

Ueber das Product der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäureester;

von *F. Herrmann*,

Privatdocent an der Universität Würzburg.

Erste Abhandlung.

Die nachstehende Abhandlung stellt in gedrängter Zusammenfassung den wesentlichen Inhalt der Habilitationsschrift des Verfassers dar, welche in den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg N. F. 16. Band im Verlage der Stahl'schen Buch- und Kunsthandlung erschienen ist. Von derselben sind Separatabdrücke im Buchhandel zu haben. Auf diese Habilitationsschrift muß bezüglich mancher Einzelheiten, insbesondere der analytischen Details, verwiesen werden.

Die nachfolgenden Untersuchungen gehören einem Arbeitsgebiete an, welches hauptsächlich von Wislicenus und seinen Schülern erschlossen worden ist und eine hervorragende Bedeutung für die chemische Synthese erlangt hat. Nach den Erfahrungen, welche bezüglich der Einwirkung der Alkalimetalle auf die Ester einbasischer Fettsäuren gemacht worden waren, bot voraussichtlich die Erforschung der gleichen Einwirkung auf den Ester einer zweibasischen Säure ein nicht geringes Interesse dar. Für den genannten Zweck wurde der Aethylester der Bernsteinsäure gewählt, welcher verhältnißmäßig leicht zu beschaffen ist und der in Berücksichtigung seiner Constitution Producte erwarten läßt, die mit dem Acetessigester entferntere, aber gerade deshalb bemerkenswerthere Analogien zeigen.

Die Einwirkung der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester wurde bereits im Jahre 1844 von Fehling *) untersucht. Derselbe erhielt als Product einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_4O_3$ **), welcher bei der Zersetzung durch Alkalihydrate Aethylalkohol und Bernsteinsäure lieferte. Unter Verdoppelung der empirischen Formel stellte Fehling den Ausdruck $C_8H_5O_5 + C_4H_5O$ **) als der Constitution des Körpers wahrscheinlich entsprechend auf. Hiernach erscheint dieses Product als einziger Repräsentant von Verbindungen der einbasischen Modification der Bernsteinsäure, welcher Fehling im Allgemeinen eine plurivalente Basicität zuschreibt. Eine von diesem Forscher ***) in Aussicht gestellte Wiederaufnahme der Untersuchung des besprochenen Körpers ist, so viel mir bekannt, späterhin nicht erfolgt.

Die Fehling'sche Untersuchung ging in Gerhardt's †) Lehrbuch der organischen Chemie über. Es war Geuther ††), dem zuerst bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Einwirkung des Natriums auf den Essigsäureäthylester die nahen Beziehungen zwischen dem von Fehling erhaltenen Körper und der von ihm selbst dargestellten „Aethyldiacetsäure“ auffielen, welche letztere wir bei Anwendung einer rationellen Nomenclatur als Acetyloessigsäureäthylester anzusprechen berechtigt sind.

Geuther nämlich vermuthete, daß der Fehling'sche Körper mit der verdoppelten Formel $C_{12}H_{16}O_6$ als Dibernsteinsäureäther oder auch als Diäthylendibernsteinsäure zu betrachten sei.

*) Diese Annalen **49**, 192.

**) Alte sogenannte Aequivalentgewichtssymbole.

***) Diese Annalen **49**, 194.

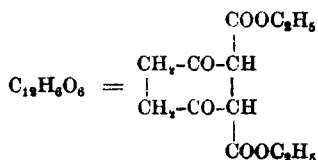
†) *Traité de chimie organique* **2**, 466; deutsche Uebersetzung von R. Wagner **2**, 529.

††) *Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften* **2**, 87.

Eine aner kennenswerthe Bereicherung der Kenntniß des Fehling'schen Körpers brachte eine Arbeit von G. Rumpf*), deren Resultate in die übersichtlichen Zusammenstellungen der Literatur nicht übergegangen sind. Zur Aufklärung der Constitution des Körpers hat jedoch diese Untersuchung nichts Wesentliches beigetragen.

Eine weitere Untersuchung des in Rede stehenden Körpers ist von Ira Remsen **) ausgeführt worden, deren Ergebniss kurz nach der Publication eines Auszuges ***) aus meiner Doctordissertation †) veröffentlicht wurde. Brieflicher Mittheilung zufolge verzichtete damals Herr Ira Remsen auf die angekündigte Weiterführung seiner Untersuchung.

