Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Basel.

Ueber synthetische p-dialkylierte Dioxychinone;

von *Fr. Fichter*.

(Eingelaufen am 22. April 1908.)

Vor einigen Jahren habe ich mit A. Willmann¹⁾ zusammen die eigenthümlichen rothen krystallisirten Nebenproducte untersucht, welche bei der Synthese der homologen Oxalessigester aus Oxalester und den Estern von einbasischen Fettsäuren entstehen, wenn man an Stelle von Natriumäthylat Natriummetall als Condensationsmittel verwendet. Es gelang uns nachzuweisen, dass die neuen Producte, deren erstes bereits Ed. Arnold²⁾, ein Schüler von W. Wislicenus, in Händen gehabt hat, ohne freilich seine Natur aufzuklären, *Dioxychinone* sind, die sich von p-Dialkylbenzolen ableiten. Wir erhielten aus Oxalester und Propionsäureester das p-Dimethyldioxychinon,

und ebenso mit Buttersäureester und Isovaleriansäureester das p-Diäthyl- und das p-Diisopropyldioxychinon. Die Richtigkeit unserer Auffassung bezüglich der Constitution der Körper konnten

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2384 (1904).

²⁾ Dissertation Würzburg 1888, Seite 8.

wir bestätigen durch eine unabhängige Synthese des p-Dimethyldioxychinons, ausgehend vom wohlbekannten p-Xylochinon; dasselbe wurde durch Behandlung mit Methylamin nach Zincke³⁾ in das Bismethylamidoxylchinon übergeführt, das durch Kochen mit 33-procentiger Schwefelsäure sich leicht in das p-Dimethyldioxychinon umwandeln liess:

Das auf diesem Wege erhaltene Product war in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Oxalester und Propionsäureester mit Hülfe von Natrium gewonnenen Körper.

Die drei neuen Dialkyldioxychinone liessen sich vorzüglich charakterisiren durch eine grosse Zahl von Derivaten, die durch Acylierung und durch Reduction daraus dargestellt wurden. Eine Uebersicht dieser Abkömmlinge folgt weiter unten.

Der Mechanismus der Bildung der p-Dialkyldioxychinone.

Eine Hauptfrage blieb bei unserer früheren Untersuchung unbeantwortet: die Frage nach dem Verlaufe der Reaction, die zur Bildung der p-Dialkyldioxychinone führt. Und dem damaligen Fehlen einer brauchbaren Hypothese über die Bildung der p-Dialkyldioxychinone aus Oxalester und den Estern einbasischer Fettsäuren bei der Einwirkung von Natriummetall entsprach auch die geringe Ausbeute bei der Darstellung der neuen Körper, die sich nicht aus der Rolle von Nebenproducten emporheben liessen.

Der zunächst sich bietenden Annahme, dass die Dialkyldioxychinone aus primär entstehenden Alkyloxalessigestern durch

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 92 (1881).

Condensation entstanden⁴⁾), widersprechen eine ganze Reihe experimenteller Erfahrungen.

1) Die Bildung der *p*-Dialkyldioxychinone vollzieht sich nur und ausschliesslich, wenn die beiden Ester — bei Gegenwart geeigneter Verdünnungsmittel wie Aether, Benzol oder Toluol — mit Natriummetall behandelt werden. Mit Natriumäthylat ist nie auch nur eine Spur *p*-Dialkyldioxychinon beobachtet worden.

Nun ist es bekannt, dass die Oxalessigestersynthesen, namentlich die schwieriger zu vollziehenden, viel glatter verlaufen mit Natriumäthylat als mit Natriummetall⁵⁾). Also gerade der Umstand, der die Oxalessigestersynthese begünstigt, schliesst die *p*-Dialkyldioxychinonsynthese aus.

2) Es ist bisher nicht gelungen, aus Oxalester durch Combination mit Essigester bei Gegenwart von Natriummetall das Dioxychinon zu erhalten: die Reaction ist auf die Ester der Homologen der Essigsäure beschränkt.

Die ausgezeichneten Arbeiten von W. Wislicenus beweisen, dass die Combination des Oxalesters am leichtesten verläuft mit dem Essigester und nur schwierig mit den homologen Estern, und zwar um so schwerer, je länger die Kohlenstoffkette der Fettsäure ist⁶⁾).

⁴⁾ Für die Möglichkeit einer derartigen Ringschliessung wären anzuführen v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1417 (1888); L. J. Simon, Compt. rend. **138**, 1501 (1904); Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 128 (1891); gegen eine solche Auffassung der Reaction aber sprechen die Angaben von S. Ruhemann und A. S. Hemmy, Journ. chem. Soc. **71**, 334 (1897); die Annahme von homologen Ketipinsäureestern als Material für die Ringschliessung erscheint ausgeschlossen nach den Erfahrungen von Diels, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 957 (1903); W. Wislicenus und Schwanhäuser, diese Annalen **297**, 101 (1897).

⁵⁾ W. Wislicenus und E. Arnold, diese Annalen **246**, 329 (1888).

⁶⁾ Vergl. die Schlussbemerkung über Aethyloxalessigester, loc. cit. Seite 338.

3) Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone ist nicht beschränkt auf die drei früher untersuchten Ester der Propionsäure, der Buttersäure und der Isovaleriansäure, sondern sie lässt sich auch durchführen mit n-Caprönsäureester, mit n-Heptylsäureester⁷⁾, mit Phenyllessigester, mit Hydrozimmersäureester. Innerhalb der Reihe der Fettsäureester scheint die Synthese immer besser zu verlaufen, je länger die Kette des Fettsäureesters wird.

Die Darstellung der Homologen des Oxalessigesters lässt sich noch verwirklichen beim Propionsäureester und beim Buttersäureester, aber nicht mehr beim Isovaleriansäureester (nach Versuchen von H. Glaser). Sie ist zweifellos bei den Estern der höheren Fettsäuren wie Capronsäure und Heptylsäure nur sehr schwierig oder gar nicht zu erzielen (worüber allerdings bis jetzt keine Versuche vorliegen), während sie andererseits mit Phenyllessigester⁸⁾ und mit Hydrozimmersäureester⁹⁾ wieder gelingt.

Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone geht also sogar mit Estern, die zur Oxalessigestersynthese gar nicht fähig sind, und zwar mit besserer Ausbeute als bei den niedrigeren Homologen; es ist demnach ausgeschlossen, dass die homologen Oxalessigester irgendwie eine Rolle von Zwischenproducten spielen.

Am Schlusse der zweiten Abhandlung über die Oxymethylenverbindungen¹⁰⁾ bespricht L. Claisen die Reaction zwischen Isobuttersäureester und Natrium¹¹⁾, die auf der Entziehung von Alkohol aus den Carboxäthylen der beiden Ester beruht und zunächst zu einem Diketon führt, das dann die Benzilsäureumlagerung erleidet und so das Aethylderivat des Diisopropylglycolsäureesters giebt:

⁷⁾ Wird erst später ausführlich veröffentlicht.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 592 (1887).

⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 551 (1898).

¹⁰⁾ Diese Annalen **297**, 1 (1897).

¹¹⁾ loc. cit. Seite 96.

Wendet man die Claisen'sche Reaction auf das vorliegende Problem an, was berechtigt erscheint, insofern auch der Isobuttersäureester nur mit Natriummetall, nicht mit Natriumäthylat reagirt, so darf als erstes Product der Einwirkung von Natriummetall auf ein Gemisch von Oxalester und z. B. Buttersäureester der Ester einer $\alpha\beta$ -Diketonsäure erwartet werden:

Ein experimenteller Beleg für die Richtigkeit dieser Auffassung liegt in der Thatsache, dass die Ausbeute an p-Dialkyldioxychinon erhöht wird, wenn *zwei* Atome Natrium auf das Gemisch von einer Molekel Buttersäureester und einer Molekel Oxalsäureester zur Anwendung kommen, während für eine Oxal-essigestersynthese *ein* Atom Natrium genügen würde.

Ich nehme nun an, dass der $\alpha\beta$ -Diketonsäureester — vielleicht unter dem Einflusse des entstandenen Natriumäthylates — sich weiter condensirt und einen Ringschluss erleidet zu einem Körper, der schliesslich unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol ein Tetrahydroderivat des p-Diäthyldioxychinons liefert:

In welcher Weise das hypothetische Tetrahydroderivat in das Dioxychinon umgewandelt wird, darüber lässt sich auf Grund der bisherigen Versuche noch nichts aussagen. Vielleicht ist der Luftsauerstoff dazu schon genügend wirksam, denn bei der Aufarbeitung der Reaktionsproducte ist nie ein Hydroderivat, sondern immer direct das p-Dialkyldioxychinon erhalten worden.

