

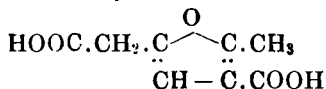
290. Hypolyt Trephillieff:

Eine Synthese des Tetrahydrochinon-dicarbonsäurediäthylesters.

[Mittheilung a. d. Laborat. des Prof. Dr. J. Ossipoff, Universität Charkow.]

(Eingegangen am 14. April 1906.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung bereits erwähnt wurde, findet sich in einer gemeinschaftlichen Untersuchung von Fittig und Hantzsch¹⁾ die Meinung ausgesprochen, dass die Sylvancarbonsäure und die Methronsäure identisch seien. Für die Sylvancarbonsäure ist von Polonowsky²⁾ die Constitutionsformel



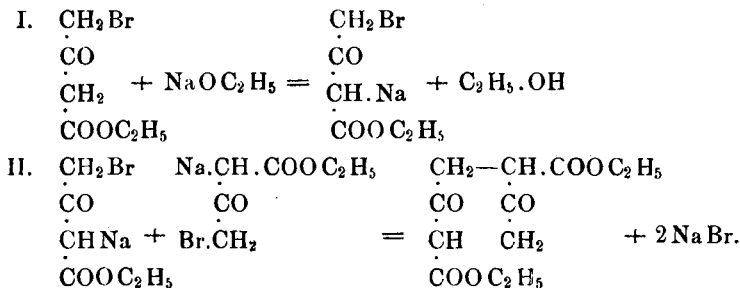
aufgestellt werden. Um diese Formel zu bestätigen, habe ich versucht, die Verbindung nach einer anderen Methode zu synthetisiren. Zu diesem Zwecke liess ich in einer ätherischen Lösung 1 Mol.-Gew. Natrium-acetessigester mit 1 Mol.-Gew. γ -Brom-acetessigester reagiren. Es war zu vermuthen, dass die Reaction nun so verlaufen würde, wie dies von Nef³⁾ angegeben ist, und wie sie sich bei den analogen Synthesen des Diacetopropion- und Diacetobuttersäureesters vollzieht. Die Reaction führte jedoch zur Bildung eines gelben, krystallinischen Körpers, der nach der Analyse und nach den physikalischen Eigenschaften sich als Tetrahydrochinon-dicarbonsäureester erwies.

0.3956 g Subst.: 0.8134 g CO_2 , 0.2122 g H_2O . — 0.4215 g Subst.: 0.8710 g CO_2 , 0.2254 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 56.25, H 6.25.

Gef. » 56.09, 56.35, » 5.96, 5.94.

Ich möchte mir erlauben, hier nur eine von den bekannten Synthesen dieses Esters zu erwähnen. Duisberg⁴⁾ hat die Verbindung durch Einwirkenlassen von Natriumäthylat auf den γ -Bromacetessigester erhalten und die Umsetzung durch das Schema erklärt:



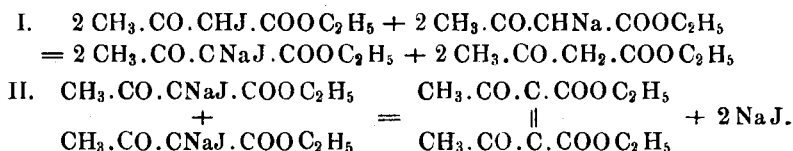
¹⁾ Diese Berichte 21, 3189 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. 246, 6.

³⁾ Ann. d. Chem. 266, 83.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 213, 149.

Es ist zu vermuthen, dass auch in meinem Falle der Körper nach dem Duisberg'schen Schema entsteht, und zwar in der Weise, dass Natriumacetessigester und γ -Bromacetessigester primär unter Bildung von Acetessigester und dem Natriumderivat des γ -Bromacetessigesters reagieren, und dass dann zwei Moleküle des so entstandenen Natriumderivates sich zum Tetrahydrochinonderivat condensiren.

Eine analoge Zersetzung des Natriumacetessigesters durch ein Haloödderivat desselben Esters stellt, meiner Meinung nach, die von Schönbrodt¹⁾ ausgeführte und bis jetzt nicht erklärte Synthese des Diacetyl-fumarsäureesters aus dem Natriumacetessigester und dem α -Jodacetessigester dar. Die Synthese sollte sich, falls diese Auffassung zutrifft, durch das Schema erläutern lassen:

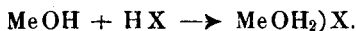


291. P. Pfeiffer: Ueber eine neue Klasse salzbildender Metallhydroxyde.

[Experimentell mitbearbeitet von M. Tapuach und W. Osann.]

(Eingegangen am 4. Mai 1906.)

Im Folgenden soll gezeigt werden²⁾, dass eine Klasse von Metallhydroxyden existirt, bei denen die Salzbildung mit Säuren nicht durch die Substitution der Hydroxylgruppe durch einen negativen Rest zu Stande kommt, sondern durch Addition eines Säuremoleküls unter Bildung eines Oxoniumsalzes (Aquosalzes), gemäss dem Schema:



Erst secundär entsteht aus dieser salzartigen Verbindung durch Abspaltung von Wasser das nicht dissociirende Substitutionsproduct MeX :



¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 196.

²⁾ In der von mir im Mai des Jahres 1902 in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. 31, 401 veröffentlichten Arbeit über Tetraquodipyridinchromsalze ist auf diese Art der Salzbildung schon hingewiesen worden; bald darauf im Juli erschien eine Publication von Wyrouboff, in welcher ähnliche Betrachtungen entwickelt werden (Bull. Soc. chim., Paris [3] 27, 666).