

578. A. Hantzsch und A. Zeckendorf: Derivate des Chinonparadicarbonsäureäthers.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Sell.)

Unter den verschiedenen Verbindungen der Gruppe des Succinyl-bernsteinsäureesters besitzt der von uns in einer ersten Mittheilung desselben Titels¹⁾ beschriebene Ester $C_6H_2Cl_2O_2(COOCH_2H_5)_2$ deshalb ein besonderes Interesse, weil sich seine beiden verschiedenen Erscheinungsformen als Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, $C_6(OH)_2Cl_2(COOCH_2H_5)_2$, und als Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther, $C_6O_2Cl_2(COOCH_2H_5)_2$, H_2 , besonders prägnant nachweisen lassen. In der Hoffnung, noch weitere Beispiele für diese eigenthümliche Doppelnatur an anderen Körpern aufzufinden, untersuchten wir zunächst noch die dem Ester zugehörige

Säure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$; dieselbe existirt in der That genau wie ihr Ester in den beiden äusserlich scharf unterschiedenen Modificationen als

1. Dichlorhydrochinondicarbonsäure, $C_6(OH)_2Cl_2(COOH)_2$, und als
2. Dichlorchinonhydrodicarbonsäure, $C_6O_2Cl_2(COOH)_2$, H_2 .

Uebergiesst man den bei gewöhnlicher Temperatur weissen Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther mit concentrirtem Natron, so verwandelt sich derselbe sofort in ein grüngelbes Natriumsalz, welches sich auf Zusatz von Wasser leicht zu einer gleich gefärbten Flüssigkeit löst. Dasselbe gehört jedenfalls dem unveränderten Ester an und ist als solches sehr beständig, denn Salzsäure fällt nicht nur nach längerem Stehen, sondern sogar auch nach kurz anhaltendem Kochen den unveränderten weissen Aether. Zur Verseifung ist die alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der weissen Fällung beim Ansäuern einer Probe, und am besten bis fast zur Trockne einzudampfen. Wird der nunmehr ziemlich schwer lösliche Rückstand in heissem Wasser gelöst und angesäuert, wobei die zuerst braune Lösung lichtgelb wird, so scheiden sich je nach der Concentration rasch oder erst nach längerem Stehen grüngelbe Nadeln ab; dieselben sind luftbeständig, verwittern aber schon über Schwefelsäure, indem sie zu einem weissen Pulver zerfallen, und enthalten 2 Moleküle Wasser.

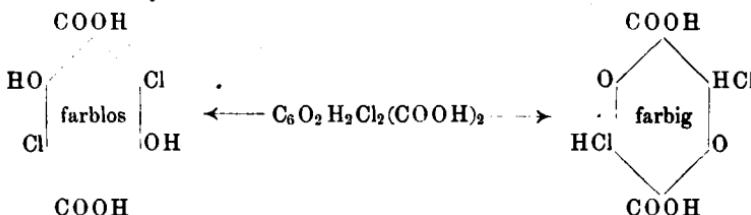
Ber. für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 11.8	11.9 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1308.

Die wasserfreie, weisse Säure ergab nunmehr:

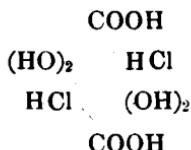
Ber. für $C_6O_2H_2Cl_2(COOH)_2$		Gefunden		
C	35.9	36.2	—	pCt.
H	1.4	2.3	—	»
Cl	26.5	—	26.3	»

Diese durch obiges Verhalten charakterisierten beiden Modificationen der Säure entsprechen genau denjenigen ihres Esters, und wird man hiernach aus den früher entwickelten Gründen in der farblosen Modification die Dichlorhydrochinondicarbonsäure, in der grünlichen die Dichlorchinonhydrodicarbonsäure erkennen:



Auch ist es nicht zweifelhaft, dass erstere der stabilen, letztere der labilen Gruppierung der Atome entspricht; denn während die grünen Nadeln sehr leicht farblos werden, vermag die weisse, wasserfreie Modification direct unter keinen Umständen Wasser zu binden und ist auch nicht durch Erhitzen u. s. w. in die grüne Substanz zurück zu verwandeln; nur dann, wenn man wieder in Alkali löst und mit Säure fällt, erscheint sie wieder in dieser unbeständigen Form. Auch hier repräsentiert also die Gruppierung $C(OH) \cdot CCl$ den stabilen, die Anordnung $CO \cdot CHCl$ den labilen Zustand.

