

Durch Kochen mit Zinnchlorür wurde das Dinitrostilbendicarbonanhydrid reducirt. Es bildete sich ein ziemlich schwer lösliches Zinn-doppelsalz, welches, auf die gewöhnliche Methode mit Schwefelwasserstoff, dann mit essigsauerm Ammoniak behandelt, eine Amidosäure lieferte. Dieselbe ist in allen von mir angewandten Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von Alkalien sowohl wie von starken Säuren leicht unter Bildung von Salzen gelöst. Aus alkalischen Lösungen wird sie durch Essigsäure als ein äusserst feines, gelbes Pulver abgeschieden, bei längerem Stehen scheiden sich noch in geringer Menge kleine Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als achteckige Tafeln erscheinen.

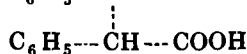
Bei der Analyse lieferte die Säure keine scharfen Zahlen, wohl weil sie noch nicht ganz rein war. Dieselben zeigten aber, dass jedenfalls kein Anhydrid, sondern eine Säure vorlag, und zwar wahrscheinlich eine Diamidodibenzylidicarbonsäure. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 280° .

Leiden, Universitätslaboratorium.

335. C. L. Reimer: Ueber zwei isomere Dibenzylidicarbonsäuren.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Vor längerer Zeit hat Hr. Prof. Franchimont¹⁾ eine Säure beschrieben, welche durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther entsteht und der er die Formel



zuschrieb. Er hat dieselbe deshalb als Dibenzylidicarbonsäure oder Diphenylbernsteinsäure bezeichnet. Andererseits habe ich²⁾ durch Verseifung von Dicyanstilben einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ erhalten, welcher als inneres Anhydrid einer Stilbendicarbon-

säure, d. h. als

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CO} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{---C---CO} \end{array} \text{O},$$

aufzufassen ist. Die

Theorie machte es also sehr wahrscheinlich, dass das Stilbendicarbonsäureanhydrid durch nascirenden Wasserstoff in die Franchimont'sche Säure übergeführt werden würde. Der Versuch zeigte, dass in der That diese Säure gebildet wird, daneben aber, meist in überwiegender Menge, eine zweite Säure entsteht, welche mit jener isomer ist.

Die Reduktion des Stilbendicarbonsäureanhydrids wurde durch Erwärmen der stark verdünnten alkalischen Lösung mit Natriumamalgam

¹⁾ Diese Berichte V, 1048; Bull. d. l. soc. chim. 1873, S. 105.

²⁾ Diese Berichte XIII, 742.

bewirkt. In saurer, alkoholischer Lösung fand keine merkliche Einwirkung statt. Zur vollständigen Reduktion von 10 g Stilbendicarbonsäureanhydrid sind etwa 400 g 3procentigen Natriumamalgams erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wird die Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorbaryum versetzt. Hierbei scheidet sich das Baryumsalz der einen Säure grösstentheils aus, während das der anderen vollständig gelöst bleibt. Aus den Baryumsalzen werden die Säuren durch Salzsäure abgeschieden.

α -Dibenzylldicarbonsäure.

Die aus dem schwerlöslichen Baryumsalz erhaltene Säure löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol. Sie krystallisirt aus Wasser bei langsamer Ausscheidung in harten, dicken Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten; aus verdünnter Essigsäure erhält man sie in feinen, langen Nadeln, aus Benzol in grossen, rautenförmigen Tafeln, ebenso aus Aether. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183° , wird dann sogleich wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 222° . Hierbei geht sie in ihr Anhydrid, $C_{16}H_{12}O_3$, über, eine amorphe, gelbliche, tief grün fluorescirende Masse, welche sich mit Wasser langsam wieder zu der Säure verbindet. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich das Anhydrid unzersetzt sublimiren. In kaltem Chloroform löst es sich leicht und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück.

Die Salze der Säure sind meist schwerlöslich, selbst das Kalium- und Ammoniumsalz lösen sich nicht leicht in kaltem Wasser. Das Calcium-, Baryum- und Zinksalz werden aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch die entsprechenden Metallsalze als weisse, krystallinische Niederschläge gefällt, welche in Wasser nur wenig löslich sind, von kochender, verdünnter Essigsäure aber ziemlich leicht gelöst werden. Beim Erkalten scheiden sie sich, falls nicht zu viel Essigsäure zugegen ist, unverändert aus. Das Blei-, Silber- und Kupfersalz sind nahezu unlöslich.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Säure stimmen vollständig mit denen von Franchimont's Dibenzylldicarbonsäure überein, so dass über die Identität beider Säuren kein Zweifel bestehen kann.

