

liche weiße Säure (Schmelzp. 170—173°) und eine andere, schwerer lösliche gelblichweiße Säure (Schmelzp. 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. Schmelzp. 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 C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Gef.	
		I	II
C	75,59	75,61	75,83
H	5,51	5,78	5,59

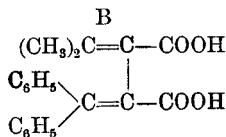
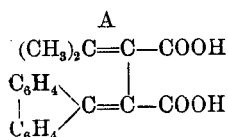
Aus den Eisessigmutterlaugen fällt Wasser ein Produkt, das beim Kochen mit Acetylchlorid ein zweites Fulgid liefert. Über seine Beziehungen zum ersten Fulgide und zu den synthetischen Säuren soll erst nach eingehenderer Untersuchung berichtet werden.

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



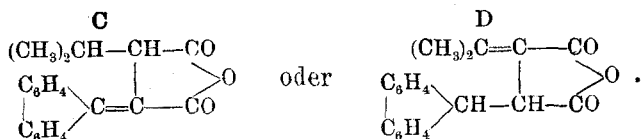
durch Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylates auf eine gekühlte ätherische Lösung von Diphenylenketon

und Dimethylitaconsäureester, ganz ähnlich wie die α, α -Diphenyl- δ, δ -dimethylfulgensäure¹⁾ (B) aus Benzophenon und dem gleichen Ester. Beide Säuren werden glatt zu ihren Fulgiden anhydriert. Ihre Farbverschiedenheit erhellt aus folgender Zusammenstellung, in der an Stelle der ganzen Formeln nur die Radikale am α - und δ -Kohlenstoffatom verzeichnet sind.²⁾

α	α	δ	δ	Fulgensäure	Fulgid
A.	$[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4]$	CH_3	CH_3	goldgelb	orange
B.	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	farblos	citronengelb

Man erkennt deutlich, nicht nur bei den Fulgiden, sondern auch bei den korrespondierenden Fulgensäuren den farbvertiefenden Effekt, der durch die Substitution zweier Phenyle durch einen Diphenylenrest hervorgerufen wird.

Permanganat oxydiert die α -Diphenylen- δ, δ -dimethylfulgensäure zu Diphenylenketon und Oxalsäure; Aceton wurde nicht beobachtet, da es wahrscheinlich gleich nach seiner Bildung weiter oxydiert worden war. Die Reduktion des Fulgides in Eisessiglösung mit Zinkstaub führt nicht zu einem Tetrahydrofulgide, sondern nur zu einem Dihydrofulgide



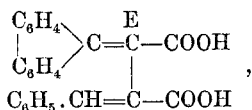
Welche der beiden Formeln die zutreffende ist, kann mit Bestimmtheit nicht gesagt werden. Für die Formel C spricht die Tatsache, daß das Dihydrofulgid bei der oxydativen Spaltung, geradeso wie das nicht hydrierte Fulgid, Diphenylenketon liefert. Für die Formel D spricht die wiederholt beobachtete Erscheinung,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3679 (1905).

²⁾ Vgl. hierzu den letzten Abschnitt über Diphenylenfulgide in der I. Abhandlung.

daß immer nur diejenigen Fulgide¹⁾, welche eine Isopropylengruppe enthalten, zu Dihydroderivaten reduziert werden, während sonst die anderen Fulgide unter gleichen Bedingungen Tetrahydrofulgide liefern. Und da hiernach also das Radikal $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}-$ entweder gar nicht oder doch nur sehr wenig für die Wasserstoffaufnahme geeignet zu sein scheint, so möchten wir doch trotz des Oxydationsbefundes der Formel D den Vorzug geben.

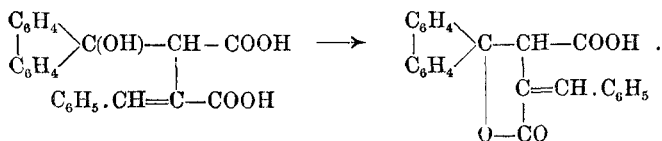
α -Phenyl- δ -diphenylenfulgensäure,



entsteht unter denselben Bedingungen, wie die vorige, aus Diphenylenketon und Phenylitaconsäureester. Diese Dicarbonsäure ist orange. Sie wird durch Permanganat glatt zu Diphenylenketon und Benzaldehyd bzw. Benzoesäure oxydiert und läßt sich leicht durch Acetylchlorid zu ihrem dunkelroten Fulgide anhydrisieren. Ein Vergleich mit den analogen Verbindungen der Triphenylfulgensäurereihe (F) zeigt ihre große Farbverschiedenheit.