Die Theorie der Bildung der p-Dialkyldioxychinone erscheint noch nicht in jeder Beziehung aufgeklärt¹²⁾. In ex-

¹²⁾ Sie ist übrigens der experimentellen Prüfung zugänglich, auf Grund der von L. Bouveault und A. Wahl, *Compt. rend.* **138**, 1221 (1904), **139**, 134 (1904) und **144**, 212 (1907) und von F. Sachs und W. Kraft, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3224 (1903) durchgeführten Synthese des $\alpha\beta$ -Diketobuttersäureesters und des Benzoylglyoxylsäureesters. Der letztere fällt ausser Betracht, und der erste scheint nach den vorliegenden Angaben keine Neigung zur Bildung von Dioxychinon zu besitzen. Man wird über die Frage erst urtheilen können, wenn es gelungen sein wird, ein Homologes, etwa den $\alpha\beta$ -Diketocaprönsäureester darzustellen und auf seine Condensationsfähigkeit zu untersuchen.

perimenteller Richtung sind aber durch Beschleunigung der Reaction wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Es ist schliesslich gelungen, die Bildung eines p-Dialkyldioxychinons so zu forciren, dass sie innerhalb der Dauer eines Vorlesungsversuches durchgeführt werden kann. Die augenfälligen Eigenschaften der p-Dialkyldioxychinone erlauben dabei eine hübsche Demonstration der vollzogenen Bildung von chinoiden Abkömmlingen der Benzolreihe durch Aufbau aus einfachen Fettsäureestern.

Da die Reaction an den Carboxäthylen einsetzt, so lässt sich vermuthen, dass es nicht ganz gleichgültig ist, ob es sich um die Abspaltung eines Aethoxyls oder eines Methoxyls handelt. In der That steigt bei der Combination Oxalester-Buttersäureester die Ausbeute bei Anwendung der Methylester und sinkt bei Anwendung der Isoamylester.

Wenn trotzdem die Ausbeuten bei der Synthese der p-Dialkyldioxychinone sich noch auf einem niedrigen Niveau halten, so ist zu bedenken, dass die Ester der einbasischen Fettsäuren sowohl als der Oxalester für sich auch mit Natriummetall reagiren, und dass wir bis jetzt kein Mittel kennen, um jene Reactionen zu unterdrücken und der p-Dialkyldioxychinonsynthese die Uebermacht zu verleihen.

Die Eigenschaften der synthetischen p-Dialkyldioxychinone.

In den äusseren Eigenschaften gleichen die synthetischen p-Dialkyldioxychinone viel mehr der Chloranilsäure als dem Dioxychinon. Die gelbrothe bis rothe Farbe der freien p-Dialkyldioxychinone ist derjenigen der Chloranilsäure sehr ähnlich; Alkalien lösen die p-Dialkyldioxychinone mit violetter Farbe, die etwas blautichiger ist als die Farbe der Alkalisalze der Chloranilsäure. Charakteristisch ist die blauviolette Färbung, welche die p-Dialkyldioxychinone in concentrirter Schwefelsäure geben; sie findet keinen Parallelismus in der nur schwachrothen Farbreaction der Chloranilsäure. Dagegen ist interessant

die Reactionslosigkeit der p-Dialkyldioxychinone gegenüber Hydroxylamin und o-Diaminen, welche in voller Analogie zum Verhalten der Chloranilsäure oder der Nitransäure steht. Im Gegensatz zu der Chloranilsäure sind die p-Dialkyldioxychinone kräftige Beizenfarbstoffe; die dunkelolivefarbigen Anfärbungen auf Chrom- und Eisenbeize nehmen an Intensität zu vom p-Dimethyldioxychinon bis zum p-Diisopropyldioxychinon.

Uebersicht der p-Dialkyldioxychinone.

Name	Synthese aus Oxal-ester und	Schmelzpunkt			Spaltung mit Natron-lauge. Schmelzpunkt der Spalt-säuren
		des Dioxy-chinons	des Diace-tats	des Diben-zoats	
p-Dimethyl-dioxychinon	Propion-ester	245°	146,5°	—	Methyläthylbernsteinsäuren, h. 178°, n. 99—100°
p-Diäthyl-dioxychinon	Buttersäureester	217—218°	130°	201°	Aethylpropylbernsteinsäuren, h. 178° bis 179°, n. 97—98°
Dioxythymo-chinon	—	220—221°	81°	163°	Aethylisopropylbernsteinsäuren, h. 210°, n. 96°
p-Diisopropyl-dioxychinon	sovalerian-säureester	154°	137,5°	220°	Isopropylisobutylbernsteinsäuren, h. 185—186, n. 124°
p-Di-n-butyl-dioxychinon	n-Capron-säureester	175°	60°	—	—
p-Diphenyl-dioxychinon	Phenyl-essigsäure-ester	zers. circa 280°	—	—	—
p-Dibenzyl-dioxychinon	Hydro-zimmt-säureester	225°	182°	—	—

Durch Reduction und gleichzeitige Acetylierung gelingt es leicht, aus den p-Dialkyldioxychinonen zu Abkömmlingen der p-Dialkyltetraoxybenzole zu gelangen. Mit Willmann habe ich das Tetraoxydi-p-diäthylbenzoltetraacetat und das Tetraoxydi-p-diäthylbenzoldiacetat,

und einige verwandte Substanzen bereits beschrieben.

In der vorhergehenden Tabelle vereinige ich die wichtigsten charakteristischen Daten der sechs bisher dargestellten *p*-Dialkyldioxychinone; zum Vergleich habe ich das Dioxythymochinon mit aufgenommen.

Die Spaltung der p-Dialkyldioxychinone.

Die synthetischen *p*-Dialkyldioxychinone zeigen eine sehr merkwürdige Reaction, welche bisher weder bei der Chloranilsäure noch bei irgend einem anderen Vertreter der aromatischen Chinone beobachtet worden ist. Sie besteht darin, dass die *p*-Dialkyldioxychinone beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge vollkommen gespalten werden und in gesättigte zwei-basische Fettsäuren übergehen¹³⁾. Die Untersuchung der Säuren hat ergeben, dass es sich um symmetrisch dialkylirte Bernsteinsäuren handelt, die immer in den beiden möglichen Formen, der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden, neben einander erhalten werden.

Beim *p*-Dimethyldioxychinon wurde durch Kochen mit Natronlauge ein Säurepaar erhalten, das durch die Arbeiten von K. Auwers¹⁴⁾ genau bekannt geworden ist: die hochschmelzende und die niedrigschmelzende Methyläthylbernstein-

¹³⁾ Die Umwandlung des Sechsrings der Rhodizonsäure in den Fünfring der Croconsäure unter dem Einflusse von Alkali ist eine Reaction ganz anderer Art.

¹⁴⁾ Auwers, diese Annalen **292**, 139 (1896); Auwers und R. Fritzweiler, ebenda **298**, 154 (1897).

säure. Die Identität der durch die unerwartete Ringaufspaltung erhaltenen Säuren mit Präparaten, die nach den Auwers'schen Angaben dargestellt und gereinigt waren, ist mit voller Sicherheit bewiesen.

Wenn man nur die Formeln des Ausgangsstoffes und der Endproducte ins Auge fasst,

so erscheint die Reaction paradox, und doch ist sie recht einfach zu erklären.

Die Dialkyldioxychinone sind, wenn man sie in der Ketoform schreibt, β -Diketone. Dass ringförmige β -Diketone so gut wie Acetessigester mit Alkalien aufgespalten werden, hat z. B. Claisen¹⁵⁾ am Oxalyldibenzylketon gezeigt.

Nehmen wir also an, dass in erster Linie eine Säurespaltung eintritt:

so bekommen wir als Product eine Triketocarbonsäure. In dieser aber findet sich noch eine α -Diketongruppe, die im alkalischen Medium die Benzilsäureverschiebung erleiden muss:

So ist eine γ -Oxy- α -keto- $\alpha\gamma$ -dicarbonsäure entstanden, aus der sich bei der Isolirung zweifellos eine α -Ketolacton- γ -carbonsäure bilden würde:

¹⁵⁾ Diese Annalen **284**, 255 (1895).

Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure¹⁶⁾.

Die Ketolactonsäure zeigt nahe Beziehungen zu der Ketovalerolactoncarbonsäure von L. Wolff¹⁷⁾, aus welcher beim Kochen mit Wasser oder mit Salzsäure Brenzweinsäure entsteht¹⁸⁾:

Die Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure giebt in ganz analoger Reaction Methyläthylbernsteinsäure in den beiden stereoisomeren Formen:

Der Unterschied gegenüber der Reaction von Wolff besteht nur darin, dass jene vermittelt wird durch Kochen mit Wasser oder Salzsäure, und diese durch Kochen mit Natronlauge.

Die Methyläthylbutyrolactoncarbonsäure ist auf einem vom *p*-Dimethyldioxychinon unabhängigen Wege darstellbar¹⁹⁾. In

¹⁶⁾ Die Nomenclatur der Ketolactoncarbonsäuren wird unter Zugrundelegung des α -Ketobutyrolactons als Stammkörper so durchgeführt, dass dieselben Alkyle im Namen der Ketolactoncarbonsäuren und im Namen der daraus entstehenden dialkylierten Bernsteinsäuren vorkommen.

¹⁷⁾ Diese Annalen **317**, 1 (1901).

¹⁸⁾ loc. cit. Seite 22, 26.

¹⁹⁾ Fichter und E Preiswerk, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1629 (1902).

der That lässt sich die so gewonnene Säure durch Kochen mit Natronlauge ebenfalls in das Gemisch der beiden stereoisomeren Methyläthylbernsteinsäuren umwandeln, das in derselben Ausbeute erhalten wird wie bei der Verarbeitung des p-Dimethyldioxychinons.

Die drei Zwischenstufen bei der Aufspaltung des p-Dimethyldioxychinons zu den Methyläthylbernsteinsäuren sind demnach folgende:

Genau in derselben Weise werden das p-Diäthyl- und das p-Diisopropyldioxychinon beim Kochen mit Natronlauge umgewandelt in die entsprechenden bisher unbekannten Stereoisomerenpaare dialkylierter Bernsteinsäuren. Das genau untersuchte Verhalten der aus p-Diisopropyldioxychinon erhaltenen Isopropylisobutylbernsteinsäuren²⁰⁾ ist in jeder Beziehung analog dem Verhalten der länger bekannten Dialkylbernsteinsäuren-Isomerenpaare.

²⁰⁾ W. A. Beatty, Amer. chem. Journ. **30**, 244; Chem. Centralbl. 1903, II, 934, hat zwei isomere Isopropylisobutylbernsteinsäuren beschrieben von den respectiven Schmelzp. 142° und 118–119°. Auffallenderweise liess sich seine n-Säure nicht zu der h-Säure umlagern; ebensowenig gelang die umgekehrte Umwandlung. Es muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, das Verhältniss jener Säuren zu den hier beschriebenen aufzuklären.

Dass bei der Bildung der beiden Aethylpropylbernsteinsäuren aus dem *p*-Diäthyldioxychinon wieder eine Ketolactonsäure, die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure, als Zwischenproduct aufgenommen werden muss, wurde mit Hülfe einer Synthese der letzteren Säure aus Butyrylameisensäure nachgeprüft.

Die höheren Dialkylketobutyrolactoncarbonsäuren verhalten sich beim Kochen mit Natronlauge nicht gleich wie die Ketovalerolactoncarbonsäure; denn diese wird durch Natronlauge gespalten in zwei Molekel Brenztraubensäure²¹⁾, bei den Homologen aber tritt die Spaltung in den Hintergrund, und je höher man in der Reihe der Homologen steigt, um so mehr wird die Bildung der dialkylierten Bernsteinsäuren zur Hauptreaction. Man beobachtet ganz parallel sowohl bei den Dialkyldioxychinonen als bei den Dialkylketobutyrolactoncarbonsäuren eine Verbesserung der Ausbeute an Dialkylbernsteinsäuren beim Aufsteigen in der Homologenreihe.

Der Unterschied im Verhalten der Ketovalerolactoncarbonsäure und ihrer Homologen gegen kochende Natronlauge kann vielleicht dazu dienen, den Unterschied im Verhalten des Dioxychinons und seiner dialkylierten Homologen bei derselben Reaction zu erklären. Denn wenn Dioxychinon mit Alkalien gekocht wird, ja schon wenn es mit Wasser gekocht wird²²⁾, so wird es völlig zerstört, ohne dass aus der Lösung charakterisierbare Spaltkörper zu isoliren wären. Wenn Dioxychinon analog reagirt wie Dialkyldioxychinone, so würde als Zwischenproduct der Alkalispaltung die Ketovalerolactoncarbonsäure auftreten; diese aber muss beim Kochen mit Alkali in Brenztraubensäure zerfallen, und dass bei der Mannigfaltigkeit der Umwandlungsproducte der Brenztraubensäure in alkalischer Lösung²³⁾ schliesslich keine einfachen, gut charakterisirten Substanzen mehr zu isoliren sind, ist leicht verständlich.

²¹⁾ L. Wolff, loc. cit. Seite 3.

²²⁾ R. Nietzki und Friedrich Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2374 (1888).

²³⁾ Vergl. L. Wolff, diese Annalen **305**, 125 und 154 (1899).

Nur die zweifach alkylirten Dioxychinone scheinen in der geschilderten Art reagiren zu können. Besondere Versuche mit Dioxytoluchinon bewiesen, dass die Spaltung mit Natronlauge keine krystallisirten Körper liefert. Dafür aber verlief die neue Reaction glatt bei einem lange bekannten Dioxychinon, dem Dioxythymochinon²⁴⁾. Da zwei verschiedene Alkyle die Parastellen besetzen, so ist nicht vorauszusagen, nach welcher Richtung die Spaltung verläuft:

I.

II.

²⁴⁾ A. Ladenburg und Th. Engelbrecht, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1218 (1877); Zincke ebenda **14**, 95 (1881).

Durch eine Synthese aus Aethylmalonsäureester und α -Bromisovaleriansäureester nach dem üblichen Schema wurde die hochschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure gewonnen, die sich als identisch auswies mit der hochschmelzenden Spaltsäure aus Dioxythymochinon,

so dass also die Spaltung nach I anzunehmen ist. Das nach dem Schema II zu erwartende Isomerenpaar ist übrigens bekannt. W. A. Bone und C. H. G. Sprankling²⁵⁾ haben als Schmelzpunkte der symmetrischen Methylisobutylbernsteinsäuren gefunden bei der hochschmelzenden 133°, bei der niedrigschmelzenden Säure 88—90°, während beim Isomerenpaar aus Dioxythymochinon beobachtet wurde bei der hochschmelzenden 210° und bei der niedrigschmelzenden 96°.

Die Spaltung der *p*-Dialkyldioxychinone beim Kochen mit Natronlauge — man könnte sie die „Bernsteinsäurespaltung“ nennen — erscheint durch die geschilderten Versuche als völlig aufgeklärt. Man wird vielleicht von dieser neuen glatten Ringspaltung aromatischer Chinonderivate gelegentlich Gebrauch

²⁵⁾ Journ. chem. Soc. **77**, 1298 (1900).

machen können, wenn es sich um die Synthese dialkylierter Bernsteinsäuren handelt, die auf dem üblichen Wege der Verknüpfung eines gebromten Fettsäureesters mit einem alkylirten Malonester nur schwer zugänglich sind. Die neue Methode liefert die Stereoisomeren frei von den bei den älteren Synthesen so störend wirkenden Nebenproducten.

Experimenteller Theil.

I. Zur Kenntniss der synthetischen p-Dialkyldioxychinone;

von *Eugen Weiss*.

Zur Ergänzung der Untersuchungen von A. Willmann habe ich zunächst einige Derivate des Dioxy-p-xylochinons und des p-Diisopropyldioxychinons dargestellt und mich dann der Ausdehnung der p-Dialkyldioxychinonsynthese auf die Ester der normalen Capronsäure, der Phenylelessigsäure und der Hydrozimmitsäure zugewandt.

Dioxyxylochinondiacetat. Durch Erwärmen von Dioxyxylochinon mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat, bis die anfänglich dunkelviolette Lösung gelb geworden ist, gewinnt man das Dioxyxylochinondiacetat, das durch Fällung mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch isolirt und aus Alkohol krystallisirt wird; es bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp. 146,5°.