β -Dibenzylldicarbonsäure.

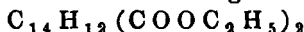
Versetzt man die von dem schwerlöslichen Baryumsalz abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure, so fällt ein gelatinöser, weisser Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man daraus kleine Nadeln, welche bei 229° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in

Alkohol. Die Analyse zeigte, dass diese Säure ebenfalls die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ besitzt.

Von den Salzen der Säure sind das Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalz leicht löslich, das Silber- und Kupfersalz sehr schwer löslich.

Aether der Dibenzylidicarbonsäuren.

Beide Säuren werden durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure leicht ätherificirt, und zwar entstehen hierbei ihre neutralen Aether, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht:

α -Dibenzylidicarbonsäureäthyläther. Silberglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzpunkt $84-85^\circ$.

β -Dibenzylidicarbonsäureäthyläther. Kleine, glanzlose Nadeln, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 136° .

Beide Aether lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Ein saurer Aether der α -Dibenzylidicarbonsäure ist bereits von Franchimont durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten worden.

Aus β -Dibenzylidicarbonsäure konnte ich nach derselben Methode keinen Aether erhalten. Als die Lösung dann auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde, resultirte ein Gemenge von neutralem Aether und freier Säure.

Nitroderivate der Dibenzylidicarbonsäuren.

α -Dibenzylidicarbonsäure löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure leicht auf. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser entsteht eine milchige Trübung, später setzt sich eine dickflüssige, harzige Masse ab, welche beim Trocknen fest und spröde wird. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten wieder als Oel aus. Leicht löst sie sich in Alkohol und Essigsäure. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{16}H_{12}O_4(NO_2)_2$. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hält sie noch 1 Molekül Wasser zurück. Die wasserhaltige Säure schmilzt über 100° allmählich, wird bei 150° wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 226° .

β -Dibenzylidicarbonsäure wird von kalter, rauchender Salpetersäure ebenfalls leicht nitriert, löst sich aber nur zum kleinen Theil darin auf. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 242° . Die Analyse führte ebenfalls zu der Formel $C_{16}H_{12}O_4(NO_2)_2$.

Ueberführung der Dibenzyl dicarbonsäuren in einander.

Die beiden, in ihren Eigenschaften, wie man sieht, total verschiedenen Dibenzyl dicarbonsäuren gehen unter gewissen Bedingungen leicht in einander über. Erhitzt man α -Dibenzyl dicarbonsäure einige Stunden mit Salzsäure auf 200° , so verwandelt sie sich vollständig in β -Dibenzyl dicarbonsäure. Erhitzt man andererseits die letztere mit überschüssigem Barytwasser auf 200° , so geht sie in die α -Säure über, deren Barymsalz sich grösstentheils krystallinisch ausscheidet. Ferner liefert die β -Säure, wenn sie bis zum Schmelzen erhitzt wird, ein Produkt, welches in seinen Eigenschaften vollkommen dem Anhydrid der α -Säure gleicht und beim Kochen mit Wasser diese Säure, oft in vollkommenen Reinheit, liefert.

Verhalten der Säuren beim Erhitzen mit Kalk und gegen Oxydationsmittel.

Durch Destillation von α -Dibenzyl dicarbonsäure mit Kalk hat Franchimont Dibenzyl und Stilben erhalten.

Aus β -Dibenzyl dicarbonsäure erhielt ich bei derselben Operation ebenfalls ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, aus welchem durch Krystallisation aus Alkohol leicht reines Stilben (Schmelzpunkt 124°) erhalten werden konnte. Das Dibenzyl gab sich in dem Destillat schon durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen; es konnte aber nur in geringer Menge isolirt werden, und zwar erst nachdem das beigemengte Stilben durch Brom ausgefällt war. Sein Schmelzpunkt lag bei 52° . Endlich war noch ein leichtflüchtiger Kohlenwasserstoff von benzolartigem Geruch zugegen, der höchstwahrscheinlich Toluol war. Zu einer genauen Siedepunktsbestimmung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Es liefern also beide Säuren dieselben Kohlenwasserstoffe, nämlich Dibenzyl und dessen Zersetzungsprodukte.

