

Zersetzung ein anderes Element, Radium, hervorbringt, welches ein etwas kleineres Atomgewicht hat und sehr definirte und entschieden verschiedene chemische Eigenschaften besitzt. Solch eine Transformation, wenn wirklich vorhanden, würde ein typisches Beispiel der Theorie der genetischen Beziehung der Elemente zueinander von Thomson<sup>1)</sup> erbringen.

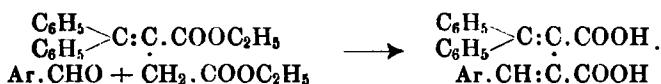
University of Chicago, Mai 1904.

**897. Hans Stobbe: Einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren.  
(5. Abhandlung über Butadiënverbindungen<sup>2).</sup>)**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Ein grosser Theil dieser Säuren wurde durch Condensation des Diphenylitaconsäureesters mit den verschiedensten armbatischen Aldehyden gewonnen:



Da die Ausführung und der Verlauf dieser Synthesen in den meisten Fällen ähnlich waren, stelle ich, um Wiederholungen zu vermeiden, die allgemeine Darstellungsvorschrift und die übliche Aufarbeitung des Reactionsgemisches der speciellen Beschreibung der einzelnen Säuren voran.

Man giebt ein Gemisch des festen Esters (1 Mol.) und des Aldehydes (1 Mol.), erforderlichen Falles mit wenig Alkohol verdünnt, zu einer im Eiskochsalzgemisch gekühlten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) und lässt die sich meist intensiv färbende Reactionssäflüssigkeit zunächst bei niederer Temperatur stehen. In der Regel bleibt sie einige Stunden klar, trübt sich aber dann durch ein allmählich zu Boden sinkendes Natriumsalz. Von diesem Zeitpunkte an ist eine weitere Kühlung unnöthig; man thut vielmehr gut, die Masse einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur zu belassen, dann bis zum Sieden zu erhitzen, um die vollständige Abscheidung des Salzes zu beschleunigen. Das Salz lässt sich meist gut filtriren und aus Alko-

<sup>1)</sup> On the structure of the Atom, Phil. Mag. [6] 7, 237 [1904]; siehe auch Lengfeld, Journ. phys. Chem. 5, 639 [1901].

<sup>2)</sup> Die früheren Abhandlungen, diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240 u. 2465 [1904].

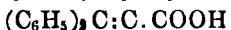
hol oder Wasser oder einem Gemisch von beiden umkristallisieren. Die Ausbeute erreicht in den meisten Fällen nahezu die theoretische.

Durch Zersetzung des Salzes gewinnt man in den meisten Fällen eine einzige Säure, selten zwei Isomere.

Die Triarylbutadiendicarbonsäuren sind gelb bis orange gefärbt; ihre Anhydride roth in den verschiedensten Nuancen.

*$\alpha, \delta, \delta$ -Triphenylbutadiendicarbonsäure.*

( $\alpha$ -Benzyliden- $\gamma$ -diphenylitaconsäure),



[Unter Mitwirkung von Paul Kohlmann und Phokion Naoúm.]

Die Säure entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei der Condensation von Benzaldehyd mit  $\gamma$ -Diphenylitaconsäureester<sup>1)</sup>) nach dem allgemeinen Verfahren.

Das Reaktionsgemisch aus 10 g Diphenylitaconsäureester, 3.2 g Benzaldehyd, 1.4 g Natrium in 80 g absolutem Alkohol bleibt nach dreistündiger Kühlung klar. Bei darauf folgendem, ebenfalls dreistündigem Kochen: Abscheidung eines farblosen Natriumsalzes, das aus 90-prozentigem Alkohol umkristallisiert wird.

Die aus der kalten, wässrigen Lösung des Salzes in käsigter Form abgeschiedene Säure ist weiß. Sie enthält Krystallwasser, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller natürlich beim Erwärmen unter allmählicher Gelbfärbung des Präparates entweicht.