0,1943 g gaben 0,4058 CO₂ und 0,0862 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	
C	57,12	56,96
H	4,80	4,96

Tetraoxy-p-xyloldiacetat. Das durch Reduction von Dioxyxylochinondiacetat in Eisessig mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung der Lösung und Fällern mit Wasser dargestellte

Tetraoxy-*p*-xyloldiacetat bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, weisse Nadelchen vom Schmelzp. 223°.

0,1682 g gaben 0,3487 CO₂ und 0,0856 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₄ O ₈	
C	56,67	56,54
H	5,55	5,69

Tetraoxy-p-xyloltetraacetat. Man löst Dioxxylochinon in einer Mischung von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid und kocht so lange mit Zinkstaub, bis die Lösung farblos erscheint. Nach dem Fällern mit Wasser krystallisirt man aus Alkohol um und erhält weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 242°.

0,1711 g gaben 0,3556 CO₂ und 0,0852 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₈ O ₈	
C	56,80	56,67
H	5,32	5,53

p-Diisopropyldioxychinondibenzoat. Man schmilzt Diisopropyldioxychinon mit Benzoësäureanhydrid und ein wenig entwässertem Natriumacetat, bis keine weitere Aufhellung mehr zu beobachten ist (wobei zu lange Dauer der Operation und zu hohe Temperatur vermieden werden müssen), und entfernt nachher die Benzoësäure durch Behandlung mit verdünnter Natriumcarbonatlösung. Das Dibenzoat des *p*-Diisopropyldioxychinons krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmelzp. 220°.

0,2031 g gaben 0,5360 CO₂ und 0,1046 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₂₄ O ₈	
C	72,21	71,97
H	5,59	5,76

Synthese des p-Dinormalbutyldioxychinons. Zu 5 g fein zerschnittenem Natrium, das mit 100 ccm absolutem Aether bedeckt ist, tröpfelt man ein Gemenge von 14 ccm Oxalsäure-

diäthylester und 17 ccm n-Caprinsäureäthylester. Wenn die Reaction in Gang kommt, muss ihre Heftigkeit durch Kühlen mit Wasser gemässigt werden. Man lässt die Mischung stehen, bis alles Natrium verschwunden ist; die braune Masse wird dann mit Wasser behandelt, wobei sich in einer ätherischen Schicht die unangegriffenen Ester abscheiden. Die wässrige alkalische Lösung giebt beim Ansäuern einen rothen Niederschlag neben dunkeln, öligen Producten. Man wäscht mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt aus Eisessig; das p-Di-n-butyldioxychinon bildet schön rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 175° (im geschlossenen Schmelzröhrchen).

0,1898 g gaben 0,4633 CO_2 und 0,1411 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$	
C	66,63	66,57
H	7,99	8,32

Das p-Di-n-butyldioxychinon löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in wässrigen Alkalien löst es sich mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Es ist ein kräftiger Beizenfarbstoff. Beim Kochen mit Natronlauge erleidet es die „Bernsteinsäurespaltung“, die genauere Untersuchung der Producte steht noch aus.

p-Di-n-butyldioxychinondiacetat. Man erwärmt p-Di-n-butyldioxychinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bis zum Verschwinden der erst auftretenden blaurothen Farbe, kühlt gut ab und fällt mit Wasser. Der Körper bildet, in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser nach dem Abkühlen vorsichtig gefällt, gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 60° ; er ist in Eisessig, Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

I. 0,1469 g gaben 0,3477 CO_2 und 0,0975 H_2O .

II. 0,1312 g „ 0,3086 CO_2 „ 0,0858 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$	I.	II.
C	64,25	64,55	64,15
H	7,19	7,42	7,31

Synthese des p-Diphenyldioxychinons. Ein Gemisch von 14 ccm Oxalester und 16 ccm Phenylessigester lässt man zu 5 g fein zerschnittenem Natrium unter 100 ccm absolutem Aether tröpfeln, wobei durch Kühlen mit Wasser die Reaction in gemässigten Grenzen zu halten ist. Die nach und nach dunkler werdende Mischung lässt man stehen, bis alles Metall verzehrt ist, zersetzt dann mit Wasser, entfernt die ätherische Schicht, und fällt aus der wässrigen Lösung das Diphenyldioxychinon neben öligen Producten durch Ansäuern aus. Durch kalten Alkohol wird das anhaftende Oel entfernt und das Diphenyldioxychinon schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Es bildet violettbraune Kryställchen, die beim Erhitzen bei 280—300° Zersetzung erleiden.

0,1533 g gaben 0,4156 CO₂ und 0,0569 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	
C	73,95	73,94
H	4,14	4,15

Das *p*-Diphenyldioxychinon löst sich in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Es färbt Beizen schwächer an als die dialkylirten Dioxychinone.

Es gehört zu derselben Reihe wie das von Fichter und Grether²⁶⁾ synthetisch erhaltene *p*-Diphenylphenol.

Synthese des p-Dibenzyldioxychinons. Die Synthese wird in derselben Art durchgeführt wie die beiden anderen, unter Verwendung der äquivalenten Mengen von Hydrozimmtsäure-ester und Oxalester; ebenso verläuft die Aufarbeitung in ähnlicher Weise. Das *p*-Dibenzyldioxychinon krystallisirt aus Eisessig in schönen rothen Blättchen vom Schmelzp. 225° (im geschlossenen Schmelzröhrchen).

²⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1407 (1903).

0,1519 g gaben 0,4181 CO₂ und 0,0717 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₆ O ₄	
C	74,97	75,07
H	5,03	5,28

Das p-Dibenzylldioxychinon löst sich in wässrigen Alkalien mit violetter Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Es ist ein kräftiger Beizenfarbstoff. Es leitet sich vom p-Dibenzylbenzol²⁷⁾ als Stammkohlenwasserstoff ab.

p-Dibenzylldioxychinondiäacetat. Die Darstellung erfolgt ähnlich wie schon mehrfach beschrieben; das Product bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

0,1186 g gaben 0,3100 CO₂ und 0,0545 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₂₀ O ₆	
C	71,25	71,29
H	4,98	5,14

II. Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone;

von *Max Jetzer.*

1. Verwendung verschiedener Verdünnungsmittel bei der Synthese.

Willmann hat das p-Diäthylldioxychinon in grossem Maassstabe dargestellt: seine Vorschrift verwendet etwas mehr als zwei Atome Natrium auf ein Gemisch von einer Molekel Oxalsäureäthylester und einer Molekel Buttersäureäthylester, und als Verdünnungsmittel absoluten Aether²⁸⁾. Die Ausbeute betrug bei seinen Versuchen 6 g p-Diäthylldioxychinon aus 146 g

²⁷⁾ Th. Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 119 (1873); A. Baeyer, ebenda S. 221; Radziewanowski, ebenda **27**, 3237 (1894); J. Thiele und H. Balhorn, ebenda **37**, 1467 (1904).

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2385 (1904).

(= 1 Mol.) Oxalsäurediäthylester, oder also nur etwas über 6 pC. der Theorie. Seine Methode bietet den Uebelstand, dass bei der Reaction in Folge der entwickelten Wärme der Aether ins Sieden kommt und man aus Gründen der Vorsicht keine grossen Portionen auf einmal verarbeiten kann.

Durch Verwendung von Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel ist diesem Uebelstande abzuhelpfen. Man braucht während der Einwirkung nicht abzukühlen und kann sie darum in viel kürzerer Zeit zu Ende führen. Für die Ausbeute ist es ohne Belang, ob in kleinen oder in grossen Portionen gearbeitet wird. Bei den folgenden Versuchen ging ich jedesmal aus von einer halben Grammolekel Oxalsäurediäthylester, einer halben Grammolekel Buttersäureäthylester und einem Gramm-atom Natrium, das mit der Presse in feinsten Draht verwandelt und dann noch in kurze Stückchen zerschnitten worden war.

- a. Ansatz in fünf Portionen, Verdünnungsmittel Aether, Ausbeute 1,9 g,
- b. Ansatz in einer Portion, Verdünnungsmittel Benzol, Ausbeute 2,6 g,
- c. Ansatz in zehn Portionen, Verdünnungsmittel Benzol, Ausbeute 2,5 g,
- d. Ansatz in fünf Portionen, Verdünnungsmittel Toluol, Ausbeute 2,5 g.