Beide Säuren sind sehr schwer oxydirbar: Chromsäuremischung und Kaliumpermanganatlösung greifen sie auch bei längerem Kochen kaum an. Beim Erhitzen der alkalischen Lösungen mit Permanganat auf 200° findet allerdings Reduktion des letzteren statt, indess bleibt immer noch ein grosser Theil der Säuren unangegriffen. Am besten gelingt die Oxydation durch Chromsäure in Eisessig. In dieser Beziehung gleichen die Säuren also vollkommen dem Dibenzyl, welches nach der Angabe von Leppert¹⁾ ebenfalls nur durch Chromsäure in Eisessig oxydirbar ist. Aus β -Dibenzyl dicarbonsäure habe ich bei der Oxydation nur Benzoëssäure erhalten können; die α -Säure lieferte ebenfalls Benzoëssäure, daneben aber eine in Wasser unlösliche, in

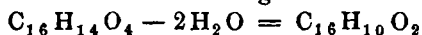
¹⁾ Diese Berichte IX, 14.

Alkohol lösliche Säure, welche in langen Nadeln krystallisirt und schon unter Wasser schmilzt. Eine genauere Untersuchung dieser Säure war wegen Mangel an Material leider noch nicht möglich.

Ein analoges Verhalten zeigen die Dinitrodibenzyl dicarbonsäuren gegen Chromsäure in Eisessig. Die β -Säure gab anscheinend nur Paranitrobenzoëssäure neben unveränderter Substanz, die α -Säure lieferte Paranitrobenzoëssäure und eine zweite, in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwerlösliche Säure.

Verhalten der Dibenzyl dicarbonsäuren gegen Schwefelsäure.

Erhitzt man β -Dibenzyl dicarbonsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich bei 130—140° ohne Gasentwicklung auf. Giesst man die Lösung in Wasser, so fällt ein schmutzig weisser, flockiger Niederschlag, der aus Alkohol in farblosen, glänzenden, zugespitzten Prismen krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 202° und zersetzen sich bei höherem Erhitzen unter reichlicher Kohleabscheidung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{16}H_{10}O_2$; die Entstehung dieses Körpers kann also durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Ich will diesen Körper Dibenzyl dicarbonid nennen. Derselbe ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Von Ammoniak und verdünnten Alkalien wird er nicht angegriffen; beim Kochen mit concentrirter Kalilauge verwandelt er sich in ein weisses Pulver, das sehr schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist. Ich habe dasselbe noch nicht näher untersucht.

α -Dibenzyl dicarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei vorsichtigem Erhitzen unverändert auf, bei höherer Temperatur liefert sie ebenfalls Dibenzyl dicarbonid.

Verseifung von Dicyandibenzyl.

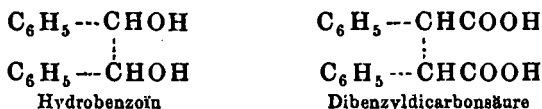
In der vorübergehenden Mittheilung habe ich ein Reduktionsprodukt des Dicyanstilbens beschrieben, welches die Zusammensetzung des Dicyandibenzyls besitzt. Um zu erfahren, ob dieser Körper wirklich Dicyandibenzyl sei, habe ich eine Säure daraus darzustellen versucht. Beim Kochen mit alkoholischem Kali lieferte der Körper neben barzigen Produkten nur geringe Mengen einer in Wasser löslichen Säure, welche nicht rein erhalten werden konnte. Besser gelang die Verseifung durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Hierbei erhielt ich eine Säure, welche alle Eigenschaften der β -Dibenzyl dicarbonsäure besass.

Man darf hieraus natürlich nicht ohne weiteres schliessen, dass β -Dibenzyl dicarbonsäure die dem Dicyandibenzyl correspondirende

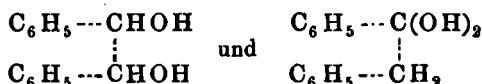
Säure ist, da ja α -Dibenzyl dicarbonsäure durch Salzsäure bei 200° in die isomere β -Säure übergeführt wird.

Constitution der Dibenzyl dicarbonsäuren.

