

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Halle a/S.

Ueber
Aethylenester zweibasischer Säuren und Phenole;
von *D. Vorländer*.

Theoretischer Theil.

Die neutralen Aethylen- und Methylenester der zweibasischen Säuren sind bisher kaum Gegenstand einer näheren Untersuchung gewesen.

Nemirowski¹⁾ erwähnt in einer vorläufigen Mittheilung einen aus Glycol und Phosgen entstehenden Kohlensäureäthylenester, der bei 39° schmilzt und bei 236° unzersetzt siedet. Den Aethylenester der Trithiokohlensäure beschreibt Husemann²⁾ als gut krystallisirbare Verbindung, während der Methylenester ein amorphes Pulver darstellt. Aus oxalsaurem Silber und Methylenjodid, Aethylenjodid oder -bromid versuchten Butlerow, Golowkinski³⁾, und Karetnikow⁴⁾ vergebens, zu entsprechenden Estern zu gelangen. Schon vor etwa 30 Jahren hat Lourenço⁵⁾ durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Glycol auf 300° einen neutralen Bernsteinsäureäthylenester erhalten, der sich nach einer kurzen Bemerkung von O. Davidoff⁶⁾ auch aus bernsteinsaurem Silber und Aethylenbromid bildet. Der Ester ist krystallinisch und schmilzt bei ungefähr 90°

¹⁾ Journ. pract. Chem. [2] **28**, 439.

²⁾ Diese Annalen **123**, 83 und **126**, 291.

³⁾ Diese Annalen **111**, 248 und 252.

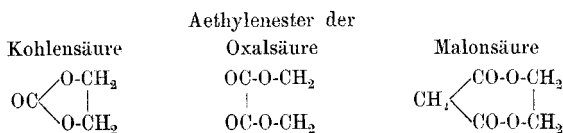
⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 410 Ref.

⁵⁾ Compt. rend. **50**, 607; diese Annalen **115**, 358; Journ. pract. Chem. **80**, 184; Ann. Chim. Phys. [3] **67**, 293.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 406.¹⁾

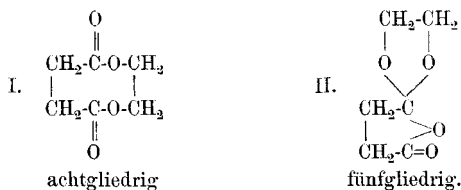
V. v. Richter⁷⁾ stellte im Jahre 1879 die Darstellung der Aethylenester von isomeren Dioxybenzolen in Aussicht. Eine weitere Veröffentlichung hierüber hat er jedoch nicht erfolgen lassen. Dagegen erhielten Fittig und Remsen⁸⁾ die Carbon-säuren solcher Dioxybenzoldimethylen- und -Aethylenester synthetisch aus Protocatechusäure.

Wenn man die Constitutionsformeln unter einander vergleicht, welche den neutralen Aethylenestern der einfachsten zweibasischen Säuren zukommen müssten, so findet man die *Zahl der ringschliessenden Glieder* als wesentlichen Unterschied:



Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den isomeren Dioxybenzolen.

Bei dem *Bernsteinsäureäthylenester* kommen zwei Möglichkeiten in Betracht, je nach der Ableitung des Esters von einer symmetrischen oder unsymmetrischen Bernsteinsäure:

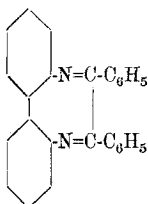


Nach allen Erfahrungen, welche man über die Natur der Ringschliessung gesammelt hat, würde der Bildung einer fünfgliedrigen Verbindung kaum etwas im Wege stehen. Die Existenz eines achthgliedrigen Ringes dagegen hat wenig Wahrscheinlichkeit. Deutlich zeigt sich die Abneigung zur Bildung solcher Ringe in der Unmöglichkeit, die Normal-Pimelinsäure in

⁷⁾ Journ. pract. Chem. [2] **20**, 208.

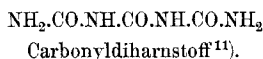
⁸⁾ Diese Annalen **168**, 94 und 99.

ein Anhydrid zu verwandeln⁹⁾ Die Adipinsäure ist unzersetzt destillierbar. Unter den Substanzen, welchen eine achtegliedrige Structur zugeschrieben wird, ist das von Täuber¹⁰⁾ dargestellte Condensationsproduct von Benzil und Di-o-diamido-diphenyl als das einzige zu erwähnen, dessen Constitution als erwiesen gelten darf:



In manchen Fällen wird da, wo ein fünf- oder sechsgliedriger Ring nicht entstehen kann, die Tendenz zur Verdoppelung bemerkbar. Charakteristisch ist folgende Reihe von Säureamiden:

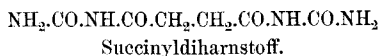
Kohlensäure (COCl_2) und Harnstoff giebt:



Oxalsäure¹²⁾ (mit PCl_3): $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ | \\ \text{NH-CO} \end{array}$
fünfgliedriger Ring.

Malonsäure¹³⁾ (mit POCl_3): $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \text{NH-CO} \end{array} \text{CH}_2$
sechsgliedriger Ring.

Bernsteinsäure¹⁴⁾ (Succinylchlorid):



⁹⁾ Volhard, diese Annalen **267**, 80.

¹⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3287.

¹¹⁾ Journ. pract. Chem. [2] **5**, 39.

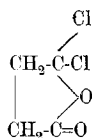
¹²⁾ Bull. soc. chim. **18**, 97; **21**, 107.

¹³⁾ Bull. soc. chim. **31**, 146.

¹⁴⁾ Journ. pract. Chem. [2] **9**, 301.

Das in der einfachsten Gestalt achtgliedrige Salicylid wird auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen von Anschütz¹⁵⁾ als 16-gliedriges Tetrasalicylid angesprochen. Vielgliedrige Verbindungen sind ferner von Lellmann¹⁶⁾, Bamberger¹⁷⁾ u. A. beschrieben worden.

Man durfte erwarten, dass — in Folge des verschieden gestalteten Ringes — die Bildung der Aethylenester mit der Constitution der Säure (bezw. ihrer Salze oder Chloride) im Zusammenhang stehen würde. Es war die Möglichkeit gegeben, die Frage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, ob den Säuren vom Typus der Bernsteinsäure eine *symmetrische oder unsymmetrische Constitution* zuzuschreiben sei. Der symmetrische Bernsteinsäureäthylenester (I) konnte aus dem Silbersalz, der andere (II) aus Succinylchlorid¹⁸⁾ darstellbar sein, wenn dieses im Sinne der unsymmetrischen, besonders von Auger¹⁹⁾ vertheidigten Formel



in Reaction tritt. Ganz den Estern der Bernsteinsäure entsprechend würden sich die *Aethylenester der Fumarsäure und Maleinsäure* verhalten, falls der letzteren die von Roser und Anschütz angenommene Constitution zukommt:

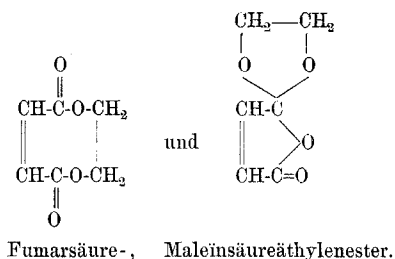
¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3510.

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 662.

¹⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 200.

¹⁸⁾ Vergleichende Untersuchungen der auf verschiedenem Wege gewonnenen Ester zweibasischer Säuren sind gemacht worden von Graebe (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 860; diese Annalen **238**, 326) bei der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure und von Emery an dem Bernsteinsäuredimethylester (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3185).

¹⁹⁾ Bull. soc. chim. **49**, 345.



Den unsymmetrischen Estern müsste man den Kohlensäureäthylenester seiner fünfgliedrigen Structur nach an die Seite stellen, dem Succinylchlorid das Phosgen bezüglich der Stellung der Chloratome an einem Kohlenstoffatom:



Durch meine Versuche wird es wahrscheinlich, dass eine *Beziehung zwischen der Constitution der Säuren und der Natur der Aethylenester* besteht. Während die Kohlensäure mit grosser Leichtigkeit einen flüchtigen, monomolekularen Ester zu bilden im Stande ist, gelingt die Darstellung einer solchen Verbindung aus der Bernsteinsäure nicht. Es entsteht vielmehr ein polymolekularer, auch im Vacuum nicht destillirbarer Ester. Gleichgültig ist es, ob man zu dessen Darstellung von dem Silbersalz oder vom Succinylchlorid ausgeht, oder ob man ihn, wie Lourenço, durch Erhitzen von Glycol mit Bernsteinsäure gewinnt.

Phosgen verhält sich hier ganz anders als *Succinylchlorid*²⁰⁾. Wenn dem letzteren die unsymmetrische Constitution zukäme, so ist bei der allgemein beobachteten Tendenz zur Bildung fünfgliedriger Ringe unverständlich, warum es nicht einen

²⁰⁾ Die Verfolgung derselben Verhältnisse an Aethylderivaten der Phtalsäure und Tetrachlorphtalsäure scheiterte an der Schwierigkeit, die entstehenden Producte zu charakterisiren und rein darzustellen.

monomolekularen Ester (II) liefert, der in seinem chemischen und physikalischen Verhalten die Verwandtschaft mit Methyl- oder Aethylsuccinat zeigt. Die Ringschliesung an sich ändert ja an dem Charakter der Verbindung wenig, wie dies an dem Aethylencarbonat und an dem unten beschriebenen Brenzcatechinäthylenäther ersichtlich ist. Ich glaube daher, das verschiedene Verhalten bei der Aethylenesterbildung auf die Constitution der Säure oder ihrer Derivate zurückführen zu müssen. Im Phosgen befinden sich die Chloratome an einem Kohlenstoffatom, im Succinylchlorid aber nicht, und der Unterschied wird erst offenbar, wenn die Chloratome durch Umsetzung gezwungen werden, einen ringförmigen Körper zu bilden.