Bezüglich der Ausbeutebestimmung ist zu erwähnen, dass das gefällte rohe Dioxychinon jedesmal mit der gleichen Menge (10 ccm) kaltem Alkohol angerührt und dann abgesaugt und getrocknet wurde; diese Operation hat den Zweck, die anhaftenden dicken Oele zu entfernen, ist aber natürlich nicht ohne Verlust an reiner Substanz durchzuführen. Die Zahlen sind darum zu niedrig, aber unter einander vergleichbar. Man darf den Schluss ziehen, dass die Verwendung von Benzol oder Toluol als Verdünnungsmittel die Ausbeute verbessert.

2. Verwendung der Ester verschiedener Alkohole.

Die Versuche sind genau mit denselben relativen Gewichtsmengen wie oben durchgeführt, mit Aether als Verdünnungsmittel, jedesmal in fünf Portionen. Die Bestimmung der Ausbeute geschah ebenfalls nach denselben Grundsätzen.

- a. Oxalsäuredimethylester und Buttersäuremethylester, Ausbeute 3,4 g,
- b. Oxalsäurediäthylester und Buttersäureäthylester, Ausbeute 1,4 g,
- c. Oxalsäurediisomylester und Buttersäureisomylester, Ausbeute 1,0 g.

In einer zweiten Versuchsreihe, über die Synthese des p-Diisopropyldioxychinons, wurden die Ansätze noch weiter variiert, mit Benzol als Verdünnungsmittel.

- a. Oxalsäuredimethylester und Isovaleriansäuremethylester, Ausbeute 2,7 g,
- b. Oxalsäuredimethylester und Isovaleriansäureäthylester, Ausbeute 1,8 g,
- c. Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester, Ausbeute 5,1 g,
- d. Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäureäthylester, Ausbeute 4,0 g.

Im günstigsten Fall, bei der Combination Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester, erhebt sich die Ausbeute mit 5,1 g aus einer halben Grammolekel Ester auf über 9 pC. der Theorie. Man sieht daraus, dass der Isovaleriansäureester sich für die Synthese besser eignet als der Buttersäureester, der seinerseits nach Willmann's Erfahrungen viel bessere Ausbeuten giebt als der Propionsäureester.

3. Die Synthese der p-Dialkyldioxychinone als Vorlesungsversuch.

In einem etwa 400 ccm fassenden Erlenmeyerkolben (Jenenser Glas) werden 4 g (statt 4,6 g, um das Verzehren der letzten Reste des Metalles in kurzer Zeit zu erreichen) fein zerschnittenen dünnen Natriumdrahtes mit circa 80 ccm reinem Toluol übergossen und auf dem Wasserbade angewärmt. Dazu giebt man eine Mischung von 14,6 g Oxalsäurediäthylester und 13 g Isovaleriansäureäthylester und lässt nun die Reaction unter Umschütteln und ohne Kühlung heftig vor sich gehen, bis schliesslich Toluoldämpfe aus dem Kolbenhalse heraussieden, während die Flüssigkeit gelb bis braun wird. Nach fünf bis sieben Minuten ist in der Regel alles Natrium aufgezehrt, man kühlt nun rasch ab, versetzt mit 100 ccm Wasser, trennt im Scheidetrichter und säuert die abgelassene wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an; man erhält eine Fällung von rothem Diisopropyldioxychinon, das, durch ölige Producte etwas

verunreinigt, als mehr oder weniger zusammenhängende Schicht sich auf der Oberfläche sammelt.

III. Die Spaltung des *p*-Dimethyl- und des *p*-Diäthylidioxychinons;

von *Hans Kappeler*.

1. Spaltung des *p*-Dimethylidioxychinons.

10 g des — nach den Angaben von Willmann aus *p*-Xylochinon dargestellten — *p*-Dimethylidioxychinons werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser etwa zehn Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht, bis die anfänglich schön rothviolette Färbung ganz verblasst ist, und die erkaltete Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt. Das bräunliche Product wird im Vacuum-exsiccator fest; man kocht in wässriger Lösung mit Blutkohle und erhält aus dem Filtrat beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation einer Säure $C_7H_{12}O_4$ vom Schmelzpunkt etwa 170° , die nach abwechselndem Umkrystallisiren aus Chloroform und aus Wasser schliesslich lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 178° giebt.

0,1811 g gaben 0,3483 CO_2 und 0,1225 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{12}O_4$	
C	52,47	52,45
H	7,55	7,57

Aus dem Filtrat von der ersten Ausscheidung der hochschmelzenden Säure gewinnt man beim Eindampfen noch kleine Mengen des Körpers. Zuletzt aber bleibt ein langsam erstarrender Syrup zurück; aus diesem, immer noch ein Gemisch darstellenden Product wird eine niedrigschmelzende isomere Säure gewonnen, auf Grund der Eigenschaften der Calciumsalze. Das Salz der hochschmelzenden Säure ist nämlich in

kaltem Wasser viel leichter löslich als in heissem, währenddem das der niedrigschmelzenden Säure auch in kaltem Wasser schwer löslich ist. Aus dem schwer löslichen Calciumsalz gewinnt man die niedrigschmelzende Säure $C_7H_{12}O_4$, die aus Petroläther in höckerigen, radial angeordneten Conglomeraten krystallisirt und bei $99-100^0$ schmilzt.

0,1065 g gaben 0,2040 CO_2 und 0,0698 H_2O .

	Berechnet für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52,47	52,24
H	7,55	7,33

2. Vergleich der Säuren $C_7H_{12}O_4$ aus *p*-Dimethyldioxychinon mit der *h*- und *n*-sym. Methyläthylbernsteinsäure.

Die nach der Vorschrift von Auwers²⁹⁾ aus Methylmalonester und α -Brombuttersäureester dargestellten und gereinigten isomeren Methyläthylbernsteinsäuren geben beim Vergleich mit den eben beschriebenen Säuren folgende Zahlen:

	Schmelzpunkt
<i>h</i> -Methyläthylbernsteinsäure nach Auwers	$179-180^{30)}$
<i>h</i> -Methyläthylbernsteinsäure aus <i>p</i> -Dimethyldioxychinon	178^0
Gemisch beider Säuren	178^0
<i>n</i> -Methyläthylbernsteinsäure nach Auwers	99^0 ³¹⁾
<i>n</i> -Methyläthylbernsteinsäure aus <i>p</i> -Dimethyldioxychinon	$99-100^0$
Gemisch beider Säuren	$98-99^0$

Der Vergleich zeigt mit unwiderleglicher Sicherheit, dass die aus dem *p*-Dimethyldioxychinon erhaltenen Spaltsäuren mit der *h*- und *n*-sym. Methyläthylbernsteinsäure identisch sind.

²⁹⁾ Diese Annalen **298**, 154 (1897).

³⁰⁾ Auwers giebt an 180^0 bei mässig schnellem, $177-179^0$ bei langsamem, 182^0 bei raschem Erhitzen, loc. cit. S. 157.

³¹⁾ Auwers gibt $101-102^0$ an für aus Wasser krystallisirte Säure. Ich habe auch die nach Auwers dargestellte *n*-Säure aus Petroläther krystallisirt, um sie sicherer vergleichen zu können.

3. Verhalten der β -Methyl- γ -äthyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbonsäure beim Kochen mit Natronlauge.

Durch Erwärmen von Propionylameisensäure mit 75-procentiger Schwefelsäure im Wasserbade gewann ich die von Fichter und Preiswerk ³²⁾ beschriebene β -Methyl- γ -äthyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbonsäure,

vom Schmelzp. 128°.

10 g Methyläthylketobutyrolactoncarbonsäure werden mit 20 g Natriumhydroxyd in fünfprocentiger Lösung 14 Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Die Aufarbeitung der Lösung geschieht genau in derselben Art wie bei der Spaltung des *p*-Dimethyldioxychinons; ich gebe hier die Schmelzpunkte und Analysen der beiden Säuren $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, die auf diesem Wege erhalten wurden.

Hochschmelzende Säure: Grosse, weisse Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 177—178°.

0,1641 g gaben 0,3146 CO_2 und 0,1149 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	
C	52,47	52,29
H	7,55	7,83

Niedrigschmelzende Säure: Höckerige, radial aufgebaute Conglomerate aus Petroläther, Schmelzp. 100°.

