

Die  $\alpha$ -Cumyl- $\delta,\delta$ -diphenylbutadiensäure krystallisirt aus Benzol oder besser aus 60-procentiger Essigsäure in kurzen, dicken Prismen von schwach gelber Farbe. Sie schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Röthung 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>, 0.0313 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. Krystallisirt 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. — 0.1639 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 Butandicarbonsäuren bei der Reduction von Butadiëndicarbonsäuren.

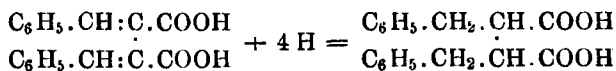
#### (6. Abhandlung über Butadiënverbindungen)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

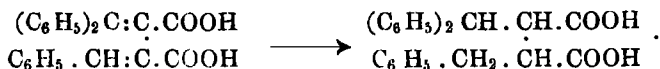
(Eingegangen am 28. Juni 1904.)

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

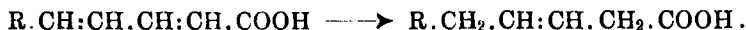
von vier Wasserstoffatomen Butandicarbonsäuren, aus der Dibenzalbernsteinsäure<sup>1)</sup> direct die Dibenzylbernsteinsäure



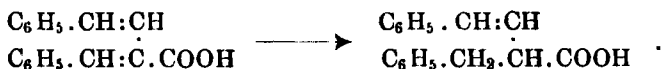
und aus Triphenylbutadiëndicarbonsäure<sup>2)</sup> direct die Triphenylbutandicarbonsäure



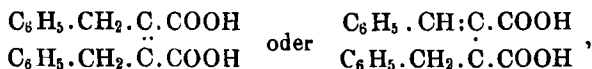
Unsere Butadiëndicarbonsäuren verhalten sich also hierin wesentlich anders, als die Butadiënmonocarbonsäuren vom Typus der Piperonylsäure oder der Dibenzalpropionsäure. Die Verbindungen der ersten Gruppe, mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -,  $\delta$ -Doppelbindung, werden reducirt zu  $\beta$ -,  $\gamma$ -, ungesättigten Säuren:



Diejenigen der zweiten Gruppe nehmen ebenfalls nur zwei Wasserstoffatome auf, die Doppelbindung an  $\beta$ -,  $\gamma$ -Stelle bleibt intact; aus Dibenzalpropionsäure<sup>3)</sup> wird  $\alpha$ -Benzyl-Isophenylcrotonsäure:



Diese Sonderstellung unserer Dicarbonsäuren und die Thatsache, dass wir unter den Reductionsproducten nie einfach ungesättigte Säuren, etwa eine Dibenzyl-Fumar- bzw. -Malëin-Säure oder etwa eine Benzalbenzylbernsteinsäure:



aufgefunden haben, findet ihre befriedigende Erklärung in Thiele's Theorie »conjugirter Doppelbindungen«<sup>4)</sup>. Unsere Säuren sind eben zweimal  $\alpha$ -,  $\beta$ - ungesättigt, sie enthalten zweimal gekreuzte Doppelbindungen bei 1, 2, 3 und 4 und bei 1', 2', 3', 4'. Die Wasserstoffaddition wird also an den Enden beider conjugirter Systeme, sowohl bei 1 und 4 als auch bei 1' und 4' mit gleicher Leichtigkeit erfolgen

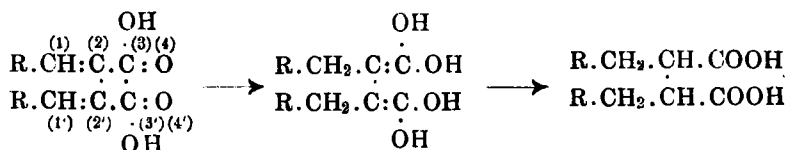
<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2240 [1904].

<sup>2)</sup> Siehe die voranstehende Abhandlung.

