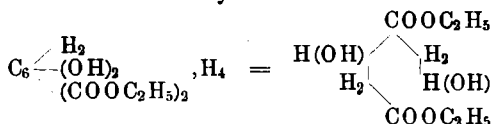


**Natronsatz.** Vor allem ist die durch Verseifung mit kochendem Alkali erzeugte Säure durch die Färbung mit Eisenchlorid und durch alle ihre Fällungen mit Metallsalzen in neutraler Lösung mit Sicherheit mit der Chinonhydrodicarbonsäure identificirt worden. In einem Punkte unterscheidet sich das Hydrat 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, stickstoffreies 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 Succinylobernsteinsäureäthers.

(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 verschiedenartigen Verhaltens für ein und denselben Körper aufzustellenden Constitutions-

formeln unterscheiden sich von einander durch die Verschiedenartigkeit der Vertheilung von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküles.

C. Laar<sup>1)</sup> hat in zwei in diesen Berichten erschienenen Abhandlungen eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungen gegeben, welche das gekennzeichnete Verhalten zeigen, und stellt unter dem Namen der »Tautomerie« eine Hypothese auf, welche dieses Verhalten erklären soll. Es wird angenommen, dass nach dem Principe der wechselnden Bindung innerhalb des Atomcomplexes des »tautomer« Körpers ein beständiger Platzwechsel der leicht beweglichen Wasserstoffatome stattfindet, so dass die den ableitbaren Constitutionsformeln entsprechenden verschiedenartigen Vertheilungen der Wasserstoffatome nur als Phasen einer intramolecularen Bewegung anzusehen sind. Diese Hypothese erscheint insofern etwas gewagt, als sie den scharfen Unterschied verwischt, den man auf Grund der geläufigen Vorstellungen der Atomtheorie zwischen intramolecularer Bewegung und chemischer Umsetzung zu machen gezwungen ist.

Es sind denn auch andere Meinungen verschiedentlich geäußert worden. Insbesondere vertritt wohl mit A. v. Baeyer<sup>2)</sup> die Mehrzahl der Chemiker die Ansicht, dass die von Laar als Tautomerie bezeichnete Erscheinung vielmehr durch die Annahme, beziehungsweise Existenz von labilen Atomgruppierungen (Pseudoformen) neben den stabilen, d. i. normalen Gleichgewichtslagen zu erklären sei, dass also jedem der von Laar als tautomer bezeichneten Atomcomplexe eine bestimmte Constitution wirklich zukomme.

Für den von Laar gebrauchten Ausdruck »Tautomerie« ist von P. Jacobson<sup>3)</sup> nach V. Meyer das bezeichnendere und gut gebildete Wort »Desmotropie« als Synonym in Vorschlag gebracht worden. Es sei uns gestattet, von jedem dieser beiden Ausdrücke, von jedem aber in verschiedenem Sinne, Gebrauch zu machen. Die eingangs gekennzeichnete Eigenschaft des verschiedenartigen Verhaltens gewisser Verbindungen bei typischen Reactionen möge als »Tautomerie«, und ein Körper, der ein solches Verhalten zeigt, kurzweg als »tautomer« bezeichnet werden. Wie vorher erörtert, beruht die Eigenschaft der Tautomerie auf der Leichtbeweglichkeit von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküles. Zur Bezeichnung für den wirklich eintretenden Bindungswechsel und die dadurch bedingte andere Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles eines tautomeren Körpers sei der Ausdruck »Desmotropie« allein angewandt. Die aus dem verschiedenartigen Verhalten eines tautomeren Atom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1732.

complexes zu bestimmenden, also durch verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs zu unterscheidenden Anordnungen der Atome innerhalb dieses Moleküles mögen als dessen »desmotrope Zustände« bezeichnet werden.

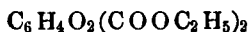
Die den verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechenden Constitutionsformeln verhalten sich zu einander wie die Formeln isomerer Körper. Allein wir halten es eben im Gegensatz zur Isomerie für das charakteristische Merkmal der Desmotropie, dass unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Jedoch wird ein tautomerer Körper unter veränderten äusseren Bedingungen einen anderen desmotropen Zustand annehmen können, welche Veränderung sich durch das Auftreten des betreffenden Körpers in einer anderen, mit verschiedenen physikalischen Merkmalen behafteten Erscheinungsform kundgeben wird. Wir sprechen desshalb folgende Ansicht aus:

Besitzt ein durch sein chemisches Verhalten als tautomer erkannter Körper die Fähigkeit, bei Veränderung der äusseren Bedingungen in verschiedenen, dem festen Aggregatzustande angehörigen Erscheinungsformen, aufzutreten, so sind diese durch ihre physikalischen Merkmale unterschiedenen Erscheinungsformen in directe Beziehung zu bringen zu verschiedenen desmotropen Zuständen, d. h. sie entsprechen den aus dem Verhalten des Körpers ableitbaren Constitutionsformeln, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles des Körpers von einander unterscheiden.