Da die gefärbte Säure überhaupt nicht ohne 2 Moleküle Wasser erhalten werden kann, so sind dieselben wohl in die Constitutionssformel der Substanz aufzunehmen:



Die »Dichlorhydrochinon dicarbonsäure«, wie dieselbe unter Bevorzugung des Namens ihrer beständigen Form bezeichnet werde, ist in Wasser kaum löslich, schwer in Alkohol und Aether, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen und ohne Farbenänderung zu zeigen.

Fast alle bisher bekannten »tautomeren« Körper (vergl. die folgende Abhandlung) verhalten sich chemisch vorwiegend nur im Sinne einer der beiden Erscheinungsformen; so der Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ als Dioxyterephthalsäureäther $C_6H_2(\text{OH})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, obgleich er im

freien Zustande gerade als gefärbter Chinonhydrodicarbonsäureäther $C_6H_2O_2(COOC_2H_5)_2, H_2$ beständiger ist; so umgekehrt der Succinylbernsteinsäureäther $C_6H_6O_2(COOC_2H_5)_2$ fast stets im Sinne seiner bisher allein bekannten Modification als Chinontetrahydrodicarbonsäureäther $C_6H_2O_2(COO C_2H_5)_2, H_4$ und nur gegen Acetylchlorid und Basen als Dioxyhydroterephthalsäureäther $C_6H_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2, H_2$. Und deswegen wird bekanntlich von anderer Seite angenommen, dass die betreffenden Verbindungen nur in demjenigen Zustande allein existiren, in welchem sie reagiren, dass also z. B. der letzterwähnte Körper $C_6H_4O_2(COOC_2H_5)_2$ trotz seiner gelben Farbe wirklich nur als Dioxyterephthalsäureäther bestehe. Für die Klärung dieser Verhältnisse scheint uns folgende Thatsache von Wichtigkeit zu sein.

Das Reductionsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers von der Formel $C_6H_4O_4(COOC_2H_5)_2$ ist, wie früher bemerkt, nur in einer einzigen, und zwar goldgelben Modification bekannt, und in dieser deshalb nach unserer Ansicht nicht der jedesfalls farblose Tetraoxyterephthalsäureäther $C_6(OH)_4(COO C_2H_5)_2$, sondern Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther $C_6(OH)_2O_2(COOC_2H_5)_2, H_2$. Aber trotzdem reagirt diese Substanz unter Umständen im Sinne beider Formeln mit gleicher Leichtigkeit.

Kocht man sie mit Essigsäureanhydrid, so wird die anfangs intensiv rothbraune Lösung immer heller und schliesslich ganz farblos; fällt man alsdann mit Wasser und krystallisiert den entstandenen festen Körper nach dem Trocknen aus Eisessig um, so erhält man ein mikrokristallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 202°; dasselbe kann nur das

Tetracetat des Tetraoxyterephthalsäureäthers,
 $C_6(OC_2H_3O)_4(COOC_2H_5)_2$

darstellen und ist gleich dem Diacetat des »Dioxyterephthalsäureäthers« als normales Benzolderivat absolut farblos.

Ber. für $C_{20}H_{22}O_{12}$	Gefunden	
	I.	II.
C 52.8	52.4	52.5 pCt.
H 4.8	5.3	5.1 »

Wie sich aber hiernach die Substanz $C_6H_4O_4(COO C_2H_5)_2$ als Hydroxylverbindung verhalten hat, so zeigt sie gegenüber Hydroxylamin den Charakter der Chinone, und giebt ein Dioxim.

