

Die α -Cumyl- δ, δ -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 CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 0.4417 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

C₂₇H₂₄O₄. 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 CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 0.4977 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

C₂₇H₂₂O₃. 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.

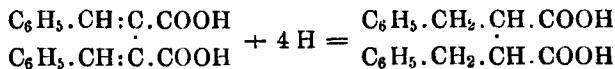
398. Hans Stobbe und Victor von Vigier: Bildung stereoisomerer Butadienkarbonsäuren bei der Reduction von Butadienkarbonsäuren.

(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

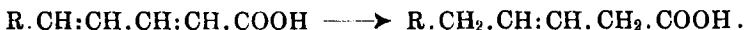
von vier Wasserstoffatomen Butandicarbonsäuren, aus der Dibenzalbernsteinsäure¹⁾ direct die Dibenzylbernsteinsäure



und aus Triphenylbutadiendicarbonsäure²⁾ direct die Triphenylbutandicarbonsäure



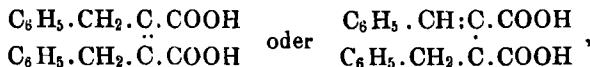
Unsere Butadiädicarbonsäuren verhalten sich also hierin wesentlich anders, als die Butadienmonocarbonsäuren vom Typus der Piperonylsäure oder der Dibenzalpropionsäure. Die Verbindungen der ersten Gruppe, mit α -, β - und γ -, δ -Doppelbindung, werden reducirt zu β - γ , ungesättigten Säuren:



Diejenigen der zweiten Gruppe nehmen ebenfalls nur zwei Wasserstoffatome auf, die Doppelbindung an β -, γ -Stelle bleibt intact; aus Dibenzalpropionsäure³⁾ wird α -Benzyl-Isophenylcrotonsäure:



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



aufgefunden haben, findet ihre befriedigende Erklärung in Thiele's Theorie »conjugirter Doppelbindungen«⁴⁾. Unsere Säuren sind eben zweimal α , β - 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

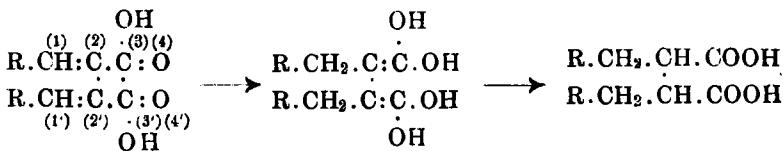
¹⁾ Diese Berichte 37, 2240 [1904].

²⁾ Siehe die voranstehende Abhandlung.

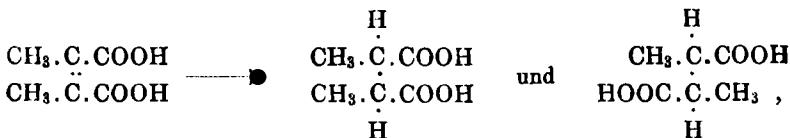
³⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 319, 131 [1901].

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

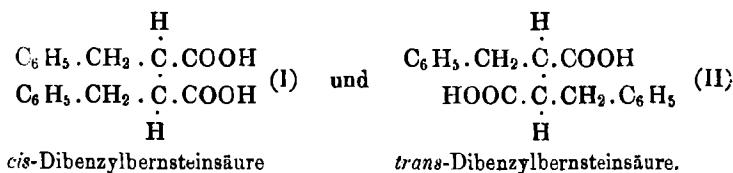
und zu einer vollkommen gesättigten Verbindung führen, im Sinne folgender Formeln:



Die Butan- β , γ -dicarbonsäuren gehören zu den α , β -Dialkylbernsteinsäuren, die in Folge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in zwei optisch inaktiven Formen auftreten können. Solche Stereoisomeren sind häufig dargestellt worden. Ich erinnere an die gleichzeitige Bildung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren¹⁾ 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.

¹⁾ 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 Naoüm¹⁾ ausgeführt. Wir haben sie wiederholt und die bisher erhaltenen Resultate vervollständigt. Man giebt zu einer mit Soda neutralisierten Lösung der Dibenzalbernsteinsäure unter beständigem Röhren und unter Einleiten von Kohlendioxyd einen Ueberschuss von Natriumamalgam. Die Reaction verläuft bei Zimmer-temperatur träge; man gebraucht bis zu ihrer Vollendung etwa das Dreissig- bis Vierzig-Fache der zur Anlagerung von vier Wasserstoff-atomen 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 Anhydrides²⁾).

Die aus der Reactionsflüssigkeit abgeschiedene Säure wurde zuerst aus Chloroform und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; sie schmilzt unscharf zwischen 195—207° unter lebhafter Gas-entwickelung, 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 Sbst., lufttrocken, verloren bei 90° 0.0189 g H₂O

C₁₈H₁₈O₄.H₂O. Ber. H₂O 5.70. Gef. H₂O 5.78.

0.2056 g Sbst.: 0.5470 g CO₂, 0.1197 g H₂O. — 0.1951 g Sbst.: 0.5165 g CO₂, 0.1127 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. 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

¹⁾ Diss. Leipzig 1899, S. 21.

²⁾ Diese Berichte 37, 2244 [1904].