Von weitaus der Mehrzahl der tautomeren Körper ist nur die unter gewöhnlichen Verhältnissen beständige Erscheinungsform bekannt. Es bleibt künftigen Forschungen in dieser Richtung die Möglichkeit vorbehalten, unter Abänderung der äusseren Bedingungen vielleicht bei einer grossen Anzahl tautomerer Körper die Desmotropie nachzuweisen, d. h. neue Erscheinungsformen derselben zu entdecken. Aber auch im Falle solche nicht gefunden werden, so widerstreitet dieser Umstand nicht dem oben aufgestellten Satze, sondern beweist nur, dass bei denjenigen äusseren Bedingungen, welche bei der Beobachtung herrschen, der tautomere Körper nur in einem einzigen der möglichen desmotropen Zustände existenzfähig ist.

Unter den durch ihr chemisches Verhalten als tautomer erkannten Körpern befindet sich der Succinylobernsteinsäureäther und eine grosse Zahl seiner Derivate. Dieselben reagiren bisweilen als Chinone, bisweilen als Hydrochinone, d. h. im Sinne der durch die Atomgruppierungen  $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  und  $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$  zu unterscheidenden desmotropen Zustände. Wenn wir zu diesen tautomeren

Körpern auch die durch Entziehung von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Succinylobernsteinsäureäther entstehende Verbindung



(Chinondihydrodicarbonsäureäther  $\rightleftharpoons$  Hydrochinondicarbonsäureäther)

rechnen, deren chemisches Verhalten, soweit es bekannt ist, für die gemachte Annahme Anhaltspunkte nicht gewährt<sup>1)</sup>, so lassen wir uns von Ueberlegungen leiten, die an anderen Orten bereits ausgesprochen sind.<sup>2)</sup>

Die schönen mikrokristallinischen Forschungen von O. Lehmann<sup>3)</sup> haben bei einer ganzen Anzahl von tautomeren Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers verschiedenartige Erscheinungsformen kennen gelehrt, welche die charakteristische Eigenthümlichkeit zeigen, durch Veränderung der äusseren Bedingungen in einander überzugehen. Die eine Form ist z. B. nur bei höherer, die andere nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig, der erwähnte Uebergang findet bei blosser Temperaturwechsel, ja sogar bei unter besonderen Vorsichtsmaassregeln erfolgter Abkühlung durch blosser Berührung statt.

Wenn ein tautomerer Körper Desmotropie zeigt, d. h. wenn derselbe in verschiedenen Erscheinungsformen besteht, so lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden, welchem der möglichen desmotropen Zustände eine jede Erscheinungsform entspricht. Mit Berücksichtigung eines besonderen Merkmales, welches einem bestimmten der desmotropen Zustände der unten aufgeführten Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers anhaftet, ist es jedoch möglich, für die meisten der betreffenden Verbindungen jede ihrer Erscheinungsformen mit einer bestimmten Constitutionsformel in Einklang zu bringen. Dieser eine desmotrope Zustand ist nämlich durch den Keton- bezw. Chinoncharakter der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wie schon Graebe und Liebermann erkannt haben, sind alle in die Gruppe der Chinone gehörenden Körper durch das Merkmal der Körperfarbe ausgezeichnet. Durch das neuerdings von Zincke<sup>4)</sup> entdeckte farbige Tetrabromorthochinon wird diese Regel bestätigt, und gewissermaassen erweitert. Zeigt nun ein als tautomer erkanntes Derivat des Succinylobernsteinsäureäthers Desmotropie und in einer seiner Erscheinungsformen Körperfarbe, so ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass man diese Erscheinungsform mit dem der Sachlage nach möglichen oder sogar erwiesenen Chinoncharakter der Verbindung in Beziehung setzt, besonders da bei Annahme einer anderen

<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte XIX, 428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2229; XX, 1313; XX, 2796.

<sup>3)</sup> Vergl. unten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 1777.

