

263. J. Guinchard: Ueber einige Derivate des Succinylobernsteinsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die folgenden Versuche schliessen sich an die Untersuchungen von Hantzsch¹⁾ und seinen Schülern über die Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters an, namentlich an die bei den Dichlor- und Dibrom-Derivaten beobachteten eigenthümlichen Farbenänderungen unter verschiedenen äusseren Bedingungen, die schon damals im Zusammenhang mit intramolekularen Atomumlagerungen auf Desmotropie zurückgeführt worden sind im Sinne der Formeln:

$C_6(OH)_2X_2(COOR)_2$, Dihalogenhydrochinondicarbonsäureester (farblos).

$C_6O_2X_2(COOR)_2H_2$, Dihalogenchinonhydrodicarbonsäureester (farbig).

Diese nur bei Dichlor- und Dibrom-Derivaten studirten Erscheinungen sollten auch auf die Jod- und Fluor-Derivate ausgedehnt werden; sie scheiterten zwar in der Fluorreihe, da alle Versuche zu deren Darstellung misslangen, ergaben aber in der Jodreihe das erwartete Resultat und zwar so, dass man den graduell verschiedenen Einfluss der drei Halogene auf die Stabilität der beiden Modificationen sehr deutlich erkennt.

Dijodhydrochinondicarbonsäureester, $C_6(OH)_2J_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht aus dem nach Böniger dargestellten Dibromester und Jodkalium durch mehrstündiges Kochen der Lösung in gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol, wobei man so lange erhitzt, bis eine mit Wasser ausgefällte Probe etwa bei 167° schmilzt. Der beim Erkalten grösstentheils ausgeschiedene, zum Theil mit Wasser aus der Mutterlauge gefällte Ester wird durch Umkrystallisation aus heissem Benzol (nicht Alkohol) in blendend weissen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 167° erhalten, die sich unmittelbar darauf unter Jodausscheidung zersetzen. Die zahlreichen, sorgfältig ausgeführten Analysen ergaben in Folge Ueberganges von Jod in die Absorptionsapparate stets etwas zu hohe Werthe.

$C_{12}H_{12}O_6J_2$. Ber. C 28.5, H 2.4, J 50.1.

Gef. » 29.0, 29.4, 29.3, » 2.7, 2.6, 2.9, » 49.8.

Der einmal farblos erhaltene Ester krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in weissen Nadeln; dagegen sind die Lösungen in Benzol, Aether und Chloroform intensiv grün; fast farblos ist nur die alkoholische Lösung bei tiefer Temperatur (in Kältemischung), allein sie färbt sich schon bei gelindem Erwärmen intensiv grüngelb,

¹⁾ Diese Berichte 21, 1754. Zeckendorf, diese Berichte 20, 1308, 2796. Böniger, diese Berichte 21, 1758.

um beim Erkalten ihre Farbe wieder fast zu verlieren. Intensiv grün ist auch der geschmolzene Ester, ehe er sich unter Ausstossung des violetten Joddampfes zersetzt.

Diese Farbenänderungen des Dijodesters lassen sich auch unter denselben Bedingungen bei den analogen Dichlor- und Dibrom-Estern nachweisen, was im Wesentlichen schon bekannt war. Doch ist bei diesen Estern die Farbe ihrer alkoholischen Lösung schwächer, und die Aenderung der Farbenintensität mit der Temperatur weniger hervortretend. Es werde auch daran erinnert, dass die Farblosigkeit der alkoholischen Lösung im Gegensatz zu den übrigen farbigen Lösungen darauf zurückzuführen ist, dass mit Alkohol ein (beim Dichlor-ester auch isolirtes) Alkoholat¹⁾ entsteht, das beim Erwärmen in seine Componenten zerfällt und den Uebergang von dem farblosen Hydrochinontypus zu dem durch die grüne Farbe charakterisirten Chinontypus bedingt.