0,1805 g gaben 0,3467 CO_2 und 0,1247 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	
C	52,47	52,39
H	7,55	7,73

Zum Nachweise der Identität mit den Säuren aus *p*-Dimethyldioxychinon diene folgende kleine Tabelle:

³²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1630 (1902).

	Schmelzpunkt
h-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	178°
h-Methyläthylbernsteinsäure aus Methyläthylketobutyro- lactoncarbonsäure	177—178°
Gemisch beider Säuren	177°
n-Methyläthylbernsteinsäure aus p-Dimethyldioxychinon	99—100°
n-Methyläthylbernsteinsäure aus Methyläthylketobutyro- lactoncarbonsäure	100°
Gemisch beider Säuren	99°

Verwendet man zur Spaltung der Methyläthylketobutyro-
lactoncarbonsäure eine 20-procentige Natronlauge, so wird
neben den beiden Methyläthylbernsteinsäuren etwas Propionyl-
ameisensäure gebildet, die sich nach der Destillation des Säure-
gemisches mit Wasserdampf durch den typischen Geruch und
durch eine schwache Eisenchloridreaction im Destillat bemerk-
bar macht.

4. Spaltung des p-Diäthylidioxychinons.

10 g des durch Synthese aus Buttersäureester und Oxal-
ester mit Hilfe von Natriummetall dargestellten p-Diäthyl-
dioxychinons werden mit 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm
Wasser zehn bis zwölf Stunden lang im Kupferkolben am Rück-
flusskühler erhitzt. Das Ende der Reaction giebt sich durch
die Entfärbung der anfänglich rothvioletten Lösung zu erkennen.
Bei der Aufarbeitung des der angesäuerten Lösung durch Aether
entzogenen Säuregemisches wird zuerst in Folge ihrer Schwer-
löslichkeit in Wasser die hochschmelzende Säure $C_9H_{16}O_4$ er-
halten, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren
abwechselnd aus Wasser und Chloroform schliesslich bei
174—175° constant wurde. Ich betrachte die Säure als die
hochschmelzende sym. *Aethylpropylbernsteinsäure*.

I. 0,1613 g gaben 0,3396 CO_2 und 0,1250 H_2O .

II. 0,1633 g „ 0,3428 CO_2 „ 0,1238 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_9H_{16}O_4$	I.	II.
C	57,41	57,42	57,25
H	8,57	8,67	8,48

Titration: 0,1264 g Substanz brauchten 13,60 statt 13,45 ccm 0,1 n-Natronlauge.

Das in heissem Wasser schwerlösliche *Baryumsalz*²³⁾ bildet, durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung gefällt, ein farbloses Krystallpulver.

0,2182 g verloren bei 200° 0,0119 H₂O und gaben 0,1490 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₄ O ₄ Ba + H ₂ O	
Ba	40,24	40,19
H ₂ O	5,28	5,45

Der durch Kochen von 4,5 g Säure mit 10 g absolutem Alkohol und 0,5 ccm concentrirter Schwefelsäure dargestellte *Diäthylester* der hochschmelzenden Aethylpropylbernsteinsäure bildet ein farbloses, esterartig riechendes Oel vom Siedepunkt 134—135° unter 16 mm Druck.

0,2155 g gaben 0,5038 CO₂ und 0,1903 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	
C	63,89	63,76
H	9,90	9,88

Aus dem Ester wurde durch Verseifung wieder die hochschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure freigemacht, die nunmehr bei 178—179° schmolz, also 4° höher als die durch bloßes Umkrystallisiren gereinigte Säure. Die Schwierigkeiten der Feststellung des wahren Schmelzpunktes in der Reihe der dialkylirten Bernsteinsäuren sind durch die Arbeiten vieler Autoren zur Genüge bekannt.

Aus den Mutterlaugen von der hochschmelzenden sym. Aethylpropylbernsteinsäure isolirt man die *niedrigschmelzende* sym. *Aethylpropylbernsteinsäure* mit Hülfe ihres auch in der Kälte schwer löslichen Calciumsalzes (das Calciumsalz der hoch-

²³⁾ Von A. Willmann, der die Spaltung des p-Diäthylidioxychinons ebenfalls durchgeführt hatte, in seiner Dissertation Basel 1904 beschrieben.

schmelzenden Säure ist in der Kälte viel leichter löslich als in der Hitze). Die Entfernung der letzten Reste von anhaftender hochschmelzender Säure gelingt durch Behandlung mit Petroläther, in welchem die h-Säure fast unlöslich, die n-Säure ziemlich leicht löslich ist, sodass bei fractionirter Krystallisation die niedrighschmelzende sym. Aethylpropylbernsteinsäure schliesslich rein erhalten wird. Sie bildet höckerige, radial aufgebaute Krystallaggregate vom Schmelzp. 97—98°, die in ihrem Aussehen an die Krystalle der n-Methyläthylbernsteinsäure erinnern.

0,1932 g gaben 0,4081 CO₂ und 0,1485 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₆ O ₄	
C	57,41	57,62
H	8,57	8,60

Wenn man das p-Diäthyl-dioxychinon nur kurze Zeit, nicht bis zur vollständigen Entfärbung, mit Natronlauge kocht, so erhält man wieder die beiden isomeren sym. Aethylpropylbernsteinsäuren neben unverändertem p-Diäthyl-dioxychinon; irgend ein Zwischenproduct der Reaction aber lässt sich nicht isoliren. Ein derartiges Verhalten ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass die Umwandlung des oder der Zwischenproducte ins Endproduct mit grösserer Geschwindigkeit verläuft als die Umwandlung des p-Diäthyl-dioxychinons ins Zwischenproduct.

5. Verhalten der β -Aethyl- γ -propyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbon-säure beim Kochen mit Natronlauge.

Die durch Verseifen von Aethyloxalessigester mit zehnprocentiger Schwefelsäure hergestellte Butyrylameisensäure³⁴⁾, CH₂-CH₂-CH₂-CO-COOH, bleibt beim zehnstündigen Kochen mit überschüssiger fünfprocentiger Natronlauge vollkommen unverändert.

³⁴⁾ Moritz, Journ. chem. Soc. **39**, 13 (1881); Fittig und Dannenberg, diese Annalen **331**, 129 (1904); Willmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 2386 (1904).

Beim Erwärmen von 10 g Butyrylameisensäure mit 150 g 75-procentiger Schwefelsäure während $4\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade entsteht die β -Aethyl-; -propyl- α -ketobutyrolacton- γ -carbonsäure,

die der Flüssigkeit mit Aether entzogen wird und nach kurzem Stehen erstarrt. Nach Entfernung anhaftenden Oeles durch Abpressen auf porösem Thon lässt sich die Säure aus Chloroform-Petroläther in farblosen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. $110\text{--}111^\circ$ gewinnen.

0,1450 g gaben 0,2982 CO_2 und 0,0845 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$	
C	56,03	56,09
H	6,59	6,52

Die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Petroläther. Mit Eisenchlorid giebt sie, wie ihre niedrigeren Homologen, eine intensive Rothfärbung.

Durch 14-stündiges Kochen von 5 g Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure mit 10 g Natriumhydroxyd in fünfprocentiger Lösung im Kupferkolben wird ein Säuregemisch gebildet, aus dem zunächst durch fractionirte Krystallisation aus Wasser die hochschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure isolirt wurde. Sie zeigte nach dem abwechselnden Umkrystallisiren aus Chloroform und Wasser genau denselben Schmelzp. $175\text{--}176^\circ$, wie die auf die gleiche Art gereinigte h-Säure aus *p*-Diäthyl-dioxychinon.

0,1600 g gaben 0,3386 CO_2 und 0,1240 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	
C	57,41	57,72
H	8,57	8,67

Aus den Mutterlaugen gewann ich durch fractionirte Krystallisation aus Petroläther die niedrigschmelzende Aethylpropylbernsteinsäure als höckerige, radial gebaute Krystallaggregate vom Schmelzp. 96—97°.

0,1912 g gaben 0,4019 CO₂ und 0,1485 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₆ O ₄	
C	57,41	57,33
H	8,57	8,69

Zum Nachweis der Identität mit den Säuren aus p-Diäthyl-dioxychinon diene folgende kleine Tabelle.