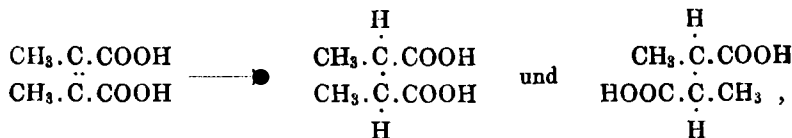
<sup>3)</sup> Thiele, Ann. d. Chem. 319, 131 [1901].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 306, 94, 101 u. 111 ff; 319, 131.

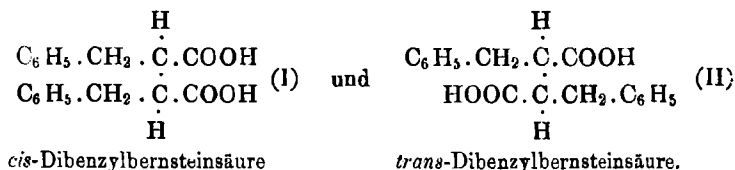
und zu einer vollkommen gesättigten Verbindung führen, im Sinne folgender Formeln:



Die Butan- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäuren gehören zu den  $\alpha, \beta$ -Dialkylbernsteinsäuren, die in Folge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in zwei optisch inactiven Formen auftreten können. Solche Stereoisomeren sind häufig dargestellt worden. Ich erinnere an die gleichzeitige Bildung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren<sup>1)</sup> bei der Reduction der Dimethylmaleinsäure (Pyrocinchonsäureanhydrid). Ebenso wie hier aus einer einfach ungesättigten Säure nebeneinander zwei stereoisomere gesättigte Säuren entstehen:



so auch bei uns. Auch wir erhielten aus ein und derselben zweifach ungesättigten Säure, z. B. aus der Dibenzalbernsteinsäure gleichzeitig zwei structuridentische Dibenzylbernsteinsäuren. Ihre Verschiedenheit wird durch folgende Formeln mit *cis*- und *trans*-Stellung der beiden Carboxyle angedeutet:



Auch bei der Reduction der Triphenylbutadiëndicarbonsäure wurden die entsprechenden Stereoisomeren aufgefunden.

Die Wege zu ihrer Configurationsbestimmung sollen in den einzelnen Abschnitten erläutert werden.

<sup>1)</sup> Robert Otto und Adelbert Rössing, diese Berichte 20, 2736 [1887]; C. A. Bischoff, C. Rach und E. Voit, Ann. d. Chem. 234, 54 [1886]; diese Berichte 23, 644 [1890].

*Reduction der Dibenzalbernsteinsäure.*

Bildung der *cis*- und der *trans*-Dibenzylbernsteinsäure.

Diese Versuche wurden auf Stobbe's Veranlassung zum ersten Male von Phokion Naoüm<sup>1)</sup> ausgeführt. Wir haben sie wiederholt und die bisher erhaltenen Resultate vervollständigt. Man giebt zu einer mit Soda neutralisirten Lösung der Dibenzalbernsteinsäure unter beständigem Rühren und unter Einleiten von Kohlendioxyd einen Ueberschuss von Natriumamalgam. Die Reaction verläuft bei Zimmertemperatur träge; man gebraucht bis zu ihrer Vollendung etwa das Dreissig- bis Vierzig-Fache der zur Anlagerung von vier Wasserstoffatomen berechneten Menge Amalgams. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine Probe der beim Ansäuern abgeschiedenen weissen Säure beim Uebergiessen mit Acetylchlorid keine Gelbfärbung zeigt. (Fehlen der Dibenzalbernsteinsäure bzw. ihres gelben Anhydrides<sup>2)</sup>).

Die aus der Reactionsflüssigkeit abgeschiedene Säure wurde zuerst aus Chloroform und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; sie schmilzt unscharf zwischen 195—207° unter lebhafter Gasentwicklung, aber ohne Gelbfärbung. Sie addirt kein Brom, entfärbt nicht Permanganatlösung, verhält sich also wie eine gesättigte Verbindung. Ihre Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen ein Mol. Wasser.

