenyl-itaconsäure (A). Schüttet man die erhaltene dunkelgrüne, schwefelsaure Lösung in Eiswasser, so scheidet sich nichts ab. Auch durch ein Aether-Essigester-Gemisch konnte der Flüssigkeit nichts entzogen werden. Nach der Neutralisation mit Baryumcarbonat, Abfiltriren des Baryumsulfates, gewinnt man eine Lösung, welche das Baryumsalz einer Sulfonsäure enthält.