Wird der goldgelbe Ester in concentrirtem wässrigen Ammoniak gelöst, welches denselben an sich nicht verändert, so erzeugt überschüssiges salzaures Hydroxylamin eine starke gelbe Fällung, welche ohne weiteres analysirt, sich erweist als das

Dioxim des Dioxychinonhydrodicarbonsäureäthers,
 $C_6(OH)_2(NOH)_2(COO C_2H_5)_2, H_2$

Ber. für C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₈	Gefunden	
	I.	II.
C 45.6	45.1	— pCt.
H 5.1	5.5	— »
N 8.8	—	8.5 »

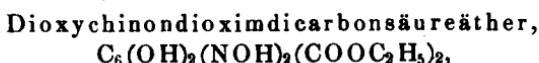
Dieses Chinondioxim bildet ein gelbes Pulver, welches sich in Alkalien und auch in Ammoniak löst, aber nur schlecht umkristallisiert, und bei 156—157° ohne Zersetzung schmilzt.

Wir würden hiernach also mit gleichem Rechte schliessen: Zufolge der Existenz und der glatten Bildung dieses Dioxims sei der ursprüngliche Ester ein Chinonderivat, zufolge derjenigen der Acetylverbindung ein normales Benzolderivat. Der hierin liegende Widerspruch wird eben nur durch die Annahme zweier verschiedener Modificationen für dieselbe Muttersubstanz gelöst, und zwar verlangt das farbige Chinonoxim ein farbiges Chinon-, der farblose Acetylkörper ein farbloses Benzol-Derivat. Nun ist der freie Ester allerdings nur in einem einzigen Zustande bekannt: in diesem ist er gefärbt und daher Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther; der isomere farblose Tetraoxybenzoldicarbonsäureäther bleibt noch zu entdecken.

Weiterhin gilt dann aber auch für die sehr ähnliche Substanz C₆H₄O₂(COOC₂H₅)₂ (Chinonbydrodicarbonsäureäther und Dioxyterephthsäureäther) folgendes:

Dieselbe giebt allerdings, wie wir besonders constatirt haben, mit Hydroxylamin unter den obigen Bedingungen, wenn vollständig rein, kein Oxim, womit aber nicht gesagt ist, dass sich ein solches überhaupt nicht erhalten liesse; auch sonst leiten sich die von ihr bekannten Derivate nur von der Form des Dioxyterephthsäureäthers ab. Dafür existirt sie aber im freien Zustande in zwei Modificationen von genau denjenigen Eigenschaften, wie sie für den vorigen Ester aus denen seines Oxim- und Acylderivates abgeleitet, aber nicht beobachtet worden sind. Von diesen ist also die farblose Form Hydrochinondicarbonsäureäther, die farbige, bei gewöhnlicher Temperatur allein beständige ist Chinonhydrodicarbonsäureäther.

Genau so, wie die Substanz C₆H₄O₄(COOC₂H₅)₂ gegenüber Hydroxylamin als Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther reagirt, verhält sich auch der um 2 Atome Wasserstoff ärmer Ester C₆H₂O₄(COOC₂H₅)₂ als Dioxychinondicarbonsäureäther, und nicht als Tetraketohexamethylendicarbonsäureäther. Er giebt nämlich in ammoniakalischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat



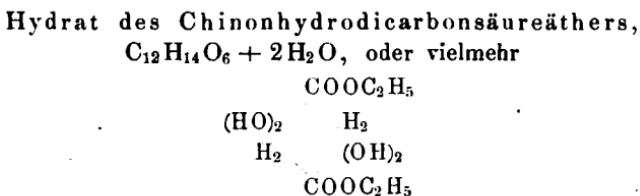
als ein gelbliches, in Alkohol sehr schwer, in Aether kaum, in heissem Chloroform und Eisessig ziemlich leicht lösliches, aber nie gut kry-

stallisirendes Pulver, welches bei 160° im Gegensatze zum Dioxim des Dioxychinondihydroäthers unter Zersetzung schmilzt.

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_8$	Gefunden
N 8.9	9.3 pCt.

