

als *p*-Dioxychinondihydrür, beziehentlich als *p*-Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, wenn auch die isomeren und vermuthlich farblosen Modificationen bisher ebenso wenig wie die zweite Erscheinungsform des Succinylobernsteinsäureäthers beobachtet werden konnten.

Herrn H. Jaekel, welcher die beiden Dibromdioxychinone auf chemischem Wege identificirt hat, statue ich hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im April 1887.

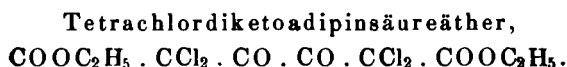
**275. A. Hantzsch und A. Zeckendorf: Derivate des Chinon-*p*-dicarbonsäureäthers.**

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers gewinnt in dem Maasse, als sie gegenwärtig von verschiedenen Seiten eingehender untersucht wird, an Interesse; sie bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung einer Reihe neuer Chinonderivate, insbesondere von Chinoncarbonsäuren; sie liefert die ausgezeichnetsten Beispiele für Tautomerien, sie hat wichtigen Schlüssen bezüglich der Constitution des Benzols als Basis gedient. Es erschien daher auch eine weitere Ausdehnung der von Hantzsch und Loewy begonnenen Untersuchungen<sup>1)</sup> der Mühe werth zu sein, welche das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther, den Dioxychinondicarbonsäureäther und weitere Derivate dieses letzteren, behandelt hatten. Insbesondere galt es hier zuerst noch eine Lücke auszufüllen. Hr. Loewy hatte durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther eine merkwürdige, jedenfalls nicht mehr zu den aromatischen Verbindungen gehörende Substanz erhalten, und dieselbe unter Reserve zufolge der Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$  vermuthungsweise als Formyldichloressigäther  $CHO.CCl_2.COOC_2H_5$  angesprochen, dabei aber ausdrücklich bemerkt, dass es zur definitiven Feststellung der Formel und Constitution eingehenderer Versuche bedürfe. In Folge der Behinderung des Hrn. Loewy haben wir dieselben ausgeführt, sind indessen hierbei zu dem Resultate gelangt, dass dieses Spaltungsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers nicht der empirischen Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$ , sondern der um 1 Atom Wasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 26 und 2385.

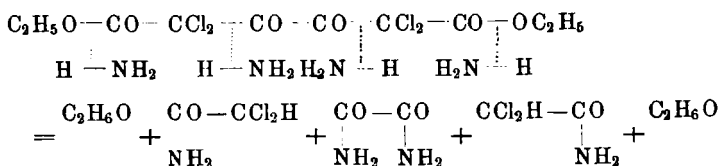
stoff ärmeren  $C_5H_5Cl_2O_3$  entspricht, thatsächlich die Molecularformel  $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$  besitzt und, von nicht minder eigenartiger Constitution, am besten bezeichnet wird als



Die nach Loewy in schwach grüngefärbten Prismen erhaltene, bei  $93^\circ$  schmelzende Substanz ergab bei sehr sorgfältig ausgeführter Analyse einen Wasserstoffgehalt, welcher eher für die wasserstoffärmere zweite Formel spricht:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_5H_5Cl_2O_3$	für $C_5H_5Cl_2O_3$	I.	II.
C	32.4	32.6	32.3	32.2 pCt.
H	3.2	2.7	3.1	3.2 „

Der Beweis für die obige Constitutionsformel wird aber erst erbracht durch die quantitativ erfolgende Spaltung des Körpers mittelst Ammoniak in 1 Molekül Oxamid und 2 Moleküle Dichloracetamid<sup>1)</sup>, welche sich nur mit der wasserstoffärmeren Formel, mit dieser aber in ausgezeichnete Uebereinstimmung bringen lässt:



Löst man den Körper in kaltem absoluten Alkohol und setzt vorsichtig überschüssiges alkoholisches Ammoniak hinzu, so fällt ein in Wasser und Alkohol vollständig unlösliches, chlorfreies, amorphes Pulver nieder, das sich in heissem Alkali unter Entwicklung von Ammoniak löst und alsdann die Reactionen der Oxalsäure giebt: dasselbe ist also Oxamid; gelöst bleibt, wenn man nur nicht mit zu concentrirten Flüssigkeiten arbeitet, eine in Alkohol ziemlich, in Wasser sehr leicht lösliche, chlorhaltige Substanz; zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt, erhält man dieselbe in glänzenden langen Säulen vom Schmelzpunkt  $97-98^\circ$ ; sie spaltet mit heissem Kali ebenfalls Ammoniak ab und ist hiernach und zufolge der Stickstoffbestimmung Dichloracetamid.