Die von Geuther zuerst ausgesprochenen nahen Beziehungen zwischen dem Fehling'schen Körper und dem Acetessigsäureester sind durch die nachfolgenden Untersuchungen bestätigt worden. Das Einwirkungsproduct der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureester erscheint als der Ester einer zweibasischen Säure, die betrachtet werden kann als Bernsteinsäure, in welcher zwei Wasserstoffatome durch das Radical der Bernsteinsäure selbst vertreten sind. Der rationelle Name für die in Frage stehende Verbindung wäre demnach *Succinylobernsteinsäure-Diäthylester* und die derselben zukommende Constitutionsformel die folgende :



*) Inauguraldissertation, der philosophischen Facultät zu Göttingen vorgelegt. Göttingen, Gebrüder Hofer 1867.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1409.

***) Daselbst 8, 1039.

†) Inauguraldissertation, der philosophischen Facultät zu Würzburg vorgelegt. Tübingen, H. Laupp, 1875.

Durch den gewählten Namen wird zwar die Vorstellung über die Vertheilung der Atome im Molecul in der Weise angedeutet, wie sie durch die Untersuchung sich ergeben hat, allein das chemische Verhalten entspricht dem Namen nicht. Durch eine einfache Reaction läßt sich der Körper in Bernsteinsäure nicht zurückverwandeln, er besitzt vielmehr einen den Benzolderivaten sich nähernden Charakter, der durch die geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen bedingt ist.

I. Succinylobernsteinsäureester und Umwandlungsproducte desselben mit normalem Sättigungsverhältnisse der Kohlenstoffatome.

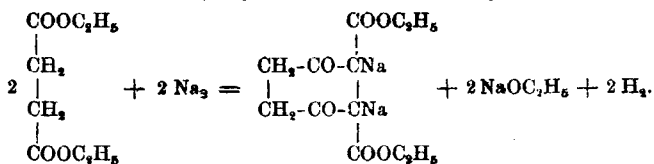
Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters. — Der Bernsteinsäureäthylester wird vortheilhaft aus der durch Umkrystallisiren gereinigten rohen Bernsteinsäure gewonnen und zwar durch Erhitzung derselben mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Von dem durch einmalige Destillation erhaltenen rohen Bernsteinsäureester wurden die Antheile benutzt, die bei nochmaligem Destilliren von 214 bis 220° übergingen. Nach mannigfachen Abänderungen des Darstellungsprocesses des Succinylobernsteinsäureesters kann das im Folgenden beschriebene Verfahren empfohlen werden.

Um die bei der Einwirkung des Natriums auf den Bernsteinsäureester nothwendige Vertheilung des Metalls zu erreichen, wird dasselbe unter hochsiedendem Petroleum auf dem Sandbade geschmolzen. Durch andauerndes heftiges Umrühren des geschmolzenen Metalls gelingt es, dasselbe in in äußerst feine Kügelchen zu zertheilen, welche bei Vermeidung von Erschütterung während des Abkühlens vollständig discret bleiben. Nach dem Abspülen mit Petroleumäther wird das so vorbereitete Metall in kleinen Antheilen allmählig in den Bernsteinsäureester eingetragen. Die Einwirkung geht unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und starker Er-

wärmung vor sich, die man zweckentsprechend durch Abkühlung mäßigt. Die Menge des einzutragenden Natriums steht in einfach molecularem Verhältniß zu der des angewandten Bernsteinsäureesters, sie beträgt also auf 300 g Bernsteinsäureester 80 g. Nach vollendetem Eintragen der berechneten Menge von Natrium wird das Gefäß (am besten ein geräumiger, sturkwandiger Erlenmeyer'scher Kolben) mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen und der Zutritt durch ein Quecksilberventil abgesperrt. Unter allmählig abnehmender Wasserstoffentwicklung nimmt die Reactionsmasse eine breiartige Consistenz und eine hellbraune Färbung an. Um die Metallkügelchen herum tritt eine carminrothe Färbung auf, die jedoch wieder verschwindet, je mehr sich der Zustand der Masse der Trockenheit nähert. Nach etwa 5 bis 6 Wochen ist die Reaction so weit vollendet, daß von einer längeren Dauer der Einwirkung eine beträchtliche Vermehrung der Ausbeute nicht zu erwarten ist. Nach dieser Zeit stellt der an Volum bedeutend vergrößerte Inhalt des Gefäßes eine lockere, staubtrockene, schwach röthlich gefärbte Masse dar. Durch ein feines Sieb wird das trockene Pulver von den Partikeln des unangegriffen gebliebenen Metalls getrennt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Product, welches beim Stehen an der Luft rasch eine durch Wasseranziehung bewirkte, lebhaft orange Färbung annimmt, kann der Succinylbernsteinsäureester auf zwei Wegen abgeschieden werden. Entweder leitet man Kohlensäure über das staubtrockene Pulver, wobei unter Absorption des Gases beträchtliche Erwärmung eintritt, oder man trägt das Pulver direct in verdünnte Schwefel- oder Salzsäure ein, wobei eine Gasentwicklung nicht stattfindet. Im ersten Falle wird das mit Kohlensäure gesättigte Product in Wasser eingetragen und der dabei ungelöst bleibende Succinylbernsteinsäureester durch Filtriren von der stark braungefärbten Mutterlauge getrennt. Im zweiten