Es hat sich im Allgemeinen herausgestellt, dass es *zwei Arten von neutralen Aethylenestern* giebt:

1) Monomolekulare Ester, deren Eigenschaften nicht wesentlich abweichen von denjenigen anderer Ester;

2) polymolekulare Ester sind nicht flüchtig und schwer krystallisirbar, auch dann, wenn die gewöhnlichen Ester diese Eigenschaften in hohem Grade besitzen.

Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich hauptsächlich auf Aethylsuccinat und im Zusammenhang hiermit auf die Ester der Kohlensäure, Fumarsäure, Maleinsäure, des Hydrochinons und Brenzcatechins. Die unbekannten Aethylenester der Malonsäure und Oxalsäure aus den Silbersalzen darzustellen, ist mir nicht gelungen. Oxalsäures Silber zerfällt mit Aethylenbromid keineswegs so glatt in Kohlensäure, Aethylen und Bromsilber, wie dies von Karetnikow²¹⁾ angegeben wird. Es entsteht bei vorsichtiger Einwirkung ein gegen 85° schmelzender, in kohlensaurem Natrium unlöslicher Ester, jedoch von anderer Zusammensetzung, als der gesuchte. Dieser wird wahrscheinlich aus dem noch nicht genauer bekannten Oxalylehlorid²²⁾ zu erhalten sein.

²¹⁾ loc. cit.

²²⁾ Fauconnier, Compt. rend. **114**, 122.

Was den *Bernsteinsäureäthylenester* anlangt, so war zunächst festzustellen, ob der Verbindung von Lourenço überhaupt der Name „Aethylenester“ zukomme: ich erhielt bei der Zersetzung

mit Bromwasserstoff Aethylenbromid und Bernsteinsäure,
mit Alkalien: Bernsteinsäure Salze,

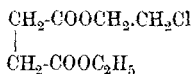
mit Ammoniak: Succinamid,

mit Phenylhydrazin: Succinylphenylhydrazid,

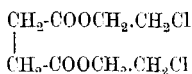
mit Natriumäthylat: Succinylbernsteinsäureäthylester.

Die Verbindung ist indifferent gegen kochendes Essigsäureanhydrid und unlöslich in Alkalicarbonaten. Die Auffassung als neutraler Bernsteinsäureäthylenester erscheint demnach berechtigt.

Das Product, welches beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Glycol entsteht, fand ich identisch mit dem aus bernsteinsaurem Silber und Aethylenbromid erhaltenen. Beide schmelzen bei 88—90°, sind nicht destillirbar und krystallisiren aus viel siedendem Alkohol in kleinen, verästelten Nadeln. Succinylchlorid und Glycol liefern vornehmlich chlorhaltige Ester. Das destillirbare Oel besteht nach der Behandlung mit Alkohol aus *Aethylchloräthylsuccinat*,



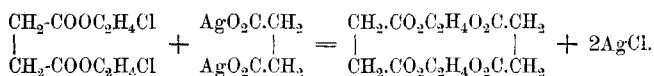
und *Bernsteinsäurebischloräthylester*,



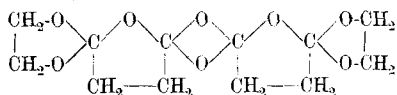
Der letztere Ester, welcher bei 205° unter 30 mm Druck siedet, bildet sich auch aus Succinylchlorid und Aethylenchlorhydrin. Der nach wiederholtem Unkrystallisiren chlorfreie Rückstand der Destillation, welcher ohne Zersetzung nicht mehr flüchtig war, lieferte den gegen 90° schmelzenden Aethylenester. Derselbe entsteht auch aus Dinatriumglycolat und Succinylchlorid.

Die *Molekulargewichtsbestimmungen* durch Gefrierpunktniedrigung in Phenol- und Eisessiglösung führen zum doppelten

Molekulargewicht. Der Ester darf daher mit grosser Wahrscheinlichkeit als *Dibernsteinsäurediäthylenester* aufgefasst werden. Dass hier auf keinen Fall das monomolekulare Aethylenderivat vorliegt, ergibt sich aus der Umsetzung zwischen bernsteinsäurem Silber und dem Bischloräthylester, welche sich in einfachster Weise nur durch die Gleichung formuliren lässt:

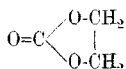


Die Reaction führt zu dem bei 90° schmelzenden Ester. Mit Sicherheit lässt sich jedoch eine solche ringförmige Constitution nicht erweisen. Ausgeschlossen ist wohl eine Constitution, wie die folgende:



Es müsste jeder beliebige andere Bernsteinsäureester dann gleichfalls zur Bildung von polymolekularen Verbindungen befähigt sein, was ohne Zweifel nicht der Fall ist.

Im Gegensatz zu dem Aethylensuccinat ist der *Kohlensäureäthylenester* eine leicht flüchtige, schön krystallisirende Verbindung, die in ihrem ganzen Verhalten dem Methylester gleicht. Dampfdichte und Gefrierpunktserniedrigung deuten auf das *einfache Molekulargewicht*:



Von besonderem Interesse musste nach diesen Erfahrungen die Kenntniss des *Fumarsäure- und Maleinsäureäthylenesters* sein: einerseits um die Säuren auf ihre Structurverschiedenheit zu prüfen, andererseits, um durch Reduction zu verschiedenen Aethylenestern der Bernsteinsäure zu gelangen. Das Resultat ist folgendes:

Fumarsaures Silber giebt beim Erwärmen mit Aethylenbromid einen bei 110° schmelzenden krystallinischen Ester,

maleinsaures Silber ein farbloses, sehr zähes Gummi, welches bei niederer Temperatur zu einem Glase erstarrt. Beide Producte liefern *bei der Reduction* mit Natriumamalgam in Eisessiglösung *den polymolekularen Bernsteinsäureäthylenester*. Es folgt hieraus eine analoge Zusammensetzung auch für die Aethylderivate der Fumar- und Maleinsäure.

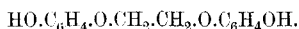
Ein Unterschied in der Structur dieser Säuren im Sinne der Formulirung von Roser und Anschütz ist demnach nicht wahrnehmbar.

Der *Fumarsäureäthylenester* verwandelt sich bei 150 bis 160° in ein unschmelzbares, in Lösungsmitteln unlösliches Glas. In Eisessig gelöst, lässt er sich jedoch ohne Veränderung stundenlang auf 180° erhitzen. Durch Spaltung mit Barytwasser entsteht fumarsaures Baryum; mit Bromwasserstoffsäure: Aethylenbromid neben Monobrombernsteinsäure und Fumarsäure; mit Ammoniak: Fumaramid. Brom addirt er unter Bildung des Aethylenesters der Dibrombernsteinsäure.

Das aus *maleinsaurem Silber* und *Aethylenbromid* erhaltene Gummi vermochte ich nicht anders zu reinigen, als durch fractionirte Fällung der Chloroformlösung mit Alkohol und Erhitzen im Vacuum bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Barytwasser spaltet unter Bildung von maleinsaurem Baryum. Ammoniak führt den Ester bei Zimmertemperatur in Fumaramid über. Der Ester ist im Gegensatz zum Fumarsäureester leicht löslich in Aceton. Jod bleibt bei niederer Temperatur ohne Einwirkung. Bei 170° verwandelt sich das Gummi (gelöst in Chloroform oder Eisessig) in einen gegen 92° schmelzenden Ester. Der oben beschriebene Fumarsäureester entsteht nicht. Die Vermuthung lag nahe, dass hier durch partielle Umlagerung ein gemischter Fumar-maleinsäurediäthylenester entstanden sei. Durch Spaltung mit Barytwasser konnte ich jedoch keine Maleinsäure nachweisen. Versuche zur Synthese eines solchen Esters aus *Fumarsäurebischloräthylester* (Schmelzp. 71°) und maleinsaurem Silber führten zu harzigen Körpern. Die Additionsproducte, welche mit Brom aus dem Maleinsäureester

und aus dessen Umlagerungsproduct entstehen, scheinen identisch zu sein. —

Im *Hydrochinon* sind die beiden Hydroxyle in einer Stellung, welche derjenigen in der Bernsteinsäure oder Maleinsäure entspricht. Aethylenbromid wirkt auf die alkoholische Lösung von Natriumäthylat und Hydrochinon bei 100° leicht ein. Es entsteht ein in Alkalien lösliches und ein unlösliches Product. Das eine wurde als *Aethylenbishydrochinon* charakterisirt:

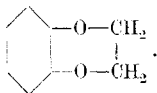


Die andere, in Alkalien sowohl als auch in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung wird durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylderivat verwandelt, darf demnach kaum als neutraler Aethylenäther angesehen werden. Die analytischen Daten gestatten die Feststellung der Zusammensetzung nicht.

Zum Vergleich untersuchte ich das Verhalten von Resorcin und Brenzcatechin gegen Aethylenbromid:

Resorcin bildet unter denselben Umständen wie Hydrochinon nur in Alkalien lösliche Producte. Ein neutraler Ester ist also nicht entstanden. Die dicken Oele destilliren selbst im Vacuum nicht unzersetzt, und ich vermochte eine einheitliche Verbindung nicht zu isoliren, obgleich mehrere hundert Gramm Resorcin im Autoclaven zur Verarbeitung kamen. Eine Trennung der entstehenden Ester wurde besonders dadurch unmöglich gemacht, dass auch die Derivate (Aethyl-, Benzyl, Acetyl-, Benzoyl-) sich kaum krystallisiren liessen.

Brenzcatechin liefert dagegen mit Leichtigkeit den bei 216° siedenden, mit Wasserdampf flüchtigen *neutralen* Aethylenester:



dessen Molekulargewicht sich aus der Dampfdichte ergibt.