	α	α	δ	δ	Fulgensäure	Fulgid
E.	C_6H_5	H	$[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4]$		orange	dunkelrot
F.	C_6H_5	H	C_6H_5	C_6H_5	schwefelgelb	orangerot

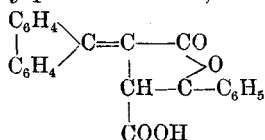
Außer dieser Fulgensäure tritt bei dieser Reaktion eine zweite, ihr isomere, einbasische Lactonsäure auf, deren Bildung am einfachsten durch aldolartige Verkettung des Diphenylenketons mit Phenylitaconsäureester und durch darauffolgende Lactonisierung erläutert werden könnte.



¹⁾ Vgl. hierzu Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3897 (1905) und die analogen Befunde bei der α -Piperonyl- δ , δ -dimethylfulgensäure in der III. Abhandlung über Monoarylfulgensäuren.

Die Säure wäre demnach als α -Benzal- γ -diphenylen-paraconsäure anzusprechen.

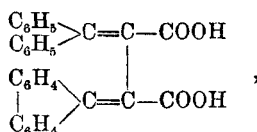
Diese Auffassung ist aber nicht ohne weiteres zu akzeptieren, weil das Verhalten der Säure mehr einer α -Fluorylen- γ -phenylparaconsäure¹⁾



entspricht. Die Säure liefert nämlich bei der Oxydation mit kalter Permanganatlösung weder Benzaldehyd noch Benzoessäure, sondern spaltet glatt den Fluorenrest in Form von Fluorenon ab. Man muß daher annehmen, daß gerade dieser Rest mit einer Doppelbindung an den übrigen Teil des Moleküles gekettet sei.

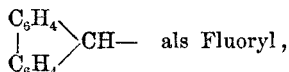
Die beiden üblichen Methoden der Konstitutionsbestimmung führen also in diesem Falle zu verschiedenen Schlüssen; diejenige des Aufbaues zur ersten, die des Abbaues der Verbindung zur zweiten Formel. Wir möchten uns für die zweite entscheiden und müssen dann wohl annehmen, daß die Paraconsäure gleich nach ihrer Entstehung eine spontane intramolekulare Umlagerung erleidet.

α -Diphenylen- δ,δ -diphenylfulgensäure,

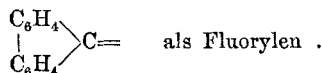


wird aus Diphenylenketon und Diphenylitaconsäureester gewonnen, jedoch nur dann in befriedigender Ausbeute,

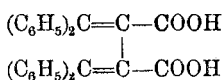
¹⁾ Anmerkung. Ich bezeichne das einwertige Radikal



das zweiwertige



wenn diese beiden Ingredienzien im geschmolzenen Zustande auf erhitztes festes Natriumäthylat einwirken. Bringt man die drei Stoffe in kalter alkoholischer Lösung oder in Gegenwart kalten Äthers zusammen, so bleibt der größte Teil des Ketons unverändert, während der Ester zur Estersäure oder zur Dicarbonsäure verseift wird. Die Einführung des Fluorenonrestes in den Diphenylitaconsäureester vollzieht sich also schwieriger als in den Monophenylitaconsäureester. Wir haben ähnliches bei der Synthese der Tetraphenylfulgensäure¹⁾

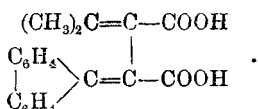


aus Benzophenon und Diphenylitaconsäureester beobachtet.

Die α -Diphenylen- δ,δ -diphenylfulgensäure wurde sonst nicht weiter untersucht; sie diente uns lediglich zur Bereitung ihres bordeauxroten Fulgides.

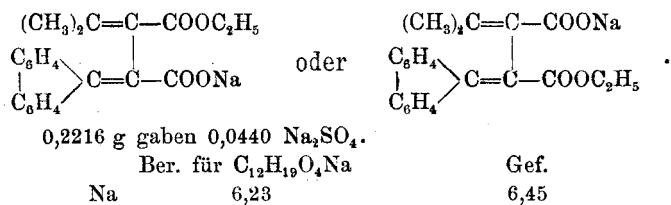
Experimentelles.