Falle wird der ungelöst gebliebene Succinylobernsteinsäureester ohne Weiteres von der sauren, weniger braungefärbten Mutterlauge abfiltrirt. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das Rohproduct eine sehr lockere, zart pulverige Masse dar, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, nachheriges Waschen mit Wasser und abermaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Auch durch Lösen des Rohproducts in verdünnter Natronlauge, Ausfällen durch eingeleitete Kohlensäure und längeres Auswaschen mit Wasser erhält man den Succinylobernsteinsäureester im reinen Zustande.

Die Einwirkung des Natriums auf den Bernsteinsäureester verläuft in der Weise, daß Oxyäthylgruppen abgespalten werden und das Metall an die Stelle des entweichenden Wasserstoffs tritt. Aus dem auf diese Weise entstandenen Metallsubstitutionsproducte wird der Succinylobernsteinsäureester bei Einwirkung von Säuren durch einfachen Austausch der Metallatome gegen Wasserstoff freigemacht. Folgende Gleichung dürfte etwa den Vorgang zum Ausdruck bringen :



Verliefe der Proceß der Bildung des Succinylobernsteinsäureesters der aufgestellten Gleichung gemäß, so würde man 73,5 Gewichtsprocente der angewandten Menge des Bernsteinsäureesters an Succinylobernsteinsäureester gewinnen können. Bei einigen vorsichtig geleiteten Darstellungsprocessen, bei denen die Dauer der Einwirkung bis auf sechs Monate ausgedehnt wurde, konnten in der That etwa 50 pC. vom Gewichte des angewandten Bernsteinsäureesters an Succinylobernsteinsäureester gewonnen werden, was 68 pC. der

theoretischen Ausbeute entspricht. Da nie die ganze der obigen Gleichung entsprechende Menge von Natrium zur Einwirkung gebracht werden kann, so erscheint die angegebene Ziffer noch günstiger. Der Proceß der Bildung des Succinylobernsteinsäureesters scheint demnach, da er bei gewöhnlicher Temperatur verläuft, viel weniger von störenden Nebenvorgängen begleitet zu sein, als der Proceß der Bildung des Acetessigesters. Irgendwie charakterisirte Producte, welche ihre Entstehung solchen parallel verlaufenden Nebenvorgängen zu verdanken gehabt hätten, konnten nicht nachgewiesen werden.

In einer kurzen Notiz *) habe ich die Entstehung von Salicylsäure bei der Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters erwähnt. Das damals erhaltene Präparat, von welchem sich noch ein Theil in meinem Besitz befindet, ist unzweifelhaft Salicylsäure. Dieselbe kann jedoch ihren Ursprung nur dem als Verdünnungsmittel der Reactionsmasse angewandten Benzol verdanken, aus welchem sie durch Einwirkung nascirender Oxyäthyl- und Carboxylgruppen (herrührend von der Zersetzung des Succinylobernsteinsäureesters durch das im Ueberschuß vorhandene Natrium) entstanden sein kann. Diese Annahme bedarf allerdings noch des näheren Beweises. Bei Verdünnung des Reactionsgemisches mit Ligroin oder bei Vermeidung eines jeden Zusatzes von Verdünnungsmitteln konnte Salicylsäure als Nebenproduct niemals beobachtet werden.

Eigenschaften des Succinylobernsteinsäure-Diäthylesters. — Der Succinylobernsteinsäure-Diäthylester besitzt ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Grofse und gut ausgebildete Krystalle erhält man bei ganz langsamer Verdunstung einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten ätherischen

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 646.