Es ist ersichtlich, dass auch bei den Dioxybenzolen die Constitution im Zusammenhange mit der Esterbildung steht.

Experimenteller Theil.

I. Bernsteinsäureäthylenester.

Bernsteinsaures Silber und Aethylenbromid.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf die Silbersalze fand ich es *im Allgemeinen* zweckmässig, bei möglichst niedriger Temperatur und ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten. Erhitzen im geschlossenen Gefässe ist nicht vortheilhaft. Oberhalb 100° findet zuweilen, z. B. bei dem fumarsauren Silber, eine stürmische Reaction statt, bei welcher unter lebhafter Gasentwicklung Verkohlung eintritt. Die getrockneten Silbersalze werden mit Aethylenbromid gut vermischt und in Kölbchen mit Kühlrohr im Wasserbade erhitzt. Die Verarbeitung grösserer Mengen auf einmal verschlechtert die Ausbeute. Das Reactionsproduct, welches sich meist nur nach Zertrümmerung des Kolbens zerkleinern lässt, wird mit Chloroform ausgezogen. Die schwammigen Silberrückstände sind schwer zu filtriren; man erhält den Auszug fast vollständig durch fortgesetztes Auskochen und Decantiren.

Je 33 g *bernsteinsaures Silber* mit 21 g *Aethylenbromid* ($\frac{1}{7}$ der berechneten Menge Ueberschuss) 16 Stunden auf 95° und etwa 40 Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt, lieferten 5 g Rohproduct. Dasselbe bleibt nach dem Abdestilliren des Chloroforms zunächst ölig zurück, erstarrt aber bald beim Waschen mit Alkohol zu einer amorphen Masse. Zur Reinigung wird diese mit einer sehr verdünnten Sodalösung, dann mit kleinen Mengen Alkohol (90 procentig) ausgekocht. Das Product schmilzt hierbei zu einem gelblichen Oel, beim Erkalten erstarrend. Der Alkohol entzieht demselben halogenhaltige Körper. Schliesslich wird aus viel siedendem absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. Hierbei bleibt meist ein Theil der Verbindung ungelöst zurück. Durch fortgesetztes Kochen mit neuen Mengen Alkohol gelingt es jedoch, alles in Lösung zu bringen. Man erhält kleine, weisse Kry-

stalle, welche unter dem Mikroskop aus verzweigten und verschlungenen Nadeln zusammengesetzt erscheinen. Der im Vacuum getrocknete Körper schmilzt bei 88—90°. Er ist halogenfrei. (Erhalten 3,5 g aus je 33 g bernsteinsaurem Silber d. i. 25 pC. der Theorie.)

I. 0,3400 g gaben 0,6198 CO₂ und 0,1755 H₂O.

II. 0,1686 g „ 0,3082 CO₂ „ 0,0880 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₈ O ₄) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	50,00	49,71	49,84
H	5,55	5,73	5,79

Molekulargewichtsbestimmung:

I. in Eisessiglösung:

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,268	0,038	275
0,626	0,10	244
0,687	0,11	243
0,929	0,115	315

II. in Phenollösung:

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,509	0,145	263
0,632	0,17	279

Berechnet für (C₆H₈O₄)₂: 288.

Specifisches Gewicht nach dem Schmelzen: 1,345 bei 17°.

Der Bernsteinsäureäthylenester ist leicht löslich in Chloroform, Aethylenchlorhydrin, Eisessig, Phenol, Anilin, in warmem Aethylenbromid, Nitrobenzol; etwas löslich in Essigäther, Aceton, Benzol und siedendem Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol, in Glycol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Er ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, nicht destillirbar und zersetzt sich bei hoher Temperatur, selbst beim Erhitzen im Vacuum, vollständig.

Zum Vergleich mit dem Lourenço'schen Körper habe ich diesen aus Bernsteinsäure und Glycol dargestellt. Er ist mit dem beschriebenen Ester aus bernsteinsaurem Silber identisch.

Succinylchlorid und Glycol.

Glycol und Succinylchlorid mischen sich nicht; schüttelt man die beiden Oele durcheinander, so findet eine heftige, explosionsartige Reaction statt. Dennoch kann man die gewogene Menge Glycol auf das Chlorid vorsichtig aufschichten, zweckmässig in einem hohen Cylinder. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Berührungsstelle, und es entwickeln sich kleine Bläschen von Chlorwasserstoff. Wenn man den Cylinder sofort für kurze Zeit in kaltes Wasser einstellt, so gelingt es, die beginnende Reaction zu mässigen, welche sich durch gelindes Schütteln und nachfolgendes Abkühlen so weit führen lässt, bis sich die beiden Oele vermischen. Man erwärmt im Wasserbade auf $70-80^{\circ}$ und die Einwirkung ist beendet, wenn die Salzsäureentwicklung aufhört. Es entsteht ein dicker Syrup, der sich in absolutem Alkohol löst. Die Lösung scheidet nach 24stündigem Stehen einen weissen, krystallinischen, nicht destillirbaren Körper ab, der auch nach öfterem Umkrystallisiren aus 90 procentigem Alkohol chlorhaltig ist. Unter dem Mikroskop sieht man kleine vierseitige Täfelchen neben den verästelten Nadeln des Bernsteinsäureäthylenesters. Der Schmelzpunkt von Producten verschiedener Darstellung lag zwischen 63° und 72° .

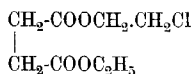
Diese Beobachtungen deuten ebenso wie die Analysen auf ein Gemenge hin, vermuthlich von Aethylenester und höher molekularen Chloräthylestern. Einen einheitlichen Körper vermochte ich daraus nicht zu gewinnen.

	Gefunden			
C	48,3	47,4	—	—
H	5,7	5,6	—	—
Cl	—	—	4,9	6,7

Aus der alkoholischen Mutterlauge fällt Wasser ein schweres Oel, das in Aether aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen fractionirt wurde. 155 g Succinylchlorid mit 62 g Glycol (in zwei Theilen verarbeitet) lieferten 110 g Oel neben 13 g des erwähnten krystallinischen

Gemenges. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet Zersetzung statt; bei 30 mm erhielt ich zwei Fractionen, 160—190°, 190—230° und einen nicht destillirbaren Rückstand.

Die Fraction 160—190° giebt ein bei 170—172° (30 mm) siedendes Oel, der Analyse nach *Aethylchloräthylsuccinat*:

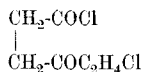


I. 0,4423 g gaben 0,7403 CO₂ und 0,2522 H₂O.

II. 0,3325 g „ 0,2302 AgCl.

	Berechnet für C ₈ H ₁₃ O ₄ Cl	Gefunden	
		I.	II.
C	46,04	45,64	—
H	6,23	6,33	—
Cl	17,02	—	17,12

Der Ester ist offenbar aus dem Chlorid



bei der Behandlung mit Alkohol entstanden. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Wasser.

Die Fraction 190—230° enthält den *Bernsteinsäurebis-chloräthylester*, eine dickliche Flüssigkeit. Siedep. 204—205° bei 30 mm.

I. 0,3812 g gaben 0,5596 CO₂ und 0,1753 H₂O.

II. 0,3286 g „ 0,3809 AgCl.

III. 0,1631 g „ 0,1894 AgCl.

	Berechnet für C ₈ H ₁₂ O ₄ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39,49	40,03	—	—
H	4,93	5,11	—	—
Cl	29,22	—	28,67	28,73

Derselbe Ester entsteht aus *Succinylchlorid* und *Aethylenchlorhydrin*.

Beide (25 g Chlorid und 30 g Chlorhydrin) werden unter Kühlung mit kaltem Wasser vermischt. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst. Man lässt eine Stunde stehen und erhitzt dann ein bis zwei Stunden auf dem Wasser-

bade. Das mit Sodalösung gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt unter 30 mm Druck vollständig bei 203—207° über. Erhalten 34 g d. i. 87 pC. der Theorie bezogen auf Succinylchlorid.

0,1763 g gaben 0,2075 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	29,22	29,12

Der Ester ist mischbar mit Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, kaum löslich in Petroläther und Wasser.

Der braungefärbte *Rückstand* (9,5 g) zersetzte sich bei der weiteren Destillation. Beim Erhitzen bis auf 265° gingen noch wenige Tropfen chlorhaltiger Oele über. In Chloroform aufgenommen, mit Alkohol gefällt und sechs Mal daraus unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, erhält er die Gestalt kleiner, weisser, chlorfreier Krystalle (Schmelzp. 89°), welche alle Eigenschaften des *Bernsteinsäureäthylenesters* haben.

0,2634 g gaben 0,4845 CO₂ und 0,1378 H₂O.

	Berechnet für (C ₈ H ₈ O ₄) ₂	Gefunden
C	50,00	50,16
H	5,55	5,81

Dass der Ester aus dem ursprünglichen Reactionsproduct durch die Behandlung mit Alkohol und Aether nicht abgeschieden war, findet eine Erklärung darin, dass er auch von diesen Lösungsmitteln in Gegenwart der chlorhaltigen Oele in reichlicher Menge aufgenommen wird.

Succinylchlorid und Dinatriumglycolat.

Um bei der Einwirkung von Succinylchlorid die Nebenwirkung der Salzsäure zu vermeiden, wendete ich in den folgenden Versuchen an Stelle des Glycols das Dinatriumglycolat an. Dieses habe ich anfangs durch Einwirkung von Natrium auf Glycol bereitet. Das Präparat enthält stets kleine Mengen Natrium neben unverändertem Glycol und verkohlt, wenn es warm mit Luft in Berührung kommt.