0.3267 g Subst., lufttrocken, verloren bei 90° 0.0189 g H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.70. Gef. H<sub>2</sub>O 5.78.

0.2056 g Subst.: 0.5470 g CO<sub>2</sub>, 0.1197 g H<sub>2</sub>O. — 0.1951 g Subst.: 0.5165 g CO<sub>2</sub>, 0.1127 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.03, 72.20, » 6.47, 6.41.

Diese Säure ist jedoch keine einheitliche Substanz; sie besteht vielmehr aus den beiden Stereoisomeren, aus der *cis*- und der *trans*-Dibenzylbernsteinsäure, deren Löslichkeiten in Wasser und in den von uns geprüften organischen Flüssigkeiten wenig verschieden sind. Ihre Trennung bereitet daher grosse Schwierigkeiten und scheint an Zufälligkeiten (Bildung übersättigter Lösungen, Concentration der Lösungen, relative Mengen der Bestandtheile) geknüpft zu sein. Enthält z. B. das bei der Reduction erhaltene Säuregemisch überwiegende Mengen der *cis*-Säure, so gelingt deren Isolirung durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder aus Aether. Auch das Auslesen der verschieden geformten Krystalle führt zur Scheidung der beiden Säuren. Im Uebrigen verweisen wir auf die unten angeführten

<sup>1)</sup> Diss. Leipzig 1899, S. 21.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 2244 [1904].



### Die *trans*-Dibenzylbernsteinsäure (Formel II).

Diese Säure tritt bei der Reduction der Dibenzalbernsteinsäure in geringerer Menge auf. Wir hätten sie wahrscheinlich nicht in dieser Ausführlichkeit untersuchen können, wenn sie nicht bei der Reduction einer später zu beschreibenden Iso-Dibenzalbernsteinsäure als Hauptproduct entstände. Sie wird zuerst aus Chloroform und dann aus Wasser umkrystallisirt und bildet gedrungene, scheinbar rhombische, wirklich aber monokline Säulchen mit (110) (011) (100), dazu mitunter (101); auf 100° gerade, in der Richtung von (010) mit 9—10° schief auslöschend; (011) = 82°.

Sie schmilzt fast bei derselben Temperatur, wie die *cis*-Säure, bei 204°, zersetzt sich aber erst bei 207°. Ein Gemisch beider Säuren verflüssigt sich bereits von 195° an.

0.1605 g Sbst.: 0.4266 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.49, » 5.96.

Auch ihre Löslichkeit in Wasser ist fast genau die gleiche, wie die der *cis*-Säure.

in 100 cem Wasser

20 cem wässrige Lösung enthielten bei 16° 0.0075 g Säure } 0.0375 g Säure

Zum Unterschied von der *cis*-Säure wird sie von concentrirter Schwefelsäure direct mit gelbgrüner Farbe gelöst.

Das Anhydrid der *trans*-Säure wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das der *cis*-Säure. Es scheidet sich beim Eindunsten der Acetylchloridlösung direct in fester Form aus, krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in kleinen sechsseitigen Prismen und schmilzt erst bei 155°, also 41° höher als das Anhydrid der *cis*-Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ebenso wie die *trans*-Säure mit gelbgrüner Farbe.

### Die Configurationsbestimmung der beiden stereoisomeren Dibenzylbernsteinsäuren

wurde in analoger Weise ausgeführt wie diejenige anderer Dialkylbernsteinsäuren und einiger hydrirter Phtalsäuren. Sie stützt sich auf die relative Beständigkeit gegen heisse Salzsäure. Wir erhitzen zu diesem Zwecke kleine Proben beider Säuren mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre während acht Stunden auf 180°.