Zum Schlusse haben wir noch einen eigenthümlichen Körper zu erwähnen, welcher bei der Einwirkung von Brom auf Succinolobernsteinsäureäther zu gleichen Molekülen, also bei der Darstellung des Chinonhydrodicarbonsäureäthers nach Herrmann bisweilen, aber stets nur als untergeordnetes Nebenproduct bemerkt wird. Derselbe erscheint in den Mutterlaugen vom Chinonhydrodicarbonsäureäther in Form gelber Nadelchen und ist demselben bei oberflächlicher Betrachtung sehr ähnlich. Er ist gleichfalls bromfrei, verdankt seine Entstehung auch nicht, wie anfangs vermutet wurde, einer Verunreinigung des angewandten Succinolobernsteinsäureäthers, bildet sich bei sehr langsamer Bromirung wie es scheint gar nicht, und in relativ grösster Menge, wenn man das Einsaugen der Bromdämpfe durch Eintauchen des vorgelegten Gefäßes mit flüssigem Brom in warmes Wasser möglichst beschleunigt. Verschiedene Analysen des constant schmelzenden Productes ergaben im Mittel ca. 48.5 pCt. Kohlenstoff und 5.8 pCt. Wasserstoff, woraus sich eine gut stimmende Formel nicht berechnen lässt. Trotzdem halten wir die Formel $C_{12}H_{18}O_8$ für festgestellt, welche 49.6 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff erfordert.

Der Körper ist nämlich ein



und ist somit den Dihydraten der Chinonhydrodicarbonsäure und ihres Dichloroderivates ganz analog constituiert.

Die Richtigkeit dieser Ansicht erblicken wir vor allem in der Thatsache, dass dieser bei 113° schmelzende Körper beim Umkristallisiren auch im Zustande volliger Reinheit jedesmal zuvor eine kleine Menge des viel schwerer löslichen Chinonhydrodicarbonsäureäthers ausscheidet, und sich in kochender alkoholischer Lösung nach und nach sogar total in diesen erst bei 133° schmelzenden Ester umwandelt.

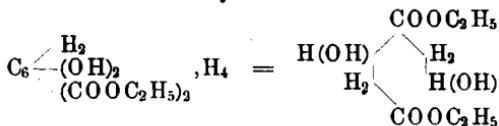
Ferner verhält sich die in Rede stehende Verbindung auch chemisch dem Chinonhydrodicarbonsäureäther sehr ähnlich: sie zeigt dieselbe Fluorescenz und mit Eisenchlorid dieselbe blaugrüne Färbung und giebt, mit concentrirtem Natron übergossen, ein intensiv rothes

Natronsalz. Vor allem ist die durch Verseifung mit kochendem Alkali erzeugte Säure durch die Färbung mit Eisenchlorid und durch alle ihre Fällungen mit Metallsalzen in neutraler Lösung mit Sicherheit mit der Chinonhydrodicarbonsäure identifizirt worden. In einem Punkte unterscheidet sich das Hydrat allerdings wesentlich von dem wasserfreien Ester, nämlich hinsichtlich des Verhaltens zu Hydroxylamin. Während das letztere unter den früher angegebenen Bedingungen den normalen Ester in ammoniakalischer Lösung ganz unverändert lässt, fällt aus derselben Lösung des Dihydrates ein gelbes, stickstofffreies Product, welches sich aus heissem Alkohol gut umkrystallisiren lässt, bei 128° schmilzt und durch den Mindergehalt zweier Sauerstoffatome unterschieden, der Formel $C_{12}H_{18}O_6$ entspricht.

Ber. für $C_{12}H_{18}O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 55.8	55.3	55.0 pCt.
H 7.0	7.4	7.0

Dasselbe ist

Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureäther,



und vorläufig das wasserstoffreichste Glied der Reductionsproducte dieser Körpergruppe, welche mit dem noch darzustellenden Hexamethylenedicarbonsäureäther schliessen würden.

Diese Untersuchung wird von dem Einen von uns fortgesetzt.

Zürich, im October 1887.

579. A. Hantzsch und F. Herrmann: Ueber Desmotropie
bei Derivaten des Succinylbernsteinsäureäthers.

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Schon seit geraumer Zeit ist die bemerkenswerthe Thatsache bekannt, dass einzelne chemische Verbindungen gewissermaassen eine Doppelnatur zeigen, indem ihr verschiedenartiges Verhalten bei sonst als typisch geltenden Reactionen verschiedenartige Schlüsse auf ihre Constitution gestattet. Die auf Grund eines solchen verschiedenenartigen Verhaltens für ein und denselben Körper aufzustellenden Constitutions-