De Forcerand²³⁾ hat gezeigt, dass Glycol den Alkohol aus Natriumäthylat in der Hitze verdrängt unter Bildung von Mono- bzw. Dinatriumglycolat, welches sich zweckmässig in folgender Weise gewinnen lässt²⁴⁾:

Je 4,6 g Natrium werden in 60 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst, 6,2 g Glycol hinzugefügt; man erhitzt die Mischung im Oelbade. Wenn etwa $\frac{2}{3}$ des Alkohols im Wasserstoffstrome abdestillirt sind, lässt man die Temperatur langsam auf 150 bis 160° steigen und entfernt die letzten Reste des Alkohols im Vacuum.

Die weisse, zerfliessliche Masse von Dinatriumglycolat zerreibt man, übergiesst mit 50 ccm trockenem Benzol, erwärmt im Wasserbade gelinde am Rückflusskühler und trägt 15,5 g Succinylchlorid (in 50 ccm Benzol gelöst) in vier oder fünf Portionen ein. Sowie das Benzol zu sieden beginnt, sorgt man für Abkühlung desselben. Man lässt die Mischung einige Zeit stehen und kocht dann ein bis zwei Stunden. Das mit dem Chlornatrium abgeschiedene bräunlich gefärbte Product wird abfiltrirt, mit Wasser und verdünnter Sodalösung ausgekocht, getrocknet und mit Thierkohle aus viel siedendem Alkohol acht Mal umkrystallisirt. Erhalten 6,3 g.

Das Benzolfiltrat enthält noch kleine Mengen des Esters neben nicht angegriffenem Succinylchlorid. Der wässrige Auszug hinterlässt nach dem Eindampfen bernsteinsaures Natrium.

Die kleinen Krystalle des Aethylenesters schmelzen bei 88—89° und sind im Vacuum nicht destillirbar; überhaupt ist ihr Verhalten auch dasjenige des Esters aus dem Silbersalz.

I. 0,1758 g gaben 0,3197 CO₂ und 0,0939 H₂O.

II. 0,1356 g „ 0,2465 CO₂ „ 0,0680 H₂O.

III. 0,3201 g „ 0,5859 CO₂ „ 0,1654 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₈ O ₄) ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50,00	49,59	49,58	49,91
H	5,55	5,93	5,57	5,74

²³⁾ Compt. rend. **113**, 1049.

²⁴⁾ Vergl. auch Lippert, diese Annalen **276**, 166.

Molekulargewichtsbestimmungen von Präparaten verschiedener Darstellung:

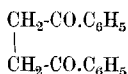
in Phenollösung:

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,694	0,17	306
0,708	0,165	321
0,956	0,25	286
0,974	0,265	270

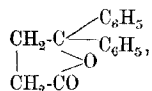
Berechnetes Molekulargewicht: 288.

Succinylehlorid.

Das Chlorid hat bekanntlich keinen scharfen Siedepunkt. Auger²⁵⁾ meint, dass das niedriger siedende Oel vornehmlich die symmetrische, das höher siedende die unsymmetrische Verbindung enthalte, denn das erstere ergab ihm 30 pC. Succinophenon



neben dem Lacton



das letztere nur 90 pC. Keton.

Ich fand, dass das frisch aus Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid bereitete Succinylehlorid (durch 20stündiges Erhitzen molekularer Mengen auf 120—130°) sich durch Fractioniren im Vacuum leicht von allem Phosphoroxychlorid befreien lässt. Die Reinigung durch Fällung mit Ligroin²⁶⁾ ist nicht erforderlich. Das farblose Präparat siedet bis auf den letzten Tropfen unter 25 mm Druck constant bei 103—104° (Temperatur des Bades 115°), erstarrt leicht beim Abkühlen in Eiswasser und schmilzt erst wieder bei 16—17°. Unter gewöhnlichem Druck siedet es nicht unzersetzt, man erhält kein farbloses Destillat. Der zwölfte Theil bleibt in Gestalt

²⁵⁾ Bull. soc. chim. **49**, 345.

²⁶⁾ Möller, Journ. pract. Chem. [2] **22**, 208.

Annalen der Chemie **280**. Bd.

eines braunen Harzes zurück, welches sich bei wiederholter Destillation von neuem bildet. Erhitzt man das Succinylchlorid 20 Stunden im Rohre auf $175-180^{\circ}$, so entsteht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nur $\frac{2}{3}$ des Chlorids (Siedep. $190-193^{\circ}$) wiedergewinnen lassen, während verkohlte Massen zurückbleiben. Salzsäure entweicht in Strömen. Ich glaube daher, dass der unscharfe Siedepunkt die Folge einer Zersetzung ist.

Für die Darstellung des Aethylenesters habe ich höher und niedriger siedende Theile verwendet, ohne einen Unterschied wahrzunehmen.

Verhalten des Bernsteinsäureäthylenesters.

Der Ester ist im Allgemeinen sehr beständig. Er schmilzt zu einem dicken Gummi, gegen 200° wird er dünnflüssig und erleidet beim Erhitzen bis auf 320° kaum eine Veränderung. An der Luft erhitzt, färbt er sich bräunlich.

Heisses *Benzoylchlorid* löst den Ester leicht auf, ohne ihn zu verändern. Ebenso verhält sich siedendes *Essigsäureanhydrid*, aus dem er durch Fällung mit Aether und durch Umkrystallisiren aus Alkohol wiedergewonnen wird (Schmelzp. $88-89^{\circ}$).

Natrium- oder *Kaliumcarbonat*-Lösung ist ohne Wirkung.

Alkalilauge löst ihn in der Kälte allmählich, schnell beim Erwärmen. 2 g Ester wurden mit 50 ccm chlorfreier 20 procentiger Natronlauge am Rückfluss erhitzt (2 Stunden lang nach erfolgter Lösung). Die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit ergab mit Silbernitrat bernsteinsaures Silber.

0,6650 g gaben 0,4307 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_4O_4Ag_2$	
Ag	65,06	64,77

Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure erhielt ich *Bernsteinsäure* (Schmelzp. 184°).

Durch partielle Spaltung des in der 20fachen Menge Anilin gelösten Esters mit alkoholischem Kaliumhydroxyd bei

Zimmertemperatur entstanden leichtzersetzliche Silbersalze, vermuthlich Gemenge von äthylen- oder oxäthylestersaurem und bernsteinsaurem Silber. Gefunden 55,8; 59,3; 56,2 pC. Ag.

Der Ester löst sich leicht in rauchender Salzsäure. Mit gesättigter *Bromwasserstoffsäure* entsteht nach 5—6 stündigem Erhitzen im Rohre auf 100° eine braune Lösung und ein Oel. Letzteres wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Es destillirt bei 129—131° vollständig über, erstarrt leicht in der Kälte, schmilzt dann wieder bei 9° und erweist sich auch sonst als *Aethylenbromid*. Die wässrige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen Bernsteinsäure, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren mit Thierkohle rein erhalten wurde (Schmelzpunkt 185°).

Wässriges *Ammoniak* (bei Zimmertemperatur gesättigt) verwandelt den Ester allmählich in *Succinamid*. Schon nach eintägigem Stehen bemerkt man neben dem feinpulverisirten Ester derbe Krystalle. Nach 5—6 Wochen wird abfiltrirt, das Amid aus Wasser umkrystallisirt. Schmelzpunkt gegen 250°.

I. 0,1950 g gaben 0,2952 CO₂ und 0,1230 H₂O.

II. 0,2030 g „ 43 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Berechnet für C ₄ H ₈ O ₂ N ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	41,35	41,29	—
H	6,89	7,02	—
N	24,14	—	24,43

Kochendes *Anilin* greift den Ester kaum an; bei anhaltendem Erhitzen entstehen harzige Producte.

Mit *Phenylhydrazin* bildet er leicht *Succinylphenylhydrazid*. Schmilzt man den Aethylenester (1 Theil) mit Phenylhydrazin (2 Theile) auf dem Wasserbade zusammen, so erstarrt die Mischung nach zweistündigem Erhitzen. Das Product wird mit Alkohol und Aether behandelt und wiederholt aus Eisessig mit Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält farblose Blättchen, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig.

- I. 0,1414 g gaben 0,3315 CO₂ und 0,0806 H₂O.
 II. 0,1715 g „ 27,8 ccm Stickgas bei 17,5° und 759 mm Druck.
 III. 0,1047 g „ 17,5 ccm „ „ 21° „ 756 mm „

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ N ₄	I.	II.	III.
C	64,42	63,93	—	—
H	6,04	6,33	—	—
N	18,79	—	18,81	18,92

Den Schmelzpunkt des Succinylphenylhydrazids ²⁷⁾ fand ich, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, bei 201°, bei 209° bis 210° oder bei 214° stets unter Zersetzung und Gasentwicklung. Das Präparat ist identisch mit dem aus Succinylchlorid und Phenylhydrazin entstehenden. Es ist unlöslich in Natronlauge, reducirt Silbernitrat- und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen und giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat die Bülow'sche Reaction.

Erwärmt man gleiche Gewichtsmengen Bernsteinsäureäthylenester und alkoholfreies *Natriumäthylat* drei bis vier Stunden im Wasserbade, so erhält man ein gelblich gefärbtes Reactionsproduct, welches sich leicht in Wasser auflöst. Verdünnte Schwefelsäure fällt *Succinylbernsteinsäureäthylester* flockig aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 127°. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau und giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

0,1430 g gaben 0,2930 CO₂ und 0,0800 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₆ O ₆ (C ₂ H ₅) ₂	
C	56,25	55,88
H	6,25	6,23

II. Kohlensäureäthylenester.

Phosgen und Glycol.

Wie bei der Einwirkung von Glycol auf Succinylchlorid, so entstehen auch aus Phosgen grössere Mengen chlorhaltiger

²⁷⁾ Freund und Goldsmith: Schmelzp. 208—209°; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2462. E. Fischer und Passmore: Schmelzpunkt 217—218°; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2734.