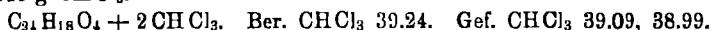
0.2740 g Sbst., 12 Stunden an freier Luft bis zur eben auftretenden Gelbfärbung getrocknet, verloren bei 100° 0.0490 g. — 0.3002 g Sbst. desgl. 0.0536 g.



Auch aus Chloroform scheidet sich die Säure in farblosen, krystallchloroformhaltigen, schiefen, sechsseitigen Prismen aus, die jedoch weit schneller verwittern als die wasserhaltigen. Schon nach etwa 5 Minuten langem Liegen an freier Luft bekommen die Krystalle einen gelblichen Schein.

Nach Entfernung der Mutterlauge wurden sie schnell (einige Minuten) getrocknet, in verschlossenen Gefäßen gewogen und auf 80° erwärmt.

1.3146 g Sbst. verloren 0.5139 g CHCl<sub>3</sub>. — 1.1615 g Sbst. verloren 0.4529 g CHCl<sub>3</sub>.



Die schwefelgelbe Triphenylbutadiendicarbonsäure erweicht bei 216° und schmilzt bei 218 — 219° unter Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt also etwas höher als in einer

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 308, 97 [1899]

vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> angegeben wurde. Die Resultate früherer Analysen wurden durch die folgende bestätigt.

0.1873 g Sbst.: 0.5313 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{24}H_{18}O_4$ . Ber. C 77.84, H 4.86.  
 Gef. » 77.39, » 4.95.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Petroläther und Wasser. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässrigen Lösung scheidet sie sich als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop als ein Hautwerk von kurzen, schiefwinkeligen, an den Enden zugespitzten Prismen erscheint. In kalten und siedendem Benzol ist die Säure gleich schwer löslich, man erhält beim Abdunsten ihrer gesättigten Lösung theils Krystallbüschel, bestehend aus dünnen Nadeln, theils Krystalldrusen. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist purpurroth.

Das Natriumsalz,  $C_{24}H_{16}O_4Na_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisiert aus 90-prozentigem Alkohol in weissen, mikroskopischen, schiefwinkeligen Prismen; es ist in absolutem Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Das lufttrockne Salz verliert im Exsiccator einen grossen Theil seines Krystallwassers, den Rest erst über 100°; bei 130° färbt es sich orange.

0.2495 g Sbst. verloren bei 115° 0.0577 g. — 0.2303 g desgl. 0.0500 g.  
 — 0.3771 g desgl. 0.0849 g.

$C_{24}H_{16}O_4Na_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 22.03. Gef. H<sub>2</sub>O 22.32, 21.71, 22.51.  
 0.2227 g wasserfreies Salz gaben 0.0757 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.3020 g desgl.  
 0.1025 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2782 g desgl. 0.0944 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$C_{24}H_{16}O_4Na_2$ . Ber. Na 11.11. Gef. Na 11.01, 10.99, 10.99.

Das wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch und nimmt an feuchter Luft das gesamme, bei höherer Temperatur entwichene Krystallwasser wieder auf.

0.1838 g Sbst., bei 115° getrocknet, nahm bei dreitägigem Liegen an der Luft 0.0516 g an Gewicht zu, das sind 21.92 pCt. vom Gesamtgewicht.

Das Calciumsalz,  $C_{24}H_{16}O_4Ca + 4H_2O$ . Schwer löslich in kaltem und siedendem Wasser. Verwittert im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur unter Verlust von 3 Mol. Krystallwasser.

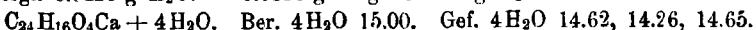
0.1822 g Sbst., lufttrocken, verloren 0.0211 g H<sub>2</sub>O. — 0.1879 g Sbst.: 0.0212 g H<sub>2</sub>O.