	Schmelzpunkt
h-Aethylpropylbernsteinsäure aus p-Diäthyl-dioxychinon, über den Ester gereinigt	178—179°
h-Aethylpropylbernsteinsäure aus Aethylpropylketobu- tyrolactoncarbonsäure	175—176°
Gemisch beider Säuren	175—176°
n-Aethylpropylbernsteinsäure aus p-Diäthyl-dioxychinon	97—98°
n-Aethylpropylbernsteinsäure aus Aethylpropylketobu- tyrolactoncarbonsäure	96—97°
Gemisch beider Säuren	96°

Kocht man die Aethylpropylketobutyrolactoncarbonsäure mit 20-procentiger Natronlauge, so scheint neben den isomeren Aethylpropylbernsteinsäuren, dem Geruch des Rohsäuregemisches nach zu schliessen, etwas Butyrylameisensäure zu entstehen.

IV. Die Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons und des Dioxythymochinons;

von *Heinrich Glaser.*

1. Spaltung des p-Diisopropyldioxychinons.

Je 10 g p-Diisopropyldioxychinon werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 ccm Wasser im Kupferkolben am Rückflusskühler 20—30 Stunden, d. h. bis zum Verschwinden

der ursprünglich dunkelrothvioletten Färbung gekocht (was hier länger dauert als bei den von H. Kappeler untersuchten niedrigeren Homologen). Die nach dem Erkalten angesäuerte Lösung wird von unorganischen Verunreinigungen abfiltrirt und durch Extraction mit Aether erschöpft. Das erhaltene zunächst ölige Säuregemisch wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis das anfänglich durch Oeltröpfchen getrübt Destillat keine saure Reaction mehr giebt. Auwers³⁵⁾ hat gezeigt, dass viele alkylirte Bernsteinsäuren mit Wasserdampf flüchtig sind, und dass von den isomeren sym. Dimethylbernsteinsäuren die *n*-Säure flüchtiger ist als die *h*-Säure. Ein ähnliches Verhalten liegt auch hier vor, doch ist die Trennung nicht vollkommen. Das Destillat wird extrahirt mit Aether; die weitere Verarbeitung wird unten beschrieben.

2. Hochschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure.

Die von flüchtigen Antheilen befreite, zur Reinigung mit etwas Blutkohle versetzte Lösung wird filtrirt und giebt beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation der *hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure*, deren farblose Nadelchen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 185—186° schmelzen.

- I. 0,1400 g, bei 125—130° getrocknet, gaben 0,3124 CO₂ und 0,1187 H₂O.
 II. 0,1427 g, bei 125—130° getrocknet, gaben 0,3202 CO₂ und 0,1203 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	I.	II.
C	61,07	60,86	61,20
H	9,32	9,48	9,43

Gelegentlich, bei vorsichtiger Krystallisation in der Kälte, bekommt man Krystalle mit einer Molekel Krystallwasser.

³⁵⁾ Diese Annalen **292**, 159 (1896).

0,1815 g verloren bei 130° 0,0144 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₂₀ O ₄ + H ₂ O	
H ₂ O	7,69	7,93

Die h-Isopropylisobutylbernsteinsäure ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich, in Toluol und Petroläther unlöslich.

Das auf dem üblichen Wege dargestellte *Calciumsalz* scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung als farbloses Krystallpulver ab.

0,1655 g verloren bei 180° 0,0101 Wasser und gaben 0,0818 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Ca + H ₂ O	
Ca	14,74	14,56
H ₂ O	6,62	6,13

Das *Anhydrid* der h-Isopropylisobutylbernsteinsäure wurde dargestellt durch vierstündiges Kochen von 5 g h-Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Nach dem Verjagen des überschüssigen Essigsäureanhydrides wurde das zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt und schliesslich als farbloses Liquidum vom Siedep. 150° unter 12 mm Druck erhalten.

0,1664 g gaben 0,4055 CO₂ und 0,1377 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	
C	66,62	66,46
H	9,15	9,26

Wenn man das Anhydrid mit Wasser kocht, so erhält man die h-Säure vom Schmelzp. 185—186° zurück.

3. *Niedrigschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure.*

Aus den Mutterlaugen von der Gewinnung der hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure bekommt man bei fortgesetztem Eindampfen schliesslich an Stelle von Krystallen Oeltröpfchen, die bald erstarren und aus einem Gemenge von niedrigschmelzender mit wenig hochschmelzender Isopropyliso-

butylbernsteinsäure bestehen. Man kann die beiden Isomeren durch Behandlung mit Toluol oder mit Petroläther trennen, wobei die hochschmelzende Säure ungelöst zurückbleibt; diese Trennungsmethode ist aber nur anwendbar bei Gemischen von viel *n*-Säure mit wenig *h*-Säure, während bei ungefähr gleichen Mengen beider Isomeren das Gemisch sich in Petroläther vollständig löst.

Ferner gewinnt man die niedrighschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure aus dem mit Wasserdampf erhaltenen Destillate durch Extraction mit Aether und Krystallisation aus Wasser. Sie bildet würfelartige Krystalle vom Schmelzp. 124°.

I. 0,1590 g gaben 0,3546 CO₂ und 0,1323 H₂O.

II. 0,1688 g „ 0,3769 CO₂ „ 0,1406 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	I.	II.
C	61,07	60,82	60,90
H	9,32	9,31	9,32

Das *Baryumsalz* der *n*-Isopropylisobutylbernsteinsäure fällt beim Erwärmen seiner kaltgesättigten Lösung in Form farbloser Krystallblättchen aus.

0,2441 g verloren bei 200° 0,0233 H₂O und gaben 0,1458 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Ba + 2H ₂ O	
Ba	35,46	35,16
H ₂ O	9,30	9,54

Das *Calciumsalz* der *n*-Isopropylbutylbernsteinsäure wird in derselben Art abgeschieden wie das Baryumsalz. Es krystallisiert in Form von Nadelchen.

0,1765 g verloren bei 200° 0,0233 H₂O und gaben 0,0810 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Ca + 2H ₂ O	
Ca	13,82	13,52
H ₂ O	12,41	12,63

Das *Anhydrid* der niedrighschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure entsteht durch Umlagerung aus dem Anhydrid

der hochschmelzenden Isopropylisobutylbernsteinsäure, wenn man das letztere nicht im Vacuum, sondern unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Es siedet unter diesen Umständen bei 264° bis 265° und bildet ein schwach gelblich gefärbtes Liquidum.

0,1894 g gaben 0,4613 CO₂ und 0,1554 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	
C	66,62	66,42
H	9,15	9,18

Durch Kochen mit Wasser lässt sich die n-Isopropylisobutylbernsteinsäure vom Schmelzp. 124° erhalten.

Der Umlagerung des Anhydrids der h-Säure durch Erhitzen in das Anhydrid der n-Säure stellt sich als Gegenstück an die Seite das Verhalten der n-Säure beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre.

0,5 g niedrigschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure wurden im Einschmelzrohre mit 5 g 18-procentiger Salzsäure während sechs Stunden auf 180—220° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte schon die reichliche Krystallisation im Rohre die vollzogene Umwandlung in die hochschmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure an, die bei der Aufarbeitung als quantitativ erkannt wurde.

Nach allen diesen Beobachtungen zeigen beide isomeren sym. Isopropylisobutylbernsteinsäuren das typische Verhalten, das für symmetrisch dialkylierte Bernsteinsäuren in den Arbeiten von R. Otto und A. Rössing³⁶⁾ und von C. A. Bischoff³⁷⁾ zuerst beschrieben und seither mannigfach bestätigt worden ist. Die grössere Flüchtigkeit von Säuren ähnlichen Baues gegenüber den niedriger alkylirten Bernsteinsäuren geht z. B. aus den Zahlen von Auwers³⁸⁾ für die Diisopropylbernsteinsäure hervor. Sie ist von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling³⁹⁾ zur

³⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2736 (1887).

³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2988 (1887).

³⁸⁾ Diese Annalen **292**, 160 (1896).

³⁹⁾ Journ. chem. Soc. **77**, 654 (1900).

Trennung der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden Säure in analogen Fällen ebenfalls mit Erfolg verwendet worden. Bezüglich der unter dem Namen Isopropylisobutylbernsteinsäure beschriebenen beiden Isomeren von W. A. Beatty vergleiche die Anmerkung ²⁰⁾ auf Seite 374.