Oele, aber kein Product von den Eigenschaften des bernsteinsauren Äthylens.

20 g Glycol werden in der Kältemischung auf 23 cm Phosgen geschichtet und bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohre 30 Stunden sich selbst überlassen. Beim Oeffnen entweicht lebhaft Salzsäure. Das Reactionsproduct beginnt bei etwa 120° zu sieden. Das Thermometer steigt langsam bis auf 225°, wobei $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit überdestilliren. Der Rest geht bis auf wenige Tropfen bei 225—240° über und krystallisirt nach einigen Stunden. Im geschmolzenen Zustande leicht beweglich, erstarrt das Ganze schnell auf Zusatz eines Krystalls. Der Ester ist mit den niedriger siedenden Oelen flüchtig. Man kann ihn auch durch Destillation im luftverdünnten Raume von kleinen Mengen chlorhaltiger Ester kaum befreien. Wenn man den bei 160—225° siedenden Theil in Aether aufnimmt und in der Winterkälte mehrere Tage stehen lässt, so erhält man schöne Krystalle, oft centimeterlange Prismen. Nach wiederholter Krystallisation aus Aether ist das Präparat chlorfrei und schmilzt bei 39°.

0,2702 g gaben 0,4070 CO₂ und 0,1190 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₄ O ₃	Gefunden
C	40,91	41,07
H	4,54	4,88

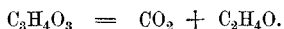
Molekulargewicht (Phenollösung):

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,718	0,595	90
1,121	0,905	93
	Berechnet:	88

Aus der Dampfdichte bei 300° (V. Meyer) ergibt sich 76 als Molekulargewicht.

Der Kohlensäureäthylenester siedet bei 238° unter 759 mm und bei 152° unter 30 mm Druck. Durch anhaltendes Sieden am Rückfluss erleidet er theilweise Zersetzung, wenn er nicht

ganz rein ist. Er färbt sich bräunlich, es entweicht Kohlensäure und Aldehyd:



Er ist in warmem Wasser löslich, flüchtig mit Wasserdämpfen, leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Essigäther, Alkohol und in warmem, wasserhaltigem Aether, weniger in trockenem; schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Von rauchender Bromwasserstoffsäure wird er gelöst und durch vierstündiges Erhitzen auf 100° im Rohre in Kohlensäure und Aethylenbromid gespalten. Beim Kochen mit Alkalien entsteht kohlen-saures Salz.

III. Fumar- und Maleinsäureäthylenester.

Fumarsaures Silber und Aethylenbromid.

Je 33 g fumarsaures Silber und 32 g Aethylenbromid werden 24 Stunden auf $90 - 95^\circ$ und 20 Stunden auf 100° erhitzt, dann mit Chloroform extrahirt. Den nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibenden Rohe er kocht man mit absolutem Alkohol anhaltend aus und krystallisirt ihn aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Chloroform (gleiche Volume). 33 g Silbersalz gaben im Durchschnitt 8 g Ester (56 pC. der Theorie). Aus Benzol, worin er sich beim Kochen nur wenig oder langsam löst, krystallisiren nach längerem Stehen mikroskopisch kleine, rosettenartig vereinigte Krystalle. Schmelzp. $109 - 110^\circ$.

I. 0,1599 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0661 H_2O .

II. 0,2027 g „ 0,3669 CO_2 „ 0,0833 H_2O .

	Berechnet für ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$) ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	50,70	50,62	50,28
H	4,22	4,59	4,56

Der Ester ist nicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Aceton, wenig löslich in siedendem Aceton, Benzol, löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Aethylenbromid.

Die Molekulargewichtsbestimmungen führten ebenso wie bei dem unten beschriebenen Maleinsäureester zu keinen übereinstimmenden Zahlen (gefunden in Phenollösung: Molekulargewicht 731, 352, 530). Aus Eisessig krystallisirt der Ester in der Kälte.

Bei anfangs vorsichtigem, dann stärkerem Erhitzen über der Flamme verknistert er. Durch fünfstündiges Erhitzen auf 150—160° verwandelt er sich unter Gelbfärbung und geringer Zersetzung in ein durchsichtiges, unschmelzbares, in Lösungsmitteln, sogar in Chloroform unlösliches Glas, wahrscheinlich in Folge von Polymerisation. Das Knistern entsteht durch die in hoher Temperatur unter Gasentwicklung eintretende Zersetzung und Zertrümmerung des Glases.

Warme *Natronlauge* löst den Ester allmählich auf. Die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Silbernitrat fumarsaures Silber, aus welchem Fumarsäure erhalten wurde.

0,2113 g Silbersalz gaben 0,1773 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_2O_4Ag_2$	
Ag	65,46	65,35

Bei der Verseifung des Esters mit *Barytwasser* (durch mehrwöchiges Digeriren im geschlossenen Gefässe bei 30—40°) erhält man *fumarsaures Baryum*, welches durch Zerlegung mit kalter verdünnter Schwefelsäure Fumarsäure liefert.

0,2251 g Salz gaben 0,1708 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_2O_4Ba + 3H_2O^{28)}$	
Ba	44,91	44,67

Wässriges *Ammoniak* (bei Zimmertemperatur gesättigt, 100 ccm) verwandelt den Ester (2 g) in wenigen Tagen in *Fumaramid*, das aus viel siedendem Wasser in kleinen Prismen krystallisirt, sich gegen 235° bräunt und bei 265°

²⁸⁾ Anschütz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2282.

unter Zersetzung und lebhaftem Aufschäumen schmilzt²⁹⁾. Es wird durch Barytwasser in fumarsaures Salz und Ammoniak gespalten.

0,2143 g gaben 46,8 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6O_2N_2$	
N	24,57	24,67

Bei 0° gesättigte *Bromwasserstoffsäure* zerlegt den Ester nach 16 stündigem Erhitzen auf 100° in *Aethylenbromid* und *Fumarsäure* bezw. *Monobrombernsteinsäure*, welche nach dem Erkalten zum Theil auskrystallisirt (Schmelzp. 158°³⁰⁾).

Der Fumarsäureester addirt in normaler Weise *Brom* unter Bildung des *Aethylenesters der Dibrombernsteinsäure*. 7 g Ester werden in 250 g heissem Aethylenbromid gelöst und nach dem Erkalten (der Ester scheidet sich in feinvertheiltem Zustande theilweise aus) 16 g Brom das Doppelte der berechneten Menge hinzugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Stehen im Sonnenlichte ist alles in Lösung gegangen. Petroläther fällt nun ein dickes Gummi, das in wenigen Stunden bei anhaltendem Waschen mit Alkohol amorph erstarrt. Aus einer Mischung von Aceton oder Benzol mit Petroläther scheiden sich kleine, farblose Krystalle ab, die bei 96° schmelzen. Erhalten 14 g, berechnet 14,9 g.

I. 0,2424 g gaben 0,2095 CO_2 und 0,0496 H_2O .

II. 0,2164 g „ 0,1912 CO_2 „ 0,0510 H_2O .

III. 0,1969 g „ 0,2426 AgBr.

IV. 0,1218 g „ 0,1541 AgBr.

V. 0,3374 g „ 0,4200 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden				
	$(C_6H_6O_4Br_2)_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	23,84	23,57	24,08	—	—	—
H	1,99	2,27	2,61	—	—	—
Br	52,98	—	—	52,42	53,07	52,97

²⁹⁾ Curtius, Koch: 232°, Journ. pract. Chem. [2] **38**, 478;

Hell, Poliakov: 266°, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 643.

³⁰⁾ Fittig: 159°, diese Annalen **188**, 88.

Der Ester ist löslich in Chloroform, Aethylenbromid, in heissem Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig, kaum löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

Versuche, durch Einwirkung von Diäthylanilin, Chinolin oder Natriumacetat eine Abspaltung von Bromwasserstoff zu veranlassen, führten zu undefinirbaren Producten. Ebenso wenig gelang es mit Anilin, welches leicht reagirt, den Aethylenester der Dianilinobernsteinsäure rein darzustellen.

Maleinsaures Silber und Aethylenbromid.

Die Umsetzung zwischen dem Silbersalz (je 33 g) und Aethylenbromid (20 g) verläuft unter denselben Umständen wie bei Fumarsäure und Bernsteinsäure. Der Chloroformauszug, welcher ein dickes Gummi in Lösung hält, kann von feinvertheiltem Bromsilber durch Filtriren nicht befreit werden. Man löst den unreinen Ester (erhalten 47 g aus 132 g maleinsaurem Silber), der mit Sodalösung, Wasser und Alkohol ausgekocht ist, in dem doppelten Gewichte Chloroform, erhitzt am Rückfluss zum Kochen und lässt eine Mischung von einem Theile Chloroform und drei Theilen absolutem Alkohol zutropfen. Der letztere fällt ein schweres Oel, welches sich leicht absetzt und das feinvertheilte Silber mit niederreisst. Die noch ein wenig trübe Flüssigkeit wird von dem Oele heiss abgegossen und durch fortgesetzten Zusatz von absolutem Alkohol in der Siedehitze so weit gereinigt, dass eine klare, farblose Lösung des Esters entsteht.

Da derselbe nicht destillirbar ist, so habe ich ihn mit Alkohol fractionirt gefällt und die Theile im Vacuum und im Wasserstoffstrome bei 110° — gegen 100° wird der Ester flüssig — bis zur Gewichtsconstanz erhitzt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, durchsichtiges, sehr zähes Gummi, in dünner Schicht firnissartig. In einer Kohlensäure-Aether-Kältemischung erstarrt er zu einem Glase. Die Analysen von zwei mittleren Fractionen ergaben folgende Zahlen:

A.