$C_{24}H_{16}O_4Ca + 4H_2O$ . Ber. 3H<sub>2</sub>O 11.25. Gef. 3H<sub>2</sub>O 11.58, 11.28.

Der Rest des Krystallwassers entweicht erst bei 130°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 95 [1897]. Diese Schmelzpunktsdifferenzen (früher 207°, jetzt 218°) haben mich zu einer nochmaligen Prüfung dieser Verhältnisse veranlasst, um so mehr, als die früher dargestellte Säure nach den mir vorliegenden Protokollen von wesentlich tieferer Farbennuance gewesen zu sein scheint. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die citronengelbe, niedriger schmelzende Säure eine labile Modification der Triphenylbutadiindicarbon-säure gewesen ist. Meine jetzigen Präparate sind sämmtlich schwefelgelb.

0.2729 g lufttrocknes Salz verloren bei 120° 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.2752 g desgl. 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1836 g desgl. 0.0269 g H<sub>2</sub>O.

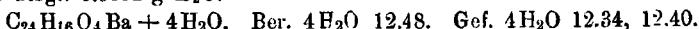


0.2269 g wasserfreies Salz gaben 0.0304 g CaO.



Das Baryumsalz, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Ba + 4H<sub>2</sub>O. Schwer löslich in Wasser. Enthält in lufttrocknem Zustande 4 Mol. Krystallwasser, verliert im Exsiccatore bei gewöhnlicher Temperatur 3 Mol. H<sub>2</sub>O, bei 100° das letzte Mol. H<sub>2</sub>O.

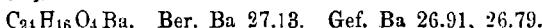
0.2722 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0.0336 g H<sub>2</sub>O. — 0.2889 g Salz desgl. 0.0352 g H<sub>2</sub>O.



0.2935 g exsiccatorgetrocknetes Salz verloren bei 130° 0.0106 g H<sub>2</sub>O. — 0.2105 g Salz desgl. 0.0075 g H<sub>2</sub>O.



0.2030 g wasserfreies Salz lieferten 0.0929 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2208 g Salz 0.1006 g BaSO<sub>4</sub>.



Das wasserfreie Salz ist sehr hygrokopisch und nimmt das vertriebene Wasser schon nach eintägigem Liegen an feuchter Luft wieder auf.

0.2386 g nahmen auf 0.0324 g H<sub>2</sub>O = 11.90 pCt. des Gesammtgewichts.

Das Piperidinsalz, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>, fällt auf Zusatz überschüssigen Piperidins zur ätherischen Lösung der Säure aus. Kleine Nadeln. Schmp. 205° (aus Aether-Alkohol).

0.3103 g Sbst.: 14.8 ccm N (16.50, 758 mm).

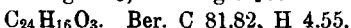


### Das Anhydrid der Triphenylbutadienkarbonsäure.

Beim Uebergießen der gepulverten gelben Säure mit der 5—10-fachen Menge kalten Acetylchlorids erhält man sofort eine feuerrothe Lösung, aus der schon im Verlaufe von einer Viertelstunde unter Chlorwasserstoffentwicklung ein rother Krystallbrei ausfällt.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Benzol (1:50 Th.) und in Aether (1:250 Th.). Krystallisiert aus Acetylchlorid in Priemen, die an den Enden zugespitzt sind. Schmilzt bei 218°, also bei derselben Temperatur wie die Säure, aber ohne Zersetzung. Seine Farbe gleicht vollkommen derjenigen des Azobenzols in fein krystallinischem Zustande.

0.1558 g Sbst.: 0.4666 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 81.68, » 4.81.

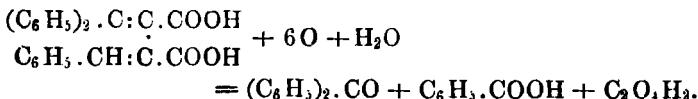
In warmer wässriger und kalter alkoholischer Natronlauge löst sich das rothe Anhydrid rasch auf; man erhält vollkommen farblose Lösungen, aus denen bei genügender Concentration das farblose Natriumsalz auskrystallisiert.