α -Diphenylen- δ,δ -dimethylfulgensäure,



Darstellung: Alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) wird unter Eis-Kochsalzkühlung mit einer ätherischen Lösung von Diphenylenketon (1 Mol.) und Dimethylitaconsäureester (1 Mol.) überschichtet. Das sich dunkelviolett färbende Gemisch bleibt mehrere Tage bei tiefer und darauf einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen. Auf Zusatz weniger Tropfen Wasser scheidet sich ein anfangs violettes, später hellgelb werdendes Salz ab, das aus 80 prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird. Es ist das Natriumsalz der einbasischen Fulgenestersäure.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3681 (1905).



Wird die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Barythydrat gekocht, so scheidet sich ein Bariumsalz aus, das nach der Extraktion mit heißem Alkohol bei der Zersetzung die zweibasische Fulgensäure liefert. Die Säure wird zur Entfernung verschiedener harziger Nebenprodukte mehrmals aus 60prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Goldgelbe Blättchen (aus wäßrigem Aceton). Schmelzp. 208° .

0,1691 g gaben 0,4658 CO_2 und 0,0740 H_2O .		
Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$		
C	75,00	Gef. 75,12
H	5,00	Gef. 4,90

Die Säure wird in sodaalkalischer Lösung leicht zu Diphenylenketon oxydiert, das durch Geruch, Farbe und Schmelzpunkt identifiziert wurde; außerdem war Oxalsäure gebildet.

α -Diphenylen- δ , δ -dimethylfulgid.

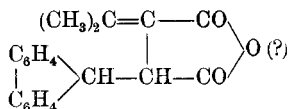
Darstellung durch halbstündiges Kochen der Fulgensäure mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid. Das beim Eindunsten des Reaktionsgemisches hinterbleibende Fulgid wird aus Essigester umkrystallisiert. Orange Nadelchen. Schmelzp. 180° .

0,2201 g gaben 0,6398 CO_2 und 0,0931 H_2O .		
Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$		
C	79,47	Gef. 79,28
H	4,64	Gef. 4,73

Das Fulgid ist in Petroläther schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich. Es färbt sich mit alkoholischem Kali vorübergehend braun, violett und blau, später gelb. Außer diesem orange Fulgide wurden bei der Anhydrierung der Fulgensäure noch einige anders-

farbige Fulgide aufgefunden, über deren Beziehung zu dem beschriebenen später berichtet werden soll.

Reduktion des Fulgides. — Bildung des Dihydrofulgides, α -Diphenylen- δ , δ -dimethylbuten- β , γ -dicarbonsäureanhydrid,



Man erhitzt die orange Eisessiglösung des Fulgides mit Zinkstaub auf dem Sandbade bis zur Entfärbung und engt die filtrierte Lösung im Vakuum ein. Hierbei scheidet sich das Dihydrofulgid in farblosen Stäbchen ab, die bei 218° schmelzen.

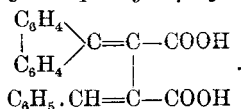
I. 0,2021 g gaben 0,5840 CO_2 und 0,0961 H_2O .

II. 0,1186 g „ 0,3433 CO_2 „ 0,0557 H_2O .

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$	I	II
C	78,92	78,81	78,94
H	5,30	5,32	5,25

Eine sodaalkalische Lösung des Fulgides liefert bei der Oxydation mit Permanganat geringe Mengen Diphenylenketon.

α -Phenyl- δ -diphenylenfulgensäure,



Darstellung. Aus Diphenylenketon und Phenylitaconsäureester. Eine ätherische Lösung äquimolarer Mengen dieser beiden Ingredienzien wird unter Eiskühlung auf staubförmiges, unter Äther suspendiertes Natriumäthylat (entsprechend 2 At. Natrium) gegossen. Sofort nimmt das Gemisch eine grüne, später eine rote Farbe an. Das Äthylat verschwindet in einer halben Stunde. Im Verlauf einiger Tage fällt ein gelbes Salz zu Boden. Dieses und das in Äther gelöste Salz wird in Wasser aufgenommen und nach Entfernung des Äthers mit Schwefelsäure zersetzt. Hierbei erhält man ein gelb-

liches zähes Säuregemisch, das durch siedendes Wasser und Benzol in seine Bestandteile zerlegt wird. Das Wasser extrahiert die durch bloße Verseifung entstandene Phenylitaconsäure, Benzol löst die Lactonsäure; rückständig bleibt die Fulgensäure.

Die α -Phenyl- δ -diphenylenfulgensäure ist orange und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig bei 206—208° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

I. 0,1543 g gaben 0,4411 CO₂ und 0,0642 H₂O.

II. 0,1350 g „ 0,3870 CO₂ „ 0,0573 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₄ H ₁₆ O ₄	I	II
C	78,26	77,96	78,18
H	4,35	4,66	4,76

0,1514 g Säure brauchten zur Neutralisation 0,0334 NaOH.