I.	0,5150 g	gaben	0,9386	CO ₂	und	0,2146	H ₂ O.
II.	0,2654 g	„	0,4814	CO ₂	„	0,1075	H ₂ O.
III.	0,2525 g	„	0,4590	CO ₂	„	0,1040	H ₂ O.
IV.	0,3326 g	„	0,6090	CO ₂	„	0,1350	H ₂ O.

B.

I.	0,1821 g	gaben	0,3355	CO ₂	und	0,0730	H ₂ O.
II.	0,2347 g	„	0,4300	CO ₂	„	0,1010	H ₂ O.
III.	0,1665 g	„	0,3065	CO ₂	„	0,0730	H ₂ O.

	Berechnet für (C ₆ H ₆ O ₄) ₂	Gefunden A.				Gefunden B.		
		I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.
C	50,70	49,71	49,47	49,57	49,94	50,23	49,97	50,20
H	4,22	4,63	4,50	4,58	4,51	4,45	4,78	4,87

Die letzten Fällungen enthalten einen kohlenstoffärmeren Körper, dessen Beimischung die Analysen zu niedrig ausfallen lässt:

	Gefunden		
C	48,9	48,0	48,1
H	4,5	4,2	4,7

Der Ester ist kaum löslich in Wasser, Alkohol Aether, Ligroin und Benzol, löslich in Chloroform, Eisessig, in warmem Äthylenbromid und — unterschiedlich vom Fumarsäureäthylenester — auch in Aceton.

Durch *Barytwasser* wird er zu *maleinsaurem Baryum* verseift.

0,3766 g gaben 0,3262 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₂ O ₄ Ba + H ₂ O	
Ba	50,93	50,92

Das Salz giebt im Gegensatz zum fumarsauren Baryum sein Krystallwasser ziemlich schwer ab. Bei 100° getrocknet, verliert es nicht an Gewicht. Es bleibt daher beim Eindampfen der wässrigen Lösung krystallwasserhaltig zurück und beim Kochen scheidet sich kein wasserärmeres Salz ab.

139,100 g bei 14,5° gesättigte Lösung hinterliessen 0,8113 C₄H₂O₄Ba + H₂O. 100 Theile Wasser lösen demnach 0,5837.

I. 0,1912 g des auf dem Wasserbade getrockneten Rückstandes gaben 0,1654 BaSO₄.

II. 0,6485 g maleinsaures Baryum verloren bei 130—135° 0,0418 Wasser (bei 110° 0,0123).

Berechnet für		Gefunden	
$C_4H_2O_4Ba + H_2O$		I.	II.
Ba	50,93	50,88	—
H ₂ O	6,69	—	6,44

In Berührung mit concentrirtem *Ammoniak* überzieht sich der Maleinsäureäthylenester schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten mit einer weissen Decke. Nach zwei bis drei Tagen ist das Gummi zu einem Pulver zerfallen. Der so erhaltene Körper krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen Prismen, bräunt sich beim Erhitzen gegen 235°, schmilzt bei 264—265°, zerfällt durch Spaltung mit Barytwasser in fumar-saures Baryum und Ammoniak und ist demnach *Fumaramid*.

I. 0,1905 g gaben 0,2935 CO₂ und 0,0905 H₂O.

II. 0,1833 g „ 39,6 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

III. 0,1818 g „ 39,5 ccm „ „ 21° „ 757 mm „

Berechnet für		Gefunden		
$C_4H_2O_2N_2$		I.	II.	III.
C	42,09	42,01	—	—
H	5,26	5,27	—	—
N	24,57	—	24,31	24,63

Durch rauchende *Bromwasserstoffsäure* bei 100° entsteht aus dem Ester *Aethylenbromid* und die wässrige Lösung liefert beim Einkochen Fumarsäure.

Brom im Ueberschuss wirkt auf den in Aethylenbromid gelösten Ester leicht und unter Erwärmung ein. Petroläther fällt ein schweres Oel, welches erst nach mehreren Tagen bei wiederholtem Waschen und Rühren mit Alkohol erstarrt. Zuweilen erhielt ich nur knetbare Massen, obgleich dieselben Bedingungen eingehalten waren. Das Product, welches fein zerrieben und über Natronkalk getrocknet war, ergab bei der Analyse nur annähernd stimmende Zahlen.

I. 0,2080 g gaben 0,1848 CO₂ und 0,0488 H₂O.

II. 0,2203 g „ 0,2685 AgBr.

III. 0,1734 g „ 0,2099 AgBr.

	Berechnet für (C ₆ H ₆ O ₄ Br ₂) ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23,84	24,22	—	—
H	1,99	2,60	—	—
Br	52,98	—	51,86	51,51

Der bromirte Ester ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, in warmem Essigäther und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Schmelzpunkt gegen 80°.

Im Anschluss an die Maleinsäure wurde auch die *Diphenylmaleinsäure* in den Kreis der Untersuchung gezogen. Der *Aethylenester* (aus dem Silbersalz) schmilzt bei 112°, ist jedoch schwierig von anhaftendem Diphenylmaleinsäureanhydrid zu reinigen. (Gefunden: C pC. 73,8; 74,0; H pC. 5,2; 4,7. Berechnet: 73,5; 4,7.) Anscheinend ist er monomolekular (Molekulargewicht gefunden: 246; berechnet: 294). Ich beobachtete ferner, dass das Chlorid der Diphenylmaleinsäure in der üblichen Weise nicht darstellbar ist. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid zersetzt sich das Anhydrid theilweise und krystallisirt aus dem entstandenen Phosphoroxychlorid in grossen Krystallen unverändert heraus.

Versuche zur Umlagerung des Maleinsäureäthylenesters.

Durch fünfstündiges Erhitzen auf 150—160° geht der Ester in eine kautschukartige Masse über, die in hoher Temperatur unter Zersetzung verknistert.

In Berührung mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig (bei achttägigem oder längerem Stehen) verändert er sich nicht³¹⁾; ebensowenig wenn man seine Lösung in Chloroform oder Eisessig mit Jod kocht. Erhitzt man aber kleinere Mengen des Esters (je 1 g), in Chloroform oder Eisessig (20—30 ccm) gelöst, vier bis fünf Stunden im Rohre auf 170°, so entsteht ein neuer Körper, gleichgültig, ob mehr oder weniger Jod zugesetzt war. Unter den angegebenen Umständen ist eine Zersetzung nicht wahrnehmbar,

³¹⁾ Skraup, Monatsh. f. Chem. **12**, 144

erst nach 20 stündigem Erhitzen bei 180° wird der Ester braun und harzig.

Nach dem Abdestilliren des Chloroforms erstarrt der ölige Rückstand bei anhaltendem Waschen mit Alkohol in ein bis zwei Tagen. Das Product ist unlöslich in Sodalösung, in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn, etwas löslich in Benzol, leicht in Eisessig, Chloroform und Aceton. In der verdünnten Lösung des letzteren bilden sich auf Zusatz von Alkohol nach längerem Stehen kleine Krystallaggregate. Sie schmelzen bei $90-92^{\circ}$ und verknistern beim Erhitzen über der Flamme

I. 0,2069 g gaben 0,3818 CO_2 und 0,0856 H_2O .

II. 0,1115 g „ 0,2056 CO_2 „ 0,0460 H_2O .

III. 0,2088 g „ 0,3840 CO_2 „ 0,0835 H_2O .

	Berechnet für ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$) ₂ .	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50,70	50,31	50,30	50,14
H	4,22	4,59	4,58	4,44

Der Fumarsäureäthylenester verändert sich beim Erhitzen der Chloroformlösung mit Jod auf $170-180^{\circ}$ nicht.

Das *Umlagerungsproduct* ist nicht identisch mit dem aus fumarsaurem Silber entstehenden Aethylenester. Gemische von Maleinsäure- und Fumarsäureester bis zu gleichen Theilen sind klebrige Körper; wenn der erstere sehr überwiegt (6 : 1) knetbare Massen. Aus diesen kann man durch wiederholtes Verreiben mit kleinen Mengen Aceton den leicht löslichen Aethylenester der Maleinsäure entfernen, und der Fumarsäureester (Schmelzp. 109°), der in kaltem Aceton so gut wie unlöslich ist, bleibt zurück.

Das Umlagerungsproduct aber löst sich in Aceton leicht und vollständig ohne Rückstand. Gleichwohl muss der Ester als Derivat der Fumarsäure betrachtet werden, denn er liefert mit *Barytwasser* *fumarsaures Baryum*.

0,3355 g gaben 0,2565 BaSO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	
Ba	44,91	44,95

Bromwasserstoffsäure spaltet das Umlagerungsproduct bei 100° in *Aethylenbromid* und *Fumarsäure*.

Brom addirt sich unter denselben Umständen wie beim *Aethylenester* der *Maleinsäure* oder *Fumarsäure*. Der bromhaltige Ester konnte aus einer verdünnten Lösung in Chloroform-Alkohol auch krystallinisch erhalten werden. Schmelzp. 80—82°. Er ist wahrscheinlich identisch mit dem Ester, der aus Brom und maleinsaurem *Aethylen* direct entsteht. Die Löslichkeit ist die gleiche.

I. 0,1744 g gaben 0,1489 CO₂ und 0,0361 H₂O.

II. 0,3190 g „ 0,3886 AgBr.

III. 0,1211 g „ 0,1485 AgBr.

	Berechnet für (C ₆ H ₆ O ₄ Br ₂) ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23,84	23,30	—	—
H	1,99	2,29	—	—
Br	52,98	—	51,83	52,19

Bei der stürmischen Umsetzung zwischen *Aethylenbromid* und *fumarsaurem Silber* oberhalb 100° erhielt ich einmal einen Ester, welcher dem Umlagerungsproduct sehr ähnlich war (leicht löslich in Aceton, Schmelzpunkt gegen 90°).