Eigenschaften, die zur qualitativen Prüfung für das Vorhandensein der einen oder der anderen Säure zu verwerthen sind.

Die *cis*-Dibenzylbernsteinsäure (Formel I).

Diese Säure ist das Hauptproduct der Reduction der Dibenzalbernsteinsäure. Ihre Krystalle haben eine wenig ausgeprägte Form. Büschelig aggregirte Nadelchen ohne Endflächen mit theils gerader, selten schiefer Auslöschung; sie sind zu einer genaueren krysallographischen Untersuchung nicht geeignet, da die Flächen nicht bestimmbar sind. Die Säure schmilzt bei 203° unter sofortiger Zersetzung.

0.1082 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 0.3365 g CO₂, 0.0734 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.04, 71.90, » 6.50, 6.43.

Mischt man sie mit der unten beschriebenen *trans*-Säure, so sinkt der Schmelzpunkt auf 193°; die Zersetzung erfolgt aber erst bei 204°. In Wasser und Chloroform ist sie schwer löslich.

15 ccm wässrige Lösung ¹⁾	enthielten bei 16°	0.0057 g Säure	0.0380 g Säure
20 » » » »	»	0.0077 » »	0.0385 » »

Im Mittel: In 100 g Wasser 0.0382 g Säure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure anfangs farblos, später tritt Rosafärbung auf.

Das Anhydrid der *cis*-Säure. Beim Uebergießen der Säure mit kaltem Acetylchlorid erhält man eine farblose Lösung, die beim Eindunsten über Natronkalk das Anhydrid zunächst in öliger Form hinterlässt. Erst auf Zusatz einiger Tropfen Aether erstarrte es. Leicht löslich in Chloroform und Benzol; wird aus einem Gemisch von Aether und Petroläther umkristallisiert. Dünne, längliche Blättchen, die bei 104° schmelzen.

0.1243 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₃. Ber. C 77.14, H 5.71.

Gef. » 76.44, » 5.82.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Anhydrid genau so wie die zugehörige Säure.

¹⁾ Diese Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Man kühlte siedende Lösungen auf 16° ab und filtrirte nach dreitägigem Stehen bei der gleichen Temperatur von der ausgesunkenen Säure ab. Um Ubersättigungen möglichst zu vermeiden, wurden die Wände der Gefäße häufiger mit Glasstäben gerieben.

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 entstünde. Sie wird zuerst aus Chloroform und dann aus Wasser umkristallisiert 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° schieflösend; (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 CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. 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 ccm Wasser
20 ccm 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, kristallisiert 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 Phthalsäuren. Sie stützt sich auf die relative Beständigkeit gegen heisse Salzsäure. Wir erhitzen zu diesem Zwecke kleine Proben beider Säuren mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Röhre während acht Stunden auf 180°.

a) In der Röhre mit der *cis*-Säure befand sich nach dieser Zeit eine röhliche 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 auskristallisierte 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 unbeständiger; 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 Reactionsprodukte waren bräunliche Massen, die aus einem Gemische von Aether und Petroläther umkristallisiert 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.

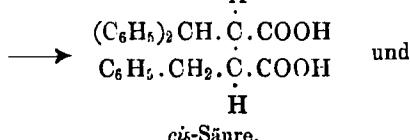
Reduction der α, δ, δ -Triphenylbutadien- β, γ -dicarbonsäure.

Gewinnung zweier stereoisomerer Triphenylbutandicarbonsäuren.



I.

H



H

cis-Säure.

II.

H

H

trans-Säure.

5 g Triphenylbutadien-dicarbonsäure 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 sirupöser Form aus. Erst aus einer warmen Aether-Petroläthermischung krystallisiert 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 CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 0.8316 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₄. 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 verschiedenen 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 Umkristallisiren aus Aether-Petroläther werden die Isomeren vollständig von einander getrennt.

Die *trans*- α , δ , δ -Triphenylbutandicarbonsäure (Formel II),
Prismen. Schmp. 205°.

0.1610 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.0874 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₄. Ber. C 77.00, H 5.88.

Gef. • 77.07, • 6.10.

Die *cis*- α , δ , δ -Triphenylbutandicarbonsäure (Formel I),
Nadelchen. Schmp. 175°.

0.1573 g Sbst.: 0.4415 g CO₂, 0.0814 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₄. 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 beständige Modifikation 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 Umkristallisiren ein Product, das bei 205° 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 *cis*-Säure in die niedriger schmelzende *cis*-Säure kann also in irgendwie nennenswerthem Betrage nicht stattgefunden haben.

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

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

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

Ueber einige Derivate des *p*-Diamidotriphenylmethans; 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. Röver¹⁾ Versuche mit, welche die Aufklärung der Constitution der Malachitgrünsalze zum Ziele hatten: ausgehend vom Tetramethyl-diamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, wurde das Di-cyandimethyl-diamidotriphenylmethan, $[(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dargestellt und durch Oxydation in das zugehörige Carbinol, $[(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt; dieses Letztere zeigte in seinem Verhalten gegen Säuren eine so grosse Verschiedenheit vom tetramethylirten Diamidotriphenylcarbinol, dass hieraus auf die Mit-

¹⁾ Diese Berichte 37, 633 [1904].