a) In der Röhre mit der *cis*-Säure befand sich nach dieser Zeit eine röthliche Lösung neben einem braunen Niederschlage. Das Ganze wurde ausgeäthert und der Verdampfungsrückstand des Extractes mit Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gekocht. Die

beim Erkalten auskrystallisirte Masse löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, ein Beweis dafür, dass eine Umlagerung in die *trans*-Säure stattgefunden hatte.

b) Der Inhalt der die *trans* Säure enthaltenden Röhre bestand nach Beendigung des Erhitzens aus weissen Krystallen, die in einer farblosen Flüssigkeit schwammen. Es wurde genau wie bei Versuch a verfahren. Man erhielt farblose Krystalle, die mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbgrüne Lösung lieferten und die sich als unveränderte Säure erwiesen. In diesem Falle war also keine Umlagerung erfolgt.

Beide Säuren verhalten sich also verschieden. Die Erste ist die unbeständigere; sie hat daher auch die *cis*-Configuration erhalten.

Gegenseitige Umlagerung der beiden Dibenzylbernsteinsäureanhydride.

Zu diesem Zwecke wurden die isomeren Anhydride 6 Stunden lang auf 180° erwärmt. Die beiden Reactionsproducte waren bräunliche Massen, die aus einem Gemische von Aether und Petroläther umkrystallisirt wurden. Wir erhielten auf diese Weise zwei Präparate, in denen wir die verschiedenen, sehr charakteristischen Krystallformen beider Anhydride (sechsseitige Prismen und flache Blättchen) neben einander wahrnehmen konnten.

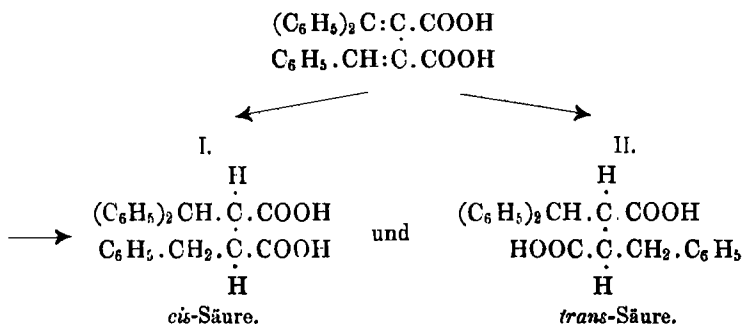
Das Product aus dem ursprünglichen *cis*-Anhydrid (Schmp. 104°) löste sich in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe und schmolz bei 128°.

Das Product aus dem *trans*-Anhydrid (Schmp. 155°) löste sich in Schwefelsäure mit gleicher Farbe, schmolz bei 140°.

In beiden Fällen war also Umlagerung erfolgt.

*Reduction der  $\alpha, \delta, \delta$ -Triphenylbutadien- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure.*

Gewinnung zweier stereoisomerer Triphenylbutandicarbonsäuren.



5 g Triphenylbutadiëndicarbonsäure werden in Wasser suspendirt und allmählich mit 1100 g 4 procentigen Natriumamalgams unter be-

ständigem Einleiten von Kohlendioxyd versetzt. Das nach Beendigung der Reaction beim Ansäuern der filtrirten alkalischen Flüssigkeit niedergeschlagene Product ist ein Gemisch der beiden stereoisomeren Triphenylbutandicarbonsäuren; es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Benzol, Aether, Chloroform und fällt aus diesen Flüssigkeiten meist in syrupöser Form aus. Erst aus einer warmen Aether-Petroläthermischung krystallisirt das Säuregemenge in wenig charakteristischen Formen, die zwischen 175—191° unter Zersetzung, aber ohne Röthung schmelzen. (Beweis für das Fehlen der ursprünglichen Säure, die beim Erhitzen ein rothes Anhydrid liefert.)

0.1223 g Sbst.: 0.3443 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O. — 0.1181 g Sbst.: 0.3316 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.00, H 5.88.  
Gef. » 76.77, 76.58, » 6.07, 6.00.