Ber. für $CHCl_2 \cdot CONH_2$	Gefunden
N 11.2	11.4 pCt.

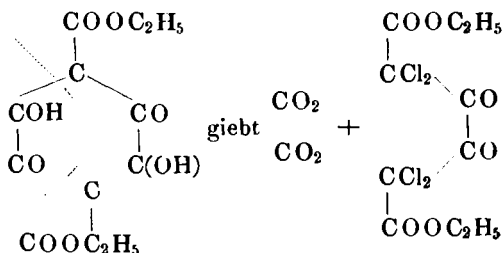
<sup>1)</sup> Bereits Loewy fand, dass durch Kali aus  $2C_5H_5Cl_2O_3$  1 Molekül Oxalsäure entstand.

Bei einem quantitativ ausgeführten Spaltungsversuche ergaben 0.7308 g Tetrachlordiketoadipinsäureäther 0.1786 g auf gewogenem Filter gesammelten, mit Wasser gewaschenen, und bei 100° getrockneten Oxamids, und 0.5046 g über Schwefelsäure zur Trockne gebrachten Rückstandes aus dem Filtrat, fast reinen Dichloracetamids.

Nach der Gleichung:  $C_{10}H_{10}Cl_4O_6 + 4NH_3 = 2C_2H_5OH + 2CCl_2H \cdot CONH_2 + (CO)_2(NH_2)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Oxamid . . .	23.9	24.4 pCt.
Dichloracetamid	69.6	69.0 „

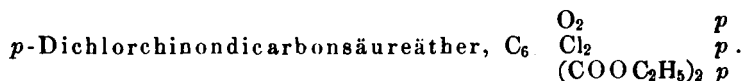
Der Tetrachlordiketoadipinsäureäther kann als solcher natürlich nicht, worauf Loewy's Formel führte, durch Spaltung des Benzolringes an zwei Parastellen entstanden sein; vielmehr werden bei der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther in wässriger Suspension 2 Kohlenstoffatome in Orthostellung als Kohlendioxyd entfernt, während die übrigen vier in Verbindung mit einander bleiben, und in ihrer Verbindung mit den anderen Radicalen ebenso ungezwungen auf die obige Constitutionsformel des Spaltungsproductes führen:



Nach diesem Producte der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureäther untersuchten wir die nahe liegende

Einwirkung von Chlor auf Chinonhydrodicarbonsäureäther und auf Succinylobernsteinsäureäther,

welche in beiden Fällen zu demselben Endproducte der Reaction führt:



Leitet man in eine Suspension des Chinonhydrodicarbonsäureäthers in Alkohol Chlor ein, so färbt sich die Flüssigkeit rasch, die festen Partikeln des Esters langsamer, aber nach und nach vollständig, intensiv grüngelb. Succinylobernsteinäther verhält sich ähnlich, löst sich aber zuvor zu einer braunen Flüssigkeit, um erst dann aus der wieder hell gewordenen Flüssigkeit dieselben grüngelben Nadeln niederfallen zu

lassen. Beide Producte sind identisch; bei der Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether krystallisirt man sie aus siedendem Eisessig oder Chloroform um, bis sie bei  $195^{\circ}$  schmelzen. Alsdann liegt reiner Dichlorchinondicarbonsäureäther vor.

Ber. für $C_6O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$		Gefunden
C	44.8	44.8 pCt.
H	3.1	3.1 »
Cl	22.1	22.2 »

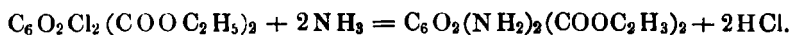
Das analoge Dibromderivat hat bereits Herrmann<sup>1)</sup> flüchtig erwähnt.

Bemerkenswerth ist für den Dichlorchinondicarbonsäureäther die ausserordentliche Beweglichkeit der beiden Chloratome, welche die zweier ebenfalls in Parastellung befindlicher Halogenatome im Chlor- und Bromanil entschieden übertrifft, sowie die Widerstandsfähigkeit des Esters bei Verseifungsversuchen.