*Reduction der Aethylenester der Fumar- und Maleinsäure
zum Bernsteinsäureäthylenester.*

Die Reduction der Ester in Eisessiglösung mit Natriumamalgam bleibt in der Kälte sehr unvollständig, führt aber in der Wärme zu dem gewünschten Resultate.

In eine Lösung von je 0,5 g *Aethylenester* in 80 g Eisessig trägt man allmählich 70 g Natriumamalgam (8 pC.) ein. Der Erwärmung begegnet man nicht durch Abkühlen, man erhitzt vielmehr, wenn die Wasserstoffentwicklung anfängt träge zu werden, auf dem Wasserbade, giesst die heisse Flüssigkeit in viel Wasser und filtrirt nach 12 stündigem Stehen von den ausgeschiedenen Flocken. Ist die Reduction unvollständig geblieben, so schmilzt das Product aus *Fumarsäureäthylenester* unter siedendem Alkohol nicht, während das aus *Maleinsäure*

klebrig wird. Die Behandlung mit Natriumamalgam wird dann wiederholt und schliesslich erhält man nach dreimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Bernsteinsäureäthylenester, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem Ester aus Succinylchlorid oder aus bernsteinsaurem Silber.

Ester aus Fumarsäure:

0,0981 g gaben 0,1794 CO₂ und 0,0530 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₈ O ₄) ₂	Gefunden
C	50,00	49,86
H	5,55	5,99

Molekulargewicht in Phenollösung:

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,342	0,083	309
0,465	0,13	268
Berechnet: 288		

Ester aus Maleïnsäure:

0,1170 g gaben 0,2140 CO₂ und 0,0620 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₈ O ₄) ₂	Gefunden
C	50,00	49,87
H	5,55	5,89

Molekulargewicht in Phenollösung:

Procentgehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.
0,486	0,11	331
0,772	0,17	340
Berechnet: 288		

Er zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Aethylenbromid und Bernsteinsäure.

Mit Alkalien entsteht bernsteinsaures Alkali. Das aus letzterem gewonnene Silbersalz war nicht mehr explosiv (wie fumar- und maleïnsaures Silber) und ergab durch Zerlegung mit Salzsäure Bernsteinsäure.

Auch das Umlagerungspröduct wird durch Reduction mit Natriumamalgam in den polymolekularen Bernsteinsäureäthylenester verwandelt.

IV. Entstehung des Bernsteinsäureäthylenesters auf anderem Wege.

Aethylenbisbromacetat.

Durch Einwirkung von *Glycol* (20 g) auf überschüssiges *Bromacetyl*bromid (210 g) bei 50—60° erhält man in geringer Ausbeute (5,5 g) den *Bromessigsäureäthylenester*,

$C_2H_4(OOC.CH_2Br)_2$, eine dickliche Flüssigkeit (Siedep. 205 bis 206° bei 30 mm), mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol u. a., kaum löslich in Wasser.

I. 0,3527 g gaben 0,3068 CO_2 und 0,0857 H_2O .

II. 0,1868 g „ 0,2304 AgBr.

	Berechnet für $C_6H_8O_4Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	23,68	23,72	—
H	2,64	2,70	—
Br	52,62	—	52,47

Als Hauptproduct (48 g) entsteht bei der Reaction der *Bromessigsäure-β-bromäthylester*, $CH_2Br.COO.CH_2CH_2Br$, Siedepunkt 147—148° bei 30 mm, ein Oel, das sich am Lichte allmählich unter Zersetzung gelb färbt.

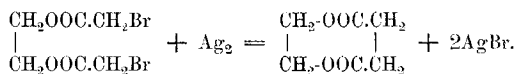
I. 0,2133 g gaben 0,3245 AgBr.

II. 0,2500 g „ 0,3804 AgBr.

	Berechnet für $C_4H_6O_2Br_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	65,03	64,73	64,76

Die beiden Ester lassen sich im Vacuum durch Destillation trennen, unter gewöhnlichem Druck findet Zersetzung statt.

Durch Behandlung des Aethylenbisbromacetats mit Silber oder Natrium hoffte ich einen Vorgang im Sinne folgender Gleichung zu verwirklichen:



Dies ist nicht gelungen. Beim Erhitzen mit molekularem Silber bis 130° entsteht ein dickes Gummi, das bei der Spaltung keine Bernsteinsäure lieferte; mit Natrium ein Product von der Con-

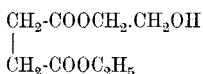
sistenz des plastischen Schwefels, das in Lösungsmitteln unlöslich ist und in Chloroform aufschwillt, ohne sich zu lösen.

Glycol und Bernsteinsäureäthylester.

Die Fähigkeit der Alkohole, sich gegenseitig direct aus ihren Estern zu verdrängen, hat Walker³²⁾ dargethan.

Molekulare Mengen von Aethylester und Glycol wirken wenig auf einander ein, es muss ein Ueberschuss des letzteren vorhanden sein, doch bleibt die Umwandlung auch dann unvollständig.

Glycol (25 g) und Aethylsuccinat (10 g) mischen sich erst beim Erhitzen, und beim Kochen entweicht reichlich Aethylalkohol. Nach 15 Stunden wird die nach dem Erkalten homogene Flüssigkeit im Vacuum fractionirt. Bei 110—120° geht das überschüssige Glycol über, dann steigt das Thermometer langsam und die Hauptmenge destillirt bei 180—190°. Bei wiederholter Destillation erhält man ein bei 182—183° (25 mm Druck) siedendes, farbloses Liquidum, den *Bernsteinsäureäthylloxäthylester*, mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, nicht mit Petroläther:



- I. 0,2035 g gaben 0,3739 CO₂ und 0,1432 H₂O.
 II. 0,2889 g „ 0,5314 CO₂ „ 0,1930 H₂O.
 III. 0,2083 g „ 0,3843 CO₂ „ 0,1448 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₈ H ₁₄ O ₅	I.	II.	III.
C	50,53	50,10	50,16	50,30
H	7,37	7,81	7,42	7,71

Für einen Bisoxäthylester berechnet sich C pC. 46,6; H pC. 6,7.

Der Ester zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck; Alkohol und Glycol gehen über, braune, harzige Massen bleiben zurück.

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1493; vergl. auch Röse, diese Annalen **205**, 239.

Bernsteinsäurebischloräthylester und bernsteinsaures Silber.

Der aus Succinylchlorid und Aethylenchlorhydrin entstehende Bernsteinsäurebischloräthylester (4,8 g) wird mit bernsteinsaurem Silber (6,6 g) 35 Stunden bei 100° digerirt. Man extrahirt mit Chloroform. Chlorhaltige Körper entzieht man dem Rohproduct (4,7 g) durch wiederholtes Auskochen mit wenig 90 procentigem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus viel absolutem Alkohol. Das Reactionsproduct löst sich nicht vollständig. Es bleibt ein schwerlöslicher, gegen 100° schmelzender Ester zurück. Die chlorfreien Krystallisationen aus absolutem Alkohol zeigen unter dem Mikroskop die verästelten Nadeln des Bernsteinsäureäthylenesters neben einer geringen Menge körniger Aggregate. Von diesen letzteren konnte der Ester durch viermal wiederholte fractionirte Krystallisation befreit werden, da sie sich aus der noch warmen Lösung zuerst abscheiden. Das so erhaltene Product (0,6 g) schmilzt bei 89—90° und hat das Verhalten des auf anderem Wege gewonnenen Bernsteinsäureäthylenesters.

0,1358 g gaben 0,2479 CO₂ und 0,0714 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₈ O ₄) ₂	
C	50,00	49,78
H	5,55	5,84

Die in Alkohol fast unlöslichen Producte bieten keinen Angriffspunkt zur näheren Untersuchung (gefunden: C pC. 48,5; H pC. 5,4). Solche vielleicht hochmolekulare Oxäthylester (Molekulargewicht in Phenollösung 688) bilden sich auch beim Erhitzen von Glycol mit Bernsteinsäureanhydrid auf 250 bis 280°.

Fumarsäurebischloräthylester.

Gemischte Ester rein darzustellen, gelang nicht. Sowohl aus Chloräthylsuccinat und fumarsaurem Silber, als auch aus Fumarsäurebischloräthylester und bernsteinsaurem Silber entsteht ein Gummi; ebenso mit maleinsaurem Silber.

Der schön krystallisirende Chloräthylester der Fumarsäure bildet sich beim Vermischen von *Fumarylchlorid* und *Aethylenchlorhydrin*. Nach zwölfstündigem Stehen oder drei- bis vierstündigem Erwärmen im Wasserbade erstarrt die Mischung. Der Ester krystallisirt aus wässrigem Alkohol in glänzenden Blättern, Schmelzp. 71° ; leicht löslich in Chloroform, Eisessig, in warmem Alkohol und Aether, kaum löslich in Petroläther und Wasser. Erhalten 9 g aus 10 g Fumarylchlorid.

I. 6,1950 g gaben 0,2822 CO_2 und 0,0760 H_2O .

II. 0,1476 g „ 0,1753 AgCl.

III. 0,2737 g „ 0,3275 AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39,84	39,47	—	—
H	4,15	4,33	—	—
N	29,46	—	29,38	29,59

Durch Einwirkung von fumarsaurem Silber auf den Chloräthylester entsteht der bei 110° schmelzende Fumarsäureäthylenester neben anderen Producten.

V. Aethylenäther des Hydrochinons und Brenzcatechins.

Hydrochinon und Aethylenbromid.

Eine Lösung von 6,9 g Natrium in der 15-fachen Menge absolutem Alkohol wird mit 16,5 g Hydrochinon und 30 g Aethylenbromid im geschlossenen Gefässe fünf Stunden auf $95-100^{\circ}$ erhitzt. Die Mischung, welche noch alkalisch reagirt und sich an der Luft grün färbt (unverändertes Hydrochinon), wird mit Essigsäure angesäuert, der entstandene Brei von Krystallen abgesaugt und mit warmem Wasser behandelt. Die Krystalle lösen sich zum grössten Theil in verdünnter Natronlauge (A), (*Rückstand* B).