Die Oxydation der Triphenylbutadiëndicarbonsäure wurde in gleicher Weise ausgeführt wie diejenige der Dibenzalbernsteinsäure<sup>1)</sup>.

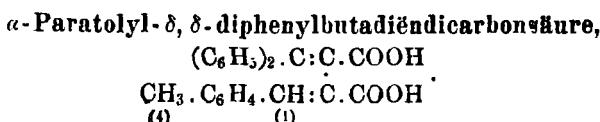
1 g Säure, überschüssiges Kaliumcarbonat, Permanganat (berechnet für Abgabe von 6 Atomen Sauerstoff) in 2-prozentiger Lösung, Eiskühlung. Gleich zu Beginn des Versuches deutlicher Benzophenongeruch. Beendigung der Reaction nach 24 Stunden.

Der Aetherextract der alkalischen Flüssigkeit und des abgeschiedenen Braunsteins enthielt 0.5 g Benzophenon (Schmp. 48°).

Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destillirt. Im Destillate war Benzoësäure (0.3 g); aus der rückständigen Kolbenflüssigkeit konnte durch erschöpfendes Extrahiren mit Aether 0.45 g Oxalsäure gewonnen werden. Die ursprüngliche Säure wurde nicht aufgefunden. Die Oxydation war also glatt verlaufen nach der Gleichung:



Ueber die Reduction der Triphenylbutadiëndicarbonsäure soll in der nächsten Abhandlung berichtet werden.



Darstellung: Aus Paratolylaldehyd und Diphenylitaconsäureester nach dem allgemeinen Verfahren. (Nach Versuchen von Kurt Kohlmann.)

10 g Diphenylitaconsäureester, 3.6 g Paratolylaldehyd, 1.5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol. Reactionsgemisch wird einen Tag gekühlt, einen weiteren Tag auf Zimmertemperatur erwärmt und dann 3–4 Stunden gekocht. Das hierbei ausgeschiedene Natriumsalz krystallisiert aus 80-prozentigem Alkohol in weissen Täfelchen. Es verliert einen Theil seines Krystallwassers im Exsiccator, den Rest bei 110°.

0.2530 g Sbst.: 0.0828 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1930 g Sbst.: 0.0639 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Na}_2$ . Ber. Na 10.75. Gef. Na 10.59, 10.56.

Die aus dem Natriumsalze abgeschiedene Tolyldiphenylbutadiënsäure krystallisiert aus 60-prozentiger Essigsäure in hellgelben, kurzen Prismen. Schmp. 231°.

0.1451 g Sbst.: 0.4134 g  $\text{CO}_2$ , 0.0701 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1480 g Sbst.: 0.4249 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2245 [1904].

$C_{25}H_{20}O_4$ . Ber. C 78.12, H 5.21.  
Gef. » 77.70, 78.30, » 5.37, 5.49.

Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther. Sie krystallisiert aus Chloroform theils in weissen Flocken, theils in gelben Täfelchen. Beide haben denselben Schmelzpunkt. Die Letzteren sind sehr unbeständig; sie werden beim Liegen an der Luft oder bei nochmäligem Umkrystallisiren aus Chloroform in die Flocken verwandelt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit anfangs oranger Farbe, die aber bald in Grün, später in Bordeauxroth umschlägt.

**Das Anhydrid der Paratolyl-diphenylbutadien-dicarbonsäure.**

Aus Säure und der 10-fachen Menge Acetylchlorid. Beim Abdunsten der Lösung über Natronkalk scheidet sich das Anhydrid in rothen Nadeln aus, deren Farbnuance nahezu gleich ist derjenigen des Triphenylbutadien-dicarbonsäure-anhydrides (s. o.). Schmp.  $194^{\circ}$  (aus Schwefelkohlenstoff). Ausbeute gleich der theoretischen.