Von sehr verdünnter Natronlauge wird derselbe beim Schütteln leicht gelöst; durch concentrirte Lauge fällt ein schön krystallisirtes Natronsalz aus, in welchem wir das der Säure vor uns zu haben glaubten. Allein dasselbe ist vollständig chlorfrei, und giebt durch Säuren gelbe Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $152^{\circ}$  schmelzen, und sich hierdurch und durch alle übrigen Reactionen als Dioxychinondicarbonsäureäther zu erkennen geben, wie denn auch das Natronsalz mit der Natriumverbindung des letzteren Esters identificirt werden kann. Das Alkali hat also nicht verseift, sondern, wie bei den halogenisirten Chinonen, die Halogene durch Hydroxyle substituiert.

Dieselbe Analogie mit den letzt erwähnten Körpern wiederholt sich bei der Reaction gegenüber Ammoniak und Aminen. So entsteht fast quantitativ aus Dichlorchinondicarbonsäureäther

*p*-Diamidochinondicarbonsäureäther,  $C_6O_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$  im Sinne der Gleichung:



Man feuchtet den chlorirten Ester mit Alkohol an und fügt vorsichtig alkoholisches Ammoniak im Ueberschusse zu, wobei unter lebhafter Reaction ein Farbenumschlag von gelblich grün in orange stattfindet, lässt einige Stunden stehen, damit sich die Krystalle durch und durch umwandeln, und krystallisirt aus siedendem Chloroform um. Hierbei geht bis auf einen geringen, aber stets auftretenden dunkelrothen Rückstand alles in Lösung, und wird beim Erkalten in gold-

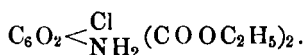
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2234.

glänzenden Blättchen ausgeschieden, die sich gegen Lösungsmittel ähnlich dem Ausgangsmaterial verhalten, und erst bei 270°, ohne zu schmelzen, zersetzt werden.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	51.1	50.7	— pCt.
H	5.0	5.3	— „
N	10.1	—	10.7 „

Während dieser Körper chlorfrei ist, enthält der oben erwähnte unlösliche Rückstand, von rötherer Nüance, so viel Chlor, dass er wahrscheinlich anzusehen ist als

Chloramidochinondicarbonsäureäther,

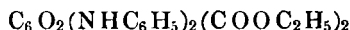


Berechnet		Gefunden
Cl	11.1	10.1 pCt.

Er entsteht übrigens in so geringer Menge, dass von genauerer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Ebenso geben primäre aromatische Amine entsprechende, sehr schön gefärbte und krystallisirende Verbindungen. So löst sich der mit Alkohol übergossene Chlorchinondicarbonsäureäther durch Zusatz von Anilin mit dunkelrother Farbe; nach einiger Zeit fällt

Dianilidochinondicarbonsäureäther,



in prachtvoll granatrothen, diamantglänzenden Krystallen nieder, die bei 246° schmelzen.

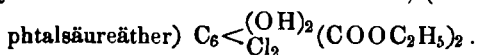
Berechnet		Gefunden
N	6.5	6.5 pCt.

o-Toluidin giebt ein entsprechendes ziegelrothes, β-Naphtylamin ein braunrothes, bronceglänzendes Product, Dimethylanilin unter gleichen Bedingungen eine intensiv blaue Lösung, welche nach dem Ausschütteln mit Salzsäure in ätherischer Verdünnung violett wird und einen amorphen, blaugrauen Körper abscheidet, der durch Lösen in Aether oder Alkohol gereinigt werden kann.

Das bemerkenswerthe Derivat ist jedenfalls das Reductionsproduct des Dichlorchinondicarbonsäureäthers. Löst man letzteren in warmem Eisessig, und fügt Zinkstaub in kleinen Portionen, und schliesslich im Ueberschusse hinzu, so erhält man aus der grüngelben, filtrirten und mit Aether ausgewaschenen Lösung lange, sehr dünne, sternförmig gruppirte Nadeln, die in Aether leicht löslich sind, und bei 123° schmelzen, von allen hier behandelten Verbindungen der Gruppe des Succinylornsteinsäureäthers sich aber

durch den Mangel der Körperfarbe und Fluorescenz scharf unterscheiden. Der entstandene neue Körper ist durch Aufnahme zweier Wasserstoffatome aus dem Dichlorchinondicarbonsäureäther hervorgegangen, und hiernach am einfachsten zu bezeichnen als