Constitution die betreffende farbige Modification die einzige Ausnahme von der Farblosigkeit aller gleichartigen Derivate des Benzols darstellen würde.

Auf Grund dieser Entwicklungen geben wir in der folgenden Tabelle I eine Zusammenstellung der hier in Betracht kommenden Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers. Um dieselben in ihren gegenseitigen Beziehungen möglichst klar zu stellen, sind sie in vier den senkrechten Spalten entsprechende Gruppen gebracht. Die Verbindungen jeder einzelnen dieser Gruppen sind als Derivate von Kohlenwasserstoffen aufgefasst, welche zum Theil hypothetischer Natur sind. Wir erklären hiermit ausdrücklich, dass wir von jeder Speculation bezüglich der Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unter einander absehen und nur die Vertheilung der Atome innerhalb des Moleküles berücksichtigen.

In den horizontalen Reihen befinden sich die den verschiedenen desmotropen Zuständen desselben Körpers entsprechenden Constitutionsformeln. Die in besonderer Erscheinungsform noch nicht beobachteten desmotropen Zustände sind durch Symbole mit gebrochenen Linien dargestellt und die betreffenden Namen in eckige Klammern eingeschlossen.

In der Tabelle II, deren senkrechte Spalten demselben der Tabelle I zu Grunde liegenden Eintheilungsprincipe entsprechen, befinden sich in den horizontalen Reihen diejenigen Derivate, durch welche die Tautomerie des zu Grunde liegenden Atomcomplexes erwiesen wird.

Es sind folgende Abkürzungen gebraucht: Das Symbol X bedeutet die einwerthige Gruppe ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), -p. bedeutet -paradicarbonsäureäther.

Die auf beide Tabellen bezüglichen Literaturnachweise sind durch die unten befindliche Zusammenstellung gegeben <sup>1)</sup>.

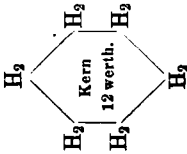
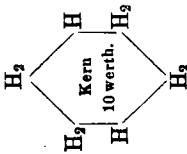
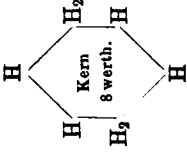
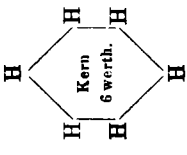
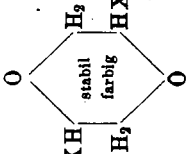
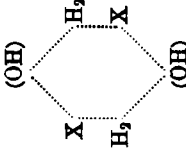
(Siehe die Tabellen auf Seite 2806—2809)

Bei Betrachtung der Tabelle I tritt zunächst der Umstand ohne Weiteres hervor, dass alle den Chinoncharakter tragenden Verbindungen farbig sind, ebenso wie alle dieses Charakters entbehrenden Körper farblos erscheinen.

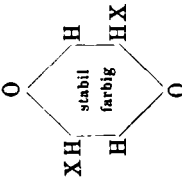
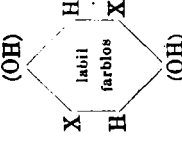
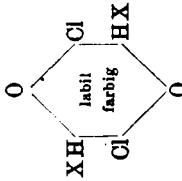
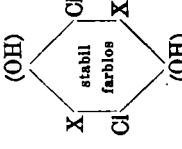
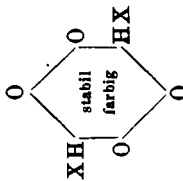
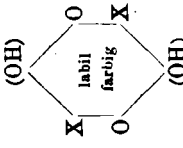
Bemerkenswerth ist ferner, dass die halogenfreien Atomcomplexe in ihren stabilen Formen den Gruppen mit höherwerthigem Kohlenstoffkern angehören, während umgekehrt die halogenhaltigen Atom-

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Zeitschr. für Krystallogr. X, 3 u. 344; Ann. Phys. Chem. N. F. XXV, 173; Zeitschr. für phys. Chem. I, 22 u. 49; ferner: Diese Berichte XIX, 2229 u. 2235; XIX, 26 u. 2385; XX, 1313 u. 2796.

Tabelle I.

Gruppe des Hexamethylens	Gruppe des Paradimethintetramethylens	Gruppe des Paradimethylentetramethylens	Gruppe des Hexamethylens
			
 <p>Chinontetrahydrop.<sup>1)</sup> p-Diketohexamethylenp. Succinyllobernsteinsäureäther</p>	—	 <p>[Hydrochinondihydrop.]</p>	—

<sup>1)</sup> Der Succinyllobernsteinsäureäther erscheint in feinen Krystallen fast farblos, doch besitzen compactere Krystalle sowie das durch Kohlensäure aus alkalischer Lösung gefällte Pulver des Körpers deutlich grüne Farbe.