4. Spaltung des Dioxythymochinons.

10 g Dioxythymochinon⁴⁰⁾ werden mit einer Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 190 g Wasser 20 bis 30 Stunden lang im Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht bis zur Entfärbung der Lösung. Das in der früher beschriebenen Art isolirte Säuregemisch lässt sich nicht durch Destillation mit Wasserdampf trennen, dagegen erlauben die Löslichkeitsverhältnisse der Calciumsalze eine Scheidung der beiden Isomeren, insofern das Calciumsalz der niedrigschmelzenden Säure in heissem und kaltem Wasser schwer löslich ist, während dasjenige der hochschmelzenden Säure in der Kälte viel leichter löslich ist als in der Wärme. Man neutralisirt also in nicht zu verdünnter Lösung mit Calciumcarbonat und filtrirt nach völligem Erkalten ab; der Rückstand enthält neben unverbrauchtem Calciumcarbonat das Calciumsalz der niedrigschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure und aus dem Filtrat fällt beim Erwärmen

⁴⁰⁾ Ich habe gelegentlich versucht, ob sich zur Darstellung von Dioxythymochinon auch Aethylamin eignet. Das erhaltene Bisäthylamidothymochinon bildet violettrothe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 116°.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{22}O_2N_2$	
C	67,13	66,97
H	8,86	9,03
N	11,22	11,44

Als Zwischenproduct für die Darstellung von Dioxythymochinon empfiehlt sich dieser Körper aber wenig, denn er ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und wird deshalb in geringerer Ausbeute erhalten als das Bismethylamidoderivat.

auf dem Wasserbade das Calciumsalz der hochschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure aus.

Die *hochschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure* krystallisiert aus Wasser in farblosen Nadelchen und zeigt zunächst beim Umkrystallisiren den constanten Schmelzp. 199—200°. Krystallisiert man aber aus Chloroform und dann wieder aus Wasser, so steigt der Schmelzpunkt noch bis auf 210°.

0,1543 g gaben 0,3243 CO₂ und 0,1194 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₆ O ₄	
C	57,41	57,32
H	8,57	8,66

Das *Calciumsalz* der hochschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung in farblosen, derben Blättchen aus.

0,1602 g verloren bei 180° 0,0118 H₂O und gaben 0,0879 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₄ O ₄ Ca + H ₂ O	
Ca	16,43	16,17
H ₂ O	7,37	7,37

Die *niedrigschmelzende Aethylisopropylbernsteinsäure* krystallisiert aus Wasser in würfelförmigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 96°; sie ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

I. 0,1560 g gaben 0,3278 CO₂ und 0,1224 H₂O.

II. 0,1602 g „ 0,3363 CO₂ „ 0,1257 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₉ H ₁₆ O ₄	I.	II.
C	51,41	57,31	57,25
H	8,57	8,77	8,78

Das *Calciumsalz* der niedrigschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure lässt sich wie das isomere Salz der h-Säure durch Erwärmen und Einengen der kaltgesättigten Lösung abscheiden. Es unterscheidet sich von jenem durch seine viel

geringere Löslichkeit in kaltem Wasser und durch sein Aussehen, indem es lange Nadeln bildet.

0,1703 g verloren bei 180° 0,0124 H₂O und gaben 0,0943 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₄ O ₄ Ca + H ₂ O	
Ca	16,43	16,32
H ₂ O	7,37	7,28

5. Synthese der sym. Aethylisopropylbernsteinsäuren.

Aethylmalonester wurde in Xylollösung mit der berechneten Menge Natrium in die Natriumverbindung übergeführt und darauf mit der äquivalenten Menge α -Bromisovaleriansäureester etwa 50 Stunden lang gekocht. Der auf die übliche Art isolirte Tricarbonsäureester zeigte unter 12 mm Druck einen Siedepunkt von 164°.

I. 0,1727 g gaben 0,3835 CO₂ und 0,1415 H₂O.

II. 0,1831 g „ 0,4067 CO₂ „ 0,1483 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₂₈ O ₆	I.	II.
C	60,72	60,57	60,59
H	8,92	9,17	9,06

Bei der Verseifung des Aethylisopropyläthenyltricarbonsäureesters, die zum Theil durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, zum Theil durch Kochen mit Kalilauge bewirkt wurde, ging leider durch einen unglücklichen Zufall ein Theil des Materiales verloren, so dass ich den Rest des Gemisches der beiden Isomeren durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre in die hochschmelzende Säure umlagerte und mich auf die Identificirung der hochschmelzenden sym. Aethylisopropylbernsteinsäure beschränkte. Die synthetisch gewonnene h-Säure besass nach dem abwechselnden Umkrystallisiren aus Wasser und Chloroform den Schmelzp. 210°, und ein Gemisch mit der Säure aus Dioxythymochinon zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0,1508 g gaben 0,3164 CO₂ und 0,1194 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₈ O ₄	
C	57,41	57,22
H	8,57	8,86

Auch das *Calciumsalz* der synthetischen hochschmelzenden Aethylisopropylbernsteinsäure zeigte sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem Calciumsalz der durch die Spaltung des Dioxythymochinons gewonnenen h-Säure.

0,2348 g verloren bei 180° 0,0176 H₂O und gaben 0,1282 CaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₄ O ₄ Ca + H ₂ O	
Ca	16,43	16,09
H ₂ O	7,37	7,50

6. *Dioxytoluchinon.*

Für die Darstellung von Dioxytoluchinon verfuhr ich zuerst nach den Angaben von Zincke⁴¹⁾; später habe ich es vortheilhafter gefunden, aus Toluchinon durch die Einwirkung von concentrirter Methylaminlösung das Bismethylamidotoluchinon zu bereiten und dieses auf Dioxytoluchinon zu verarbeiten; beide Methoden liefern keine guten Ausbeuten, aber die zweite hat den Vorzug, rascher durchführbar zu sein.

Das *Bismethylamidotoluchinon* (Formel I) wird durch Krystallisation aus Benzol als braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 235° erhalten.

0,1648 g gaben 0,3602 CO₂ und 0,0997 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₂ O ₂ N ₂	
C	59,94	59,61
H	6,71	6,77

Die Reinigung des nach der Zincke'schen Vorschrift oder durch Verseifung des Bismethylamidotoluchinons erhaltenen Di-

⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1558 (1883).

oxytoluchinons gelingt am besten durch Reduction und gleichzeitige Acetylirung, indem das Rohproduct in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöst und bis zur Entfärbung mit Zinkstaub gekocht wird. Das mit Wasser gefällte *Tetraoxytoluoltetraacetat* (Formel II) krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 198°; es ist isomer mit dem von J. Thiele⁴²⁾ dargestellten Tetraoxytoluoltetraacetat (Formel III).

0,2017 g gaben 0,4101 CO₂ und 0,0933 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₆ O ₈	
C	55,53	55,45
H	4,97	5,17

I.	II.

III.	oder	

Zum Kochen mit Natronlauge wird das reine Tetraacetat direct verwendet, denn bei der Verseifung oxydirt es sich in der alkalischen Lösung am Luftsauerstoffe rasch zu Dioxytoluchinon. Bei zwei Versuchen mit je 5 g Tetraacetat zeigte sich schon gleich äusserlich eine Verschiedenheit gegenüber dem Verhalten der dialkylirten Dioxychinone. Bei jenen wird die anfänglich violette alkalische Lösung durch das Kochen immer heller und fast völlig farblos, hier aber änderte die alkalische

⁴²⁾ Diese Annalen **311**, 351 (1900).

Lösung beim Kochen ihre Farbe von rothviolett in dunkelbraun und eine Entfärbung trat auch nach 40-stündigem Kochen nicht ein. Bei der Aufarbeitung der Lösung durch Ansäuern und Extraction mit Aether wurde eine fast schwarze, syrupöse Masse erhalten, aus der keinerlei krystallisirbare Säure — man hätte Aethylbernsteinsäure oder sym. Dimethylbernsteinsäure erwarten dürfen — isolirt werden konnte.

(Geschlossen den 19. Juni 1908.)

Berichtigungen.

Bd. **359**, S. 343, Z. 7 v. o. statt: lies:

—— S. 381, Z. 10 v. u. statt: „Diacetat“ lies: „Monoacetat“.

—— S. 381, Z. 9 v. u. statt: „Monoacetat“ lies: „Diacetat“.

—— S. 381, Anmerkung statt: „**40**, 2496 (1907)“ lies: „**39**, 2496 (1906)“.

Bd. **360**, S. 8, Z. 15 v. o. statt: „Dibrom-o-oxybenzylbromids“ lies: „Dibrom-o-acetoxybenzylbromids“.