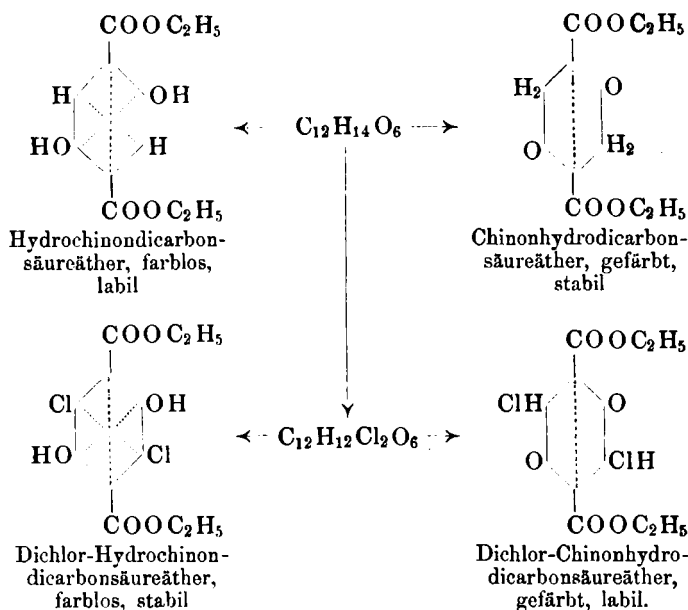
Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, (Dichlordioxytereph-



Ber. für $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$		Gefunden		
		I.	II.	p Ct.
C	44.6	44.2	—	
H	3.7	4.2	—	
Cl	22.0	—	21.6	

Ebenso ist er aber in letzter Linie von der Substanz  $C_{12}H_{14}O_6$ , dem Chinonhydrodicarbonsäureäther oder Dioxyterephalsäureäther als deren Dichlorsubstitutionsproduct  $C_{12}<\begin{smallmatrix} H_{12} \\ Cl_2 \end{smallmatrix}O_6$  abzuleiten, wie er ja auch aus jener durch Chlorirung und hierauf folgende Hydrürung entsteht. Dieser Auffassung scheinen nun allerdings die sehr verschiedenen äusseren Eigenschaften des farblosen chlorhaltigen und des gefärbten chlorfreien Esters zu widersprechen. Man begreift nicht, mag man den Körper  $C_{12}H_{14}O_6$  mit Herrmann als Chinonhydrodicarbonsäureäther oder mit v. Baeyer als Dioxyterephalsäureäther betrachten, warum durch Eintritt zweier Chloratome für zwei Wasserstoffatome das farbige Benzolderivat farblos wird. Diese Widersprüche lösen sich aber sehr einfach, wenn man sich einmal der in vorangehender Arbeit erwähnten zwei Modificationen des Esters  $C_{12}H_{14}O_6$  erinnert, sodann aber noch vollständiger durch die Hrn. Prof. Lehmann zu verdankende Bestätigung der Vermuthung, dass für den Ester  $C_{12}H_{12}Cl_2O_6$  ebenfalls zwei Erscheinungsformen existiren, eine stabile und eine labile, die den ersteren vollständig analog sind; nur mit dem bemerkenswerthen Unterschiede, dass die stabile Modification des einen der labilen des anderen entspricht, und umgekehrt. Schon wir beobachteten, dass die farblose Substanz zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt und glaubten hierin die Anzeichen einer intermolecularen Umlagerung zu sehen. Nach den von Hrn. Lehmann anderen Ortes ausführlicher zu publizirenden Mittheilungen gehen nun die oben beschriebenen farblosen Nadeln des chlorirten Esters unter Umständen, besonders durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses, in gelbgrüne, dichroitische Tafeln über, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, aber bei gelidem Erwärmen sich sehr leicht in die farblosen Nadeln zurückverwandeln. Hiernach repräsentiren letztere die stabile Modification und den als Hydroxy-Benzolderivat farblosen Hydrochinondicarbonsäureäther  $C_6<\begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ Cl_2 \end{smallmatrix}$  (COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, erstere die labile Modification