Ber. für die Dicarbonsäure 0,0329 g.

Die Säure löst sich in den gebräuchlichen organischen Flüssigkeiten, ausgenommen Benzol und Petroläther. In konz. Schwefelsäure löslich mit hellroter Farbe, die sich bei längerem Stehen nicht merklich verändert.

α -Phenyl- δ -diphenylenfulgid.

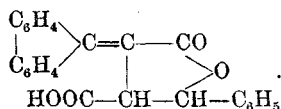
Bildung bei längerem Kochen der Fulgensäure mit Acetylchlorid. Dunkelrote Nadeln (aus Petroläther). Schmelzp. 182—183°.

0,1916 g gaben 0,5785 CO₂ und 0,0710 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	82,30	82,34
H	4,00	4,15

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

α -Fluorylen- γ -phenylparaconsäure,



Aus den Benzolextrakten der obengenannten Fulgensäure fällt die rohe Paraconsäure allmählich in gelblich-

grünen würfelähnlichen Formen aus. Sie wurde zuerst aus verdünntem Eisessig und dann zur vollständigen Trennung von der isomeren Fulgensäure aus Acetylchlorid umkrystallisiert. Schmelzp. 193°.

I. 0,1467 g gaben 0,4172 CO₂ und 0,0657 H₂O.

II. 0,1488 g „ 0,4250 CO₂ „ 0,0650 H₂O.

	Ber. für	Gef.	
	C ₂₄ H ₁₆ O ₄	I	II
C	78,25	77,56	77,90
H	4,35	5,02	4,89

Titration.

I. 0,1252 g Säure brauchten zur Neutralisation 0,0146 NaOH.

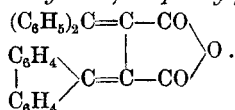
Ber. für die Monocarbonsäure C₂₃H₁₅O₂(COOH) 0,0136 NaOH.

II. Die gleiche Gewichtsmenge Säure wurde mit überschüssiger $\frac{n}{10}$ -Alkalilauge (insgesamt 0,0408 g = 3 Mol. NaOH) versetzt, gekocht, wieder auf 0° abgekühlt und dann mit $\frac{n}{10}$ -Salzsäure zurücktitriert. Hierbei wurden gebraucht 0,0240 HCl.

Aus beiden Versuchen folgt, daß die Lactonmonocarbonsäure schon bei Zusatz des Normalalkalis unter partieller Ringspaltung in die zugehörige Oxydicarbonsäure übergeht und daß umgekehrt bei Zusatz der Normalsäure zu einer alkalischen Lösung der Oxydicarbonsäure unter teilweisem Ringschluß die Paraconsäure zurückgebildet wird.

Die Paraconsäure ist in fast allen Lösungsmitteln löslich. Mit konz. Schwefelsäure färbt sie sich rot. Sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung Diphenylenketon, welches durch seinen Geruch und durch Bestimmung seines Schmelzpunktes nachgewiesen wurde. Benzaldehyd konnte nicht aufgefunden werden. Auch Benzoesäure war nicht vorhanden; das Wasserdampfdestillat der angesäuerten Oxydationsflüssigkeit reagierte neutral.

α-Diphenylen-δ,δ-diphenylfulgid, .



Darstellung der Fulgensäure. Man gießt die Schmelze von 2,6 g Diphenylenketon und 5 g Diphenylitaconsäureester zu 2 g, auf 100° vorgewärmtes, staubförmiges

Natriumäthylat, schüttelt das Ganze auf dem Wasserbade bis zur völligen Erstarrung und nimmt die feste Reaktionsmasse in Äther und Wasser auf. Der Äther enthält das unveränderte Keton, das Wasser das fulgensäure Natrium. Die hieraus abgeschiedene gelbe Diphenylendiphenylfulgensäure wird aus Benzol umkrystallisiert und schmilzt bei etwa 201° . Sie wird durch Kochen mit der 50fachen Menge Acetylchlorid anhydriert zu ihrem Fulgide, das sich in bordeauxroten Flocken ausscheidet und nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 269° schmilzt.

I. 0,1532 g gaben 0,4702 CO_2 und 0,0567 H_2O .

II. 0,1121 g „ 0,3446 CO_2 „ 0,0409 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gef.	
		I	II
C	84,50	83,70	83,82
H	4,22	4,15	4,09

(Geschlossen den 23. März 1911.)