Lösung. Die Krystalle gehören nach einer von Herrn A. Arzruni ausgeführten krystallographischen Untersuchung *) dem asymmetrischen Systeme an, haben eine hellgrüne Farbe, zeigen bläuliche Fluorescenz und besitzen vollkommene Spaltbarkeit.

Bei beschleunigter Krystallisation treten die Krystallindividuen in Gestalt sehr flacher Nadeln von bald größerer, bald geringerer Breite auf. Aus warm gesättigter ätherischer Lösung erhält man durch rasche Abkühlung den Körper in feinen farblosen Nadeln von starkem Seideglanz. Aus alkalischer Lösung wird der Körper durch Säuren als ein kryptokrystallinisches, glanzloses, grünlichweißes Pulver gefällt.

Die Verbindung reagirt neutral und besitzt weder Geruch noch Geschmack

Lösungsmittel für dieselbe sind Aether, Ligroin, Benzol, Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und concentrirte Schwefelsäure. Während bei erhöhter Temperatur die genannten Lösungsmittel bedeutende Mengen des Körpers aufnehmen, ist ihr Lösungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich geringer. 1 Th. Ester löst sich in 62,5 Th. absolutem Aether bei 17° und in 55,8 Th. bei 20°. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist der Körper unlöslich, in der Siedehitze wird eine geringe Menge aufgenommen, welche sich beim Erkalten unter leichter Trübung der Flüssigkeit wieder ausscheidet. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz in sehr geringem Grade unverändert flüchtig. Von verdünnten wässrigen Lösungen der Alkalihydrate, jedoch nicht von Ammoniakflüssigkeit, wird der Ester leicht zu einer intensiv gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst.

*) Habilitationsschrift S. 10; vgl. Zeitschrift für Krystallographie von P. Groth **II**, 449.

Lösungen des Körpers in neutralen Mitteln, welche farblos oder ganz schwach grünlich gefärbt erscheinen, zeigen intensive hellblaue Fluorescenz. Herr Professor Hagenbach-Bischoff hatte die Freundlichkeit, in Gemeinschaft mit Herrn A. Riggenbach eine Untersuchung dieser Fluorescenzerscheinungen vorzunehmen (vgl. Habilitationsschrift S. 13).

Der Schmelzpunkt des reinen Esters liegt bei 126 bis 127°. Wird der Körper im Paraffinbade längere Zeit bei der Temperatur seines Schmelzpunkts gehalten, so sublimirt er zum Theil unter Zersetzung der Hauptmenge in Gestalt langer, etwas gelbgefärbter Nadeln.

Das specifische Gewicht des Esters wurde in zwei Bestimmungen unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln und Correctionen zu 1,4019 beziehungsweise 1,4096 gefunden, bei einer Temperatur von 18° und bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Esters tief kirschroth. Die Färbung verschwindet bei Zugabe von sauren oder basischen Agentien.

Die Elementaranalyse des Körpers ergab :

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56,25	56,24	56,93	56,53
H	6,25	6,31	6,53	6,40.

Metallsubstitutionsproducte des Succinylobernsteinsäureesters.

Kalium- und Natriumsubstitutionsproducte. — Bringt man Kalium oder Natrium mit Succinylobernsteinsäureester, der in Benzol gelöst ist, zusammen, so findet beim Erwärmen gelinde Wasserstoffentwicklung statt. Von dem Metall lösen sich lebhaft orangefarbene Rinden ab, die in Wasser zu einer gelben, alkalisch reagirenden Flüssigkeit sich lösen. Auf Zusatz von Säure wird ohne Gasentwicklung *der Ester unverändert* gefällt. Nach diesem Verhalten erscheinen diese

orangefarbenen Körper als Metallsubstitutionsproducte des Esters.