0.1664 g Sbst.: 0.4991 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ .  
 $C_{25}H_{16}O_3$ . Ber. C 81.97, H 4.92.  
Gef. » 81.80, » 5.03.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich direct mit bordeauxrother Farbe.

**$\alpha$ -Cumyl- $\delta,\delta$ -diphenylbutadien-dicarbonsäure,**  
 $(C_6H_5)_2.C:C.COOH$   
 $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:C.COOH$

**Darstellung:** Aus Cuminol und Diphenylitaconsäureester. (Nach Versuchen von Kurt Kohlmann).

11.4 g Ester, 5 g Cuminol, 1.7 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol. Reactionsverlauf und Aufarbeitung wie bei der vorher beschriebenen Synthese.

Das Natriumsalz krystallisiert aus 80-prozentigem Alkohol in weissen Tafeln. Das exsiccator-trockne Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser.

0.2691 g Sbst. verlieren bei  $105^{\circ}$  0.0281 g  $H_2O$ . — 0.2905 g Sbst. verlieren bei  $105^{\circ}$  0.0302 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{22}O_4Na_2 + 3H_2O$ . Ber.  $3H_2O$  10.59. Gef.  $3H_2O$  10.44, 10.40.

0.2410 g Sbst. (wasserfrei): 0.0743 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2603 g Sbst. (wasserfrei): 0.0786 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{27}H_{22}O_4Na_2$ . Ber. Na 10.09. Gef. Na 9.99, 9.80.

0.2514 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0694 g  $Na_2SO_4$ . — 0.2738 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0756 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{27}H_{22}O_4Na_2 \cdot 3H_2O$ . Ber. Na 9.02. Gef. Na 8.95, 8.95.

Die  $\alpha$ -Cumyl- $\delta,\delta$ -diphenylbutadiënsäure krystallisiert aus Benzol oder besser aus 60-prozentiger Essigsäure in kurzen, dicken Prismen von schwach gelber Farbe. Sie schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Röthing bei 229°.

0.1473 g Sbst.: 0.4230 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1542 g Sbst.: 0.4417 g CO<sub>2</sub>, 0.0813 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 78.64, H 5.83.  
Gef. » 78.32, 78.12, » 6.28, 5.86.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in leicht siedendem Petroläther. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie vorübergehend gelbe, grüne, dann braune, später rothe Lösungen; nach 24 Stunden bräunlichgelb.

#### Das Anhydrid der Cumyl-diphenylbutadiëndicarbonsäure.

Durch dreistündiges Kochen von 2 g Säure mit 15 g Acetylchlorid. Krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in rothen Prismen, die bei 139—140° ohne Zersetzung schmelzen. Seine Farbnuance ist gleich derjenigen des *o*-Azotoluols, also wesentlich tiefer als die des Triphenyl- oder des Tolyldiphenyl-Butadiënsäureanhydrides.

0.1585 g Sbst.: 0.4775 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O. — 0.1659 g Sbst.: 0.4977 g CO<sub>2</sub>, 0.0831 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 82.23, H 5.58.  
Gef. » 82.16, 81.82, » 5.66, 5.57.

Das Anhydrid ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Alkohol und Aether. Liefert mit concentrirter Schwefelsäure direct eine rothe Lösung.

#### 398. Hans Stobbe und Victor von Vigier: Bildung stereoisomerer Butadienkarbonsäuren bei der Reduction von Butadienkarbonsäuren.

##### (6. Abhandlung über Butadienverbindungen)

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)  
(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

Die Reduction der Butadienkarbonsäuren ist mehrfach von uns ausgeführt worden. Wir verwandten stets Natriumamalgam und erhielten immer aus den zweifach ungesättigten Säuren unter Addition