—	 Chinodihydrop.	—	 Hydrochinonp.
—	 Dichlorechinondihydrop.	—	 Dichlorhydrochinonp.
 Tetraketohexamethyleanp. <sup>1)</sup>	—	 Dioxychinonp.	—

<sup>1)</sup> Da die beiden Modificationen des Atomcomplexes  $C_6H_2O_4(COOCH_3)_2$  entsprechend dem Chinoncharakter der abzuleitenden Constitutionsformeln farbbig sind, so bleibt es ungewiss, welcher der letzteren jede Erscheinungsform entspricht. Wir haben der stabilen, in asymmetrischen Blättchen krystallisirenden Modification von etwas hellerer Farbe die Constitution des Tetraketohexamethyleanderivates erteilt. Vergl. Zeitschr. für physiol. Chemie I, 49.

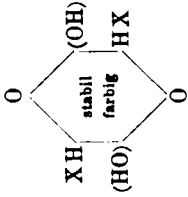
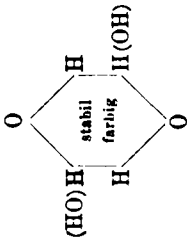
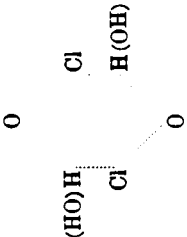
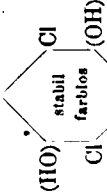
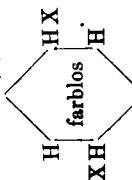
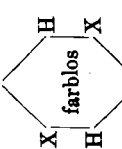
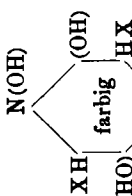
—	 <p>Dioxychinon-dihydrop.</p>	—	<p>(OH)</p> <p>X (OH)</p> <p>(HO) X</p> <p>(OH)</p> <p>[Tetraoxybenzolp.]</p>
—	 <p>p-Dioxychinon-dihydrür</p>	—	<p>(OH)</p> <p>(HO) H</p> <p>H (OH)</p> <p>(OH)</p> <p>[Tetraoxybenzol]</p>
—	 <p>[p-Dichlordioxychinon-dihydrür]</p>	—	<p>(OH)</p>  <p>(OH)</p> <p>p-Dichlordioxychinon-dihydrür</p>



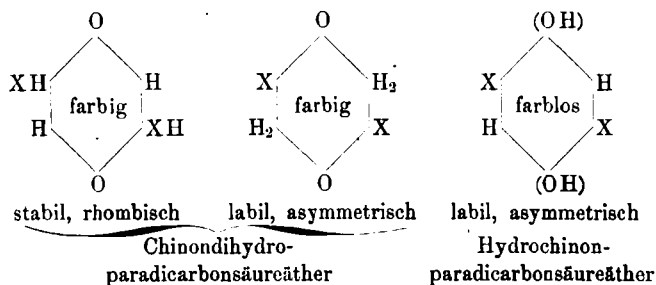
Tabelle II.

Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers <sup>1)</sup> Phenylhydrazid des Succinylobernsteinsäureäthers <sup>2)</sup>	—	 <p>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)</p> <p>farblos</p> <p>O(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)</p> <p>Diacetylderivat des Succinylobernsteinsäureäthers<sup>3)</sup></p>	—
—	Der Nachweis eines Derivates des Atomcomplexes C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> X <sub>2</sub> , wodurch dessen Chinoncharakter bethätigt wird, fehlt bis jetzt	•	 <p>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)</p> <p>farblos</p> <p>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)</p> <p>Diacetylderivat des Hydrochinonp.<sup>4)</sup></p>
—	Dioxim des Dioxychinondihydrop.	 <p>N(OH)</p> <p>farbig</p> <p>N(OH)</p> <p>Dioxim des Dioxychinondihydrop.</p>	—

complexe in ihren stabilen Modificationen zu der Gruppe mit niedrigster Werthigkeit des Kohlenstoffkernes zu rechnen sind <sup>1)</sup>.