Aber nicht nur die Alkalimetalle, sondern auch deren Hydroxyde in alkoholischer und wässriger Lösung liefern diese Substitutionsproducte. Bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischer Kali- oder Natronlösung zu einer ätherischen Lösung des Esters bildet sich ein schön carminroth gefärbter Niederschlag, der anfangs beim Umschütteln eine weisse Farbe annimmt, später jedoch bei vermehrtem Zusatz seine rothe Farbe beibehält. Bei längerem Verweilen des Niederschlags innerhalb der Flüssigkeit geht die carminrothe Färbung in orange über. Das so erhaltene Product ist von dem mit dem Metall selbst dargestellten nicht zu unterscheiden. Von dem mit Kalilösung erhaltenen weissen Product liess sich erwarten, dass es das nach der Theorie mögliche Monosubstitutionsproduct, von dem orangefarbenen dagegen, dass es das Disubstitutionsproduct des Esters sein werde. Der Kaliumgehalt wurde gefunden in dem weissen Niederschlage zu 13,73 pC., in dem orangefarbenen zu 28,21 pC., während sich für $C_{12}H_{15}KO_6$ 13,27 pC. und für $C_{12}H_{14}K_2O_6$ 23,49 pC. berechnet. Die Analysen sind jedoch bei der ausserordentlichen Veränderlichkeit der betreffenden Niederschläge an der Luft schwierig auszuführen und machen auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch.

In der gelben Lösung des Esters in verdünnter wässriger Alkalilauge ist er als Disubstitutionsproduct enthalten, wie durch Ermittlung der Menge von Alkalihydrat, welche im Stande ist eine bestimmte Menge des Esters in Lösung zu erhalten, nachgewiesen wurde (Habilitationsschrift S. 20).

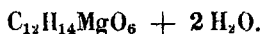
Auf Zusatz von etwas concentrirterer Alkalilauge zu der gelben alkalischen Lösung des Esters entsteht ein voluminöser fleischrother, dem gefällten Schwefelmangan ähnlicher Niederschlag des betreffenden Metallsubstitutionsproducts. Von vorzüg-

lich schöner Farbe und im krystallinischen Zustand kann man diese Substitutionsproducte erhalten, wenn die bei rascher Abkühlung einer ätherischen Lösung des Esters erhaltenen feinen Krystalle mit höchst concentrirter Kali- oder Natronlauge übergossen werden. Die Krystalle des Esters verwandeln sich dabei allmähig unter Beibehaltung ihrer Form in Aggregate von Krystallindividuen der betreffenden Substitutionsproducte, welche in der concentrirten Lauge bei Luftabschluss unverändert aufbewahrt werden können. Die Farbe der Kaliumverbindung ist tiefrosenroth, die der Natriumverbindung pfirsichblüthroth.

An der Luft sind diese Alkalimetallsubstitutionsproducte sehr unbeständig. Sie werden alsbald milsfarbig unter Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, wobei gleichzeitig Oxydation und Verseifung stattfindet.

In der mit Salzsäure, beziehungsweise mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten alkalischen Lösung des Esters entstehen auf Zusatz von Metallsalzlösungen Niederschläge, welche die betreffenden Metallsubstitutionsproducte des Esters darstellen. Die alkalische Reaction geht bei genügendem Zusatz der Metallsalzlösung in die neutrale über.

Von den auf solche Weise erhaltenen Producten wurde insbesondere die *Magnesiumverbindung*, welche durch grofse Beständigkeit ausgezeichnet ist, genauer untersucht. Dieselbe trocknet nach langem und sorgfältigem Auswaschen zu einer dunkelrothen, spröden, gummiähnlichen Masse ein, welche nach dem Zerreiben ein tiefrothes Pulver darstellt. Im Exsiccator über Schwefelsäure oder rascher beim Erwärmen auf 80° verliert der Körper Wasser und wird tiefgelb. Durch Säuren wird er unter Entfärbung und Regenerirung des Succinylbernsteinsäureesters zersetzt. Für die lufttrockene Verbindung ergab die Analyse mit Wahrscheinlichkeit die Formel :



	Berechnet für $C_{12}H_{18}MgO_8$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	45,86	—	42,76	44,90	—
H	5,73	—	5,83	5,84	—
Mg	7,60	7,60	9,02	7,28	—
H ₂ O	11,43	—	—	—	12,15.

Der Magnesiumgehalt der bei 105° getrockneten Substanz betrug 8,44 pC., während sich für $C_{12}H_{18}MgO_8$ 8,63 pC. berechnet. Ferner wurde die Menge des bei der Zersetzung der Verbindung durch Säuren regenerirten Esters bestimmt und im Filtrat der Magnesiumgehalt ermittelt. Es wurden 81,36 und 79,30 pC. Succinylobernsteinsäureester und 7,00 beziehungsweise 6,99 pC. Mg gefunden, während sich für $C_{