(A). Aus der alkalischen Lösung fallen Säuren einen weissen Körper, der aus wasserhaltigem Alkohol in silberglänzenden Blättchen krystallisirt (erhalten 6,7 g). Diese schmelzen bei $219-220^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung, sind

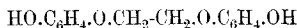
löslich in Alkohol und in siedendem Eisessig, schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

I. 0,2406 g gaben 0,6044 CO₂ und 0,1282 H₂O.

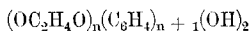
II. 0,1242 g „ 0,3115 CO₂ „ 0,0694 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	68,29	68,50	68,39
H	5,69	5,92	6,20

Aus der Analyse von Derivaten der Verbindung folgt, dass ein *Äthylenbishydrochinon*



vorliegt. Es lässt sich als Anfangsglied einer Reihe von Aethern betrachten, welche nach der Formel

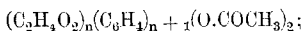


zusammengesetzt sind.

Die Analyse entscheidet kaum, welche Zahl für n einzusetzen ist. Berechnet C pC.:

$$n=1 \text{ } 68,29; \quad n=2 \text{ } 69,08; \quad n=3 \text{ } 69,49.$$

Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem Acetylderivat:



$$n=1 \text{ } 65,45; \quad n=2 \text{ } 66,95; \quad n=3 \text{ } 67,77.$$

Mit Sicherheit ergibt sich das Molekulargewicht aus dem Bromgehalt der Bromacetylverbindung. Berechnet Br pC.:

$$n=1 \text{ } 32,78; \quad n=2 \text{ } 24,04; \quad n=3 \text{ } 21,05.$$

Das Äthylenbishydrochinon reducirt Silberlösung in der Hitze. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, beim Kochen tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von Chinon. Löst man den Ester in der berechneten Menge Natronlauge und setzt in der Kälte Silbernitrat hinzu, so fällt ein weisses Silbersalz, welches jedoch nach wenigen Augenblicken in seiner ganzen Masse schwarz wird unter Bildung von Silberoxyd. Durch Auskochen mit Alkohol gewinnt man den Aether unverändert wieder.

Die bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Hydrochinon von dem krystallinischen Brei abgesaugte alkoholische Mutterlauge enthielt neben Chinon und Hydrochinon noch eine geringe Menge des beschriebenen Esters, den man mit viel Wasser ausfällen kann.

Die *Diacetylverbindung* entsteht durch halbstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Man versetzt mit wässrigem Alkohol und filtrirt nach zwölfstündigem Stehen die ausgeschiedenen glänzenden Blättchen, Schmelzp. 137 bis 138°; unlöslich in Alkalien, löslich in Chloroform, in heissem Eisessig, in kochendem Alkohol und Benzol, kaum in Aether.

I. 0,1978 g gaben 0,4746 CO₂ und 0,1019 H₂O.

II. 0,1703 g „ 0,4090 CO₂ „ 0,0865 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₃ H ₁₈ O ₆	I.	II.
C	65,45	65,43	65,49
H	5,45	5,72	5,64

Bisbromacetylderivat. Bromacetylbromid reagirt leicht mit dem in verdünnter Natronlauge gelösten Aethylenbishydrochinon. Zur vollständigen Bromacetylierung braucht man etwa das dreissigfache der berechneten Menge. Man kühlt vor jedem Zusatz das Bromid gut mit Eiswasser und hält die Flüssigkeit alkalisch. Das ausgeschiedene Product wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende lange Blätter, Schmelzp. 156°; löslich in Chloroform, Benzol und warmem Eisessig, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol.

I. 0,1406 g gaben 0,1068 AgBr.

II. 0,1570 g „ 0,1204 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₈ H ₁₆ O ₆ Br ₂	I.	II.
Br	32,78	32,40	32,63

Diäthylverbindung. Man löst 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol, vermischt mit der Lösung von 6,1 g Aethylenbishydrochinon und erwärmt mit 8 g Jodäthyl am Rückfluss. Die gelbe Flüssigkeit wird in wenigen Minuten entfärbt (ein dicker Krystallbrei scheidet sich aus) und nach halbstündigem Kochen

reagirt sie neutral. Man versetzt mit Wasser, filtrirt die feinen Blättchen ab und krystallisirt sie aus absolutem Alkohol um. (Erhalten 7,3 g.) Sie schmelzen bei 149° , reduciren Silberlösung nicht, sind unlöslich in Alkalien, in Aether, löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol.

0,1589 g gaben 0,4152 CO_2 und 0,1058 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Gefunden
C	71,52	71,25
H	7,28	7,39

In derselben Weise wie Jodäthyl reagirt auch Aethylenbromid (drei Stunden im Rohre auf 150° erhitzt); hierbei entsteht jedoch eine Reihe verschiedener Producte, deren Trennung und Reindarstellung nicht möglich war.

(B). Der in verdünnter Natronlauge unlösliche *Rückstand* vom ursprünglichen Reactionsproduct wurde durch Auskochen mit Wasser und Alkohol gereinigt. Es bleiben sehr kleine, etwas glänzende, halogenfreie Blättchen zurück, die Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht reduciren. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Schmelzp. 238° , sintert bei 230° ; erhalten 1,4 g.

0,2384 g gaben 0,5973 CO_2 und 0,1300 H_2O .

	Gefunden
C	68,32
H	6,05

Dieses Product entsteht nicht, wenn ein Molekül Aethylenbromid mit zwei Molekülen Hydrochinon reagirt. Man erhält dann 12 pC. vom Gewicht des angewandten Hydrochinons an Aethylenbishydrochinon. Ein Bromacetylderivat war wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien nicht darstellbar. Sie enthält vermuthlich kein Phenolhydroxyl, sondern Oxäthylgruppen, denn in siedendem *Essigsäureanhydrid* findet allmählich Lösung statt, und beim Erkalten scheidet sich eine mikrokrySTALLINISCHE *Acetylverbindung* aus. Schmelzpunkt gegen 189° .

0,1769 g gaben 0,4325 CO₂ und 0,0912 H₂O.

	Gefunden
C	66,67
H	5,72

Ein Beweis, dass diese Körper einheitlich sind, lässt sich kaum erbringen.

Brenzcatechin und Aethylenbromid.

Behandelt man Brenzcatechin ebenso wie Hydrochinon mit Aethylenbromid und einer Lösung von Natriumäthylat, so erhält man den neutralen *Brenzcatechinäthylenäther*. Das alkoholische Reactionsproduct wird mit Wasser und Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Abdestilliren ein gelbes Oel zurücklässt. (Siedep. 214—216°.) Je 33 g Brenzcatechin gaben jedoch nur 3 g desselben, während aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether nach dem Ansäuern 22 g unverändertes Brenzcatechin wiedergewonnen wurden.

Eine dem Aethylenbishydrochinon entsprechende Verbindung konnte ich nicht auffinden.

Die Ausbeute an Aethylenäther wird erheblich besser, wenn man statt des Natriumäthylats Kaliumhydroxyd und wenig Wasser verwendet. Man vermischt 27,5 g Brenzcatechin und 35 g feingepulvertes Kaliumhydroxyd ($\frac{1}{4}$ Ueberschuss) im Rohre, fügt 4 ccm Wasser und 60 g Aethylenbromid ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Ueberschuss) hinzu und erhitzt neun Stunden auf 100°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser herausgespült, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das aus diesem gewonnene bräunliche Oel (16,5 g) destillirt im Vacuum (25 mm) bei 118—132° über, geringe Mengen brauner Harze bleiben zurück. Durch wiederholte Rectification erhält man ein bei 124° unter 25 mm und ein bei 216° unter 758 mm Druck siedendes, halogenfreies, farbloses Oel von aromatischem Geruch. Es ist unlöslich in Wasser oder Natronlauge, leicht flüchtig mit Wasserdampf, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloro-

form, indifferent gegen siedendes Essigsäureanhydrid. Ausbeute 11 g. Aus der alkalischen Lauge wiedergewonnen: 6 g Brenzcatechin.

I. 0,3117 g gaben 0,8055 CO_2 und 0,1760 H_2O .

II. 0,1049 g „ 0,2710 CO_2 „ 0,0591 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,58	70,47	70,44
H	5,88	6,27	6,26

Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Dampfdichte (V. Meyer):

bei 248° : 4,665 (Luft = 1) = 134,67;

bei 280° : 4,476 (Luft = 1) = 129,3.

Berechnet: 136.

Mononitrobrenzcatechinäthylenäther. Man vermischt 2 g Aethylenäther mit 20 ccm Eisessig und lässt hierzu 0,8 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,51), in 10 ccm Eisessig gelöst, zutropfen. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur oder nach kurzem Erwärmen im Wasserbade wird in Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Nitroverbindung aus viel siedendem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt. Die kleinen, schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 121° , sind löslich in Eisessig, Aether, in heissem Alkohol und Wasser.

I. 0,1597 g gaben 0,3093 CO_2 und 0,0596 H_2O .

II. 0,2867 g „ 19,8 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$	Gefunden	
		I.	II.
C	53,03	52,81	—
H	3,86	4,14	—
N	7,73	—	7,96

Aus Hydrochinon, Kaliumhydroxyd und Aethylenbromid bildet sich ein unentwirrbares Gemisch von Körpern. *Resorcin* giebt unter diesen Umständen braune, in Lösungsmitteln unlösliche und unschmelzbare Producte, während die Aetherificirung durch Natriumäthylat zu einem in Alkalilauge leicht löslichen Theer führt, vermuthlich ein Gemenge von Aethylendiresorcin und dessen Homologen.