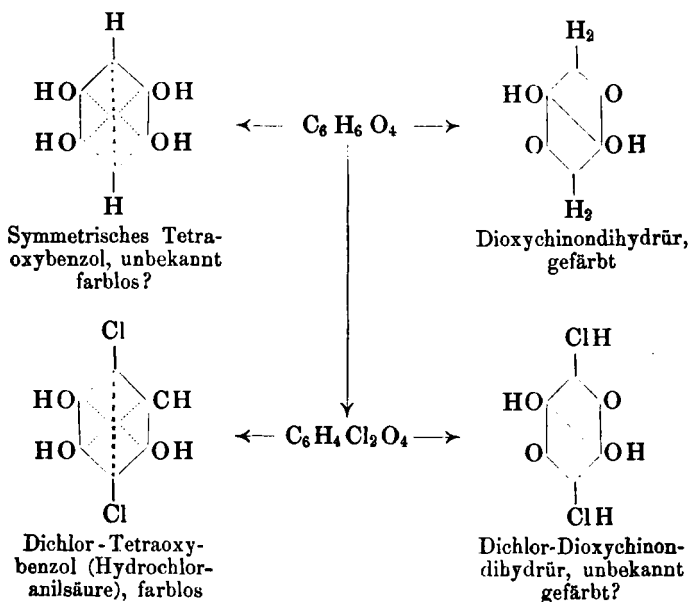
und den als hydriertes Chinonderivat gefärbten Dichlor-Chinonhydrodicarbonsäureäther  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , wogegen umgekehrt die chlorfreie Muttersubstanz als Hydrochinondicarbonsäureäther unbeständig ist und für gewöhnlich als Chinonhydrodicarbonsäureäther existiert:



Der ebenfalls von Herrmann bereits kurz erwähnte Körper  $\text{C}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{H}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  ist jedesfalls das entsprechende Bromderivat. Der chlorierte Ester, welcher übrigens noch eingehend untersucht werden wird, löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch raschen Zusatz von Säure, genau wie das angeführte Bromderivat, unverändert wieder ausgefällt.

Diese noch näher zu verfolgenden Verhältnisse illustrieren, was schon bei Besprechung der Anilsäuren antecipiert wurde, dass in denjenigen, übrigens noch näher zu bestimmenden Fällen, in welchen beim sechsgliedrigen Kohlenstoffringe die Gruppierung  $\text{CH}_2 - \text{CO}$  gegenüber der normalen Anordnung  $\text{CH} - \text{C}(\text{OH})$  bevorzugt wird, nach dem Eintritt eines Halogenatoms für Wasserstoff umgekehrt die Neigung überwiegt, die Gruppe  $\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{ClBr} \end{smallmatrix} - \text{CO}$  in die normale  $\text{C}(\text{ClBr}) - \text{C}(\text{OH})$  zurückzuverwandeln, also die gewöhnlichen Bindungsverhältnisse des Benzols wiederherzustellen.

Zur weiteren Bestätigung der Richtigkeit dieser Auffassung diene ein anderes Beispiel, welches sich noch dadurch auszeichnet, dass die den labilen Modificationen der letzt erwähnten Körper entsprechenden Formen hier überhaupt noch nicht haben nachgewiesen werden können, also wohl nicht existenzfähig zu sein scheinen. Der am Schlusse der vorangehenden Abhandlung erwähnte Körper  $C_6H_6O_4$ , welcher infolge seiner Farbigkeit nicht als symmetrisches Tetraoxybenzol, sondern als Dioxychinondihydriir anzusehen ist, enthält hiernach die Gruppierung  $CH_2 - CO$ , und zwar ist dieselbe hier so stabil, dass Hr. Prof. Lehmann sogar für den zugehörigen, weil ebenfalls farbigen Dicarbonsäureäther nicht die Existenz des isomeren, labilen, farblosen Tetraoxyterephthalsäureäthers nachweisen konnte. Andererseits sind aber schon längst Körper bekannt, welche besonders nach Einstellung der Anilsäuren in die Parareihe, unzweifelhaft als *p*-Dihalogensubstitutionsproducte des nur farbig bekannten Körpers  $C_6H_6O_4$  aufzufassen sind: Die Hydrochlor- und die Hydrobromanilsäure. Und doch sind dieselben farblos; sie sind eben echte Dihalogen-Tetraoxybenzole und als solche mit der Farblosigkeit bedingenden normalen Gruppierung  $C(ClBr) - C(OH)$  versehen. Und auch diese Anordnung ist hier von derselben Stabilität, wie die abnorme bei der halogenfreien Muttersubstanz; wenigstens sind hier umgekehrt farbige labile Modificationen bisher noch nicht bekannt.



Zürich, im April 1887.