Versuche zur Darstellung der Dijodhydrochinoncarbonsäure scheiterten daran, dass bei dieser Verseifung stets auch gleichzeitig (anscheinend sogar zuerst) das sehr locker haftende Jod aus dem Molekül entfernt wurde.

Dagegen erhält man durch Oxydation, am besten durch concentrirte Salpetersäure in alkoholischer Lösung, sehr glatt den

Dijodchinondicarbonsäureester, $C_6O_2J_2(COO C_2H_5)_2$.

Derselbe scheidet sich hierbei sofort rein in kleinen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen und schwer in Aether und Alkohol, leicht in Benzol löslich sind.

$C_{12}O_6H_{10}J_2$. Ber. C 28.6, H 2.0.

Gef. » 29.6, » 2.3.

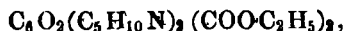
Im Uebrigen verhält sich das Dijodderivat genau wie die Dichlor- und Dibrom-Ester. Nebenbei sei hier bemerkt, dass sich auch letzterer aus dem Dibromhydrochinonester weit bequemer, als nach der bisherigen Methode, d. i. durch Oxydation mit Brom im Sonnenlicht, nach dem oben angegebenen Oxydationsverfahren durch Salpetersäure darstellen lässt und in reinem Zustande nicht bei 221° (Böniger), sondern bei $225-226^{\circ}$ schmilzt.

Die Dihalogenchinondicarbonsäureester gehen mit Ammoniak (und Aminen) in Diamidochinondicarbonsäureester²⁾ über. Von den hierher gehörigen Verbindungen habe ich einige neu dargestellt.

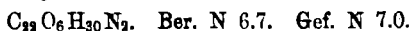
¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 21, 1758.

²⁾ Zeckendorf l. c.

Dipiperidochinondicarbonsäureester,



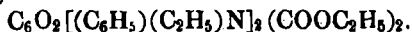
entsteht sowohl aus dem Dichlorester als auch aus dem Dijodester durch Digestion mit 4 Mol.-Gew. freiem Piperidin (oder zweckmässiger mit 2 Mol.-Gew. Piperidin und 2 Mol.-Gew. Natron).



Die Verbindung bildet prachtvoll dunkelviolette Krystalle vom Schmp. 148° , ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Wasser, nicht fähig, mit Säuren Salze zu bilden, und wird von Natron unter Abspaltung von Piperidin in Dioxychinondicarbonsäureester und durch Reduction in Tetraoxyterephthalsäureester verwandelt.

Mittels Monoäthylanilin und Dichlorchinonester erhält man sehr glatt

Äthylanilidochinondicarbonsäureester,



Derselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, rothviolette Nadeln vom Schmp. 182° .

Die Versuche zur Darstellung von Fluorderivaten durch Einwirkung von Fluorsilber auf die erwähnten Chlor-, Brom- und Jod-Ester scheiterten daran, dass höchstens eine Oxydation bezw. Verschwärzung erfolgte. Die Versuche, mittels Diazotirung Fluorderivate und auch Cyanderivate zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromhydrochinondicarbonsäureester entsteht ein gelbes Additionsproduct, der Gewichtszunahme nach wahrscheinlich von 1 Mol. Ester + 2 Mol. Zinkäthyl, das mit Wasser oder Säuren den ursprünglichen Ester regenerirt; dagegen wurde der Dichlorchinonester durch Zinkäthyl in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel verwandelt, dessen nähere Untersuchung vorbehalten bleibt.

**264. P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig:
Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyryonverbindungen.**

[Erste Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Untersuchung der Oxime der Hydropyryonverbindungen sind wir auf eine sehr interessante Thatsache gestossen. Die von uns erhaltenen Oxime besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, sich mit mehreren Substanzen direct zu verbinden. Die Fähigkeit der Oxime zur directen Verbindung bietet keine Neuigkeit dar. Nach V. Meyer und Auwers vereinigen sich das Benziloxim und das