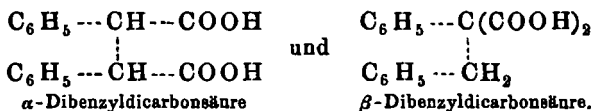
Die durch die Theorie nicht vorauszusehende Entstehung zweier isomerer Säuren bei der Reduktion der Stilbendicarbonsäure erinnert sehr an die gleichzeitige Entstehung zweier Hydrobenzoïne aus Benzaldehyd, Stilbenbromid u. s. w., welche durch die schönen Versuche von Zincke¹⁾ und seinen Mitarbeitern dargethan ist. Die nahen Beziehungen zwischen Hydrobenzoïn und Dibenzyl dicarbonsäure sind aus den Formeln:



ersichtlich. Zincke hält es für wahrscheinlich, dass die beiden Hydrobenzoïne physikalisch isomer seien, lässt aber auch die Formeln



als möglich zu. Bei den Dibenzyl dicarbonsäuren hat die Annahme einer physikalischen Isomerie sehr wenig Wahrscheinlichkeit, da dieselben nicht nur ganz verschiedene Salze, Aether und Nitroderivate liefern, sondern auch bei der Oxydation und beim Erhitzen mit Schwefelsäure ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Die relativ grösste Uebereinstimmung mit den Thatsachen bieten einstweilen die Formeln:



Dieselben erklären, dass beide Säuren beim Erhitzen mit Kalk Dibenzyl und bei der Oxydation Benzoësäure liefern, vielleicht auch die Bildung identischer Produkte beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Dass die erste der obigen Formeln der α -Säure zukommt, halte ich deswegen für wahrscheinlich, weil erstens durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther nur α -Säure erhalten worden ist, und zweitens diese Säure, insofern sie ein Anhydrid bildet, eine grössere Aehnlichkeit mit der Stilbendicarbonsäure zeigt, als die β -Säure. Hiernach wäre die α -Säure als Diphenylbernsteinsäure, die β -Säure als Diphenylisobernsteinsäure aufzufassen. Indess bedarf diese Annahme noch einer direkteren, experimentellen Bestätigung.

¹⁾ Diese Berichte IV, 841; VII, 1709; VIII, 798; X, 999; XI, 72.

Die Kenntniss der Constitution der Dibenzyldicarbonsäuren scheint mir namentlich deshalb von Interesse, weil dieselben in ihrem Verhältniss zu einander eine unverkennbare Analogie mit der Maleinsäure und Fumarsäure zeigen. Maleinsäure geht bekanntlich beim Erhitzen mit Salzsäure in Fumarsäure über, ebenso α -Dibenzyldicarbonsäure in β -Säure. Fumarsäure zerfällt beim Erhitzen in Maleinsäureanhydrid und Wasser, ebenso β -Dibenzyldicarbonsäure in das Anhydrid der α -Säure und Wasser. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Isomerie in beiden Fällen auf einem analogen Unterschied in der Constitution beruht.

In neuerer Zeit hat Fittig die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure durch die Annahme zweierwerthiger Kohlenstoffatome zu erklären versucht. Nach dieser Theorie sollte man erwarten, dass die Stilbendicarbonsäure, welche als Diphenylmaleinsäure (oder auch Fumarsäure) aufzufassen ist, gleichfalls unter gewissen Bedingungen in eine isomere Säure übergeführt werden könne. Dies ist mir aber nie gelungen trotz zahlreicher Versuche, in welchen Stilbendicarbonsäureanhydrid resp. Stilbendicarbonsäureäthyläther mit Salzsäure, Bromwasserstoff, Brom, Jod, Barytwasser auf 200° und darüber erhitzt wurde. Da hingegen die beiden Dibenzyldicarbonsäuren so leicht in einander übergehen, so sprechen meine Versuche offenbar nicht zu Gunsten der Fittig'schen Theorie; sie machen es vielmehr wahrscheinlich, dass molekulare Umlagerungen bei den Derivaten der Fumar- und Maleinsäure in grösserer Anzahl vorkommen, als bisher angenommen wurde. Wenn durch Reduktion von Stilbendicarbonsäureanhydrid zwei isomere Säuren entstehen, was nur durch Umlagerung erklärbar ist, so darf man auch bei der Ueberführung von Fumarsäure in Bernsteinsäure eine Umlagerung voraussetzen. Wenn ferner die Diphenylbernsteinsäure durch Salzsäure in eine isomere Säure übergeht, so ist es denkbar, dass auch die Dibrombernsteinsäure durch den bei ihrer Bildung aus Bernsteinsäure freiwerdenden Bromwasserstoff eine Umlagerung erfährt, dass die sogenannte, gewöhnliche Dibrombernsteinsäure in Wahrheit Dibromisobernsteinsäure ist. Auf eine weitere Discussion dieser Frage verzichte ich hier; die Entscheidung kann nur das Experiment bringen. Vor Allem scheint es mir geboten, die Bromderivate der Isobernsteinsäure einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Leiden, Universitätslaboratorium.