Die der zweiten Gruppe angehörigen Constitutionsformeln lassen zwei Möglichkeiten der Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküles zu. Wie O. Lehmann gefunden hat, tritt in der That einer der hierher gehörigen Körper, nämlich  $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$  ausser in den in der Tabelle erwähnten noch in einer dritten und zwar farbigen, labilen, asymmetrischen Modification auf. Nach dem oben angeführten Satze muss auch diese Erscheinungsform einem bestimmten desmotropen Zustande entsprechen. Die Körperfarbe lässt auf den Chinoncharakter desselben schliessen, und wir stehen nicht an, diese Modification mit dem dritten der Theorie nach möglichen desmotropen Zustande in Beziehung zu bringen. Entsprechend dem Chinoncharakter der beiden unten angeführten Formeln sind zwei Erscheinungsformen farbig, und es kommt das charakteristische Bestimmungsmerkmal in Wegfall. Es möge jedoch die Vermuthung ausgesprochen werden, dass diejenige Vertheilung der Wasserstoffatome, bei welcher diese in möglichster Nachbarschaft zu der stark negativen Gruppe  $COOC_2H_5$  stehen, der stabilen Erscheinungsform des Körpers entspreche.

Für den Atomcomplex  $C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2$  sind also die drei möglichen desmotropen Zustände durch drei physikalisch verschiedene Erscheinungsformen charakterisirt:



Zum Schlusse sei noch einer ganz eigenthümlichen Eigenschaft der vier den beiden ersten Gruppen angehörenden halogenfreien Carbon-säureäther gedacht. Dieselben bilden mit einander Mischkrystalle <sup>2)</sup>. Es scheint dieses Verhalten mit dem Chinoncharakter dieser Substanzen zusammenzuhängen, da O. Lehmann nachgewiesen hat, dass der labile, farblose Hydrochinonparadibutylcarbonatäther mit dem Succinylobernsteinsäureäther Mischkrystalle zu bilden nicht im Stande ist.

Im Vorstehenden haben wir eine möglichst klare Zusammenfassung unserer theilweise schon früher ausgesprochenen Ansichten zu geben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1313 u. 2796.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2235 und Zeitschr. für phys. Chem. I, 22 u. 49.

versucht, um in Zukunft Missverständnissen vorzubeugen: Auf einem solchen Missverständnisse beruht wohl auch die Aeusserung von Heymann und Königs<sup>1)</sup>, dass die Bildung der »Dioxyterephthalsäure« aus dem Phosphorsäureäther des Thymohydrochinons ihrer Auffassung als Diketokörper widerspreche, da für den Eintritt einer Umlagerung hinreichende Gründe kaum vorhanden seien.

Zürich und Würzburg, im October 1887.

#### 580. W. Marekwald: Zur Kenntniss der Furfuranverbindungen.

(Eingegangen am 24. October; theilweise vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Constitution der Furfurangruppe aufzuklären, hatte Baeyer<sup>2)</sup> mit Hülfe der Perkin'schen Reaction zur Synthese ungesättigter Säuren aus Aldehyden, Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren, die Furfurakrylsäure  $C_4H_3O_3 \cdot CH:CH \cdot COOH$  aus Furfurol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid dargestellt und durch Reduction derselben mittelst Natriumamalgam die Furfurpropionsäure  $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$  erhalten. Bei der Oxydation der letzten Verbindung mittelst Bromwasser und Behandlung des Productes mit Silberoxyd resultirte eine zweibasische Säure  $C_7H_8O_5$ , die Furon-säure<sup>3)</sup> genannt wurde und bei der Reduction eine Säure  $C_7H_{10}O_5$ , Hydrofuronsäure<sup>4)</sup> genannt, lieferte. Da das Verfahren, durch das es so gelungen war, den Furfurankern zu lösen, die Möglichkeit sehr radikaler Veränderungen in dem Moleküle der bezeichneten Verbindungen nicht ausschliesst, so stellte ich es mir zur Aufgabe, die von Baeyer beabsichtigte Wirkung auf einem Wege zu erreichen, der weitgehende Veränderungen auszuschliessen schien. Bevor ich indess auf diese Versuche eingehe, mögen einige Beobachtungen, die bei näherem Studium des Ausgangsmaterials gemacht wurden, Erwähnung finden.

Die Furfurakrylsäure wurde auf dem von Baeyer angegebenen Wege mit geringen Abänderungen dargestellt. Der genannte Autor erhitzte 1 Theil Furfurol mit 2 Theilen Natriumacetat und 4 Theilen Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang zum Sieden und erhielt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2396.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 357.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 696.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 697.