Die Zerlegung dieses Gemisches in die beiden isomeren Säuren ist wiederum nicht leicht. Sie gelang uns durch Auslesen der verschieden geformten Krystalle, die sich gesondert bei sehr langsamem Eindunsten einer Aether-Petroläthermischung abscheiden. Zuerst schwer lösliche, schön ausgebildete, durchsichtige Prismen (ca. 80 pCt. der vorhandenen Menge), später haarfeine Nadelchen (20 pCt.). Beide schmelzen unter Zersetzung, die Prismen höher als die Nadeln. Durch mehrmaliges separates Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther werden die Isomeren vollständig von einander getrennt.

Die *trans*- $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ -Triphenylbutandicarbonsäure (Formel II),  
Prismen. Schmp. 205°.

0.1610 g Sbst.: 0.4550 g CO<sub>2</sub>, 0.0874 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.00, H 5.88.  
Gef. » 77.07, » 6.10.

Die *cis*- $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ -Triphenylbutandicarbonsäure (Formel I),  
Nadelchen. Schmp. 175°.

0.1573 g Sbst.: 0.4415 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.00, H 5.88.  
Gef. » 76.54, » 5.75.

Für die

Configurationsbestimmung der beiden Säuren waren dieselben Gesichtspunkte maassgebend, wie für die beiden oben beschriebenen stereoisomeren Dibenzylbernsteinsäuren.

Die *trans*-Säure, Schmp. 205°. Dieser höher schmelzenden Säure geben wir die *trans*-Formel, weil sie die beständigeere Modification repräsentirt.

0.3 g Säure wurden mit 10 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.15) im geschlossenen Rohre 11 Stunden auf 180—200° erwärmt. Nach dieser



Zeit hatte sich der Inhalt der Röhre dunkel gefärbt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, in Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und verdampft. Der Rückstand lieferte beim Umkrystallisiren ein Product, das bei  $205^{\circ}$  schmolz. Die saure, wässrige Mutterlauge wurde ebenfalls ausgeäthert und der Extract eingedampft. Er enthielt nur minimale Mengen einer braunen, amorphen Substanz. Eine Umwandlung der höher schmelzenden *trans*-Säure in die niedriger schmelzende *cis*-Säure kann also in irgendwie nennenswerthem Betrage nicht stattgefunden haben.

Die *cis*-Säure, Schmp.  $175^{\circ}$ . Ganz anders verhält sich diese Säure. Als sie im zugeschmolzenen Robre in gleicher Weise 8 Stunden lang mit Salzsäure auf  $180^{\circ}$  erwärmt worden war, erhielten wir ein Reaktionsgemisch, das mit Aether ausgezogen wurde. Der beim Verdampfen des Extractes hinterbleibende Rückstand wird ebenfalls aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, das dabei resultirende Product von Neuem in Aether-Petroläther aufgenommen. Beim langsamen Eindunsten schieden sich die Prismen der *trans*-Säure ab, welche nicht ganz scharf zwischen  $199$ — $205^{\circ}$  schmolzen.

Die niedriger schmelzende Säure ist also zum grossen Theile in ihre höher schmelzende Isomere umgelagert worden; sie ist also die unbeständigere, daher die *cis*-Configuration.

### 399. J. v. Braun: Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenylmethan-Farbstoffe. II.

Ueber einige Derivate des *p*-Diamidodiphenylmethans;  
mitbearbeitet von E. Kayser.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Röver<sup>1)</sup> Versuche mit, welche die Aufklärung der Constitution der Malachitgrünsalze zum Ziele hatten: ausgehend vom Tetramethyldiamidotriphenylmethan,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$ , wurde das Dicyandimethyldiamidotriphenylmethan,  $[(CH_3)(CN).N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$ , dargestellt und durch Oxydation in das zugehörige Carbinol,  $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$ , verwandelt; dieses Letztere zeigte in seinem Verhalten gegen Säuren eine so grosse Verschiedenheit vom tetramethylirten Diamidotriphenylcarbinol, dass hieraus auf die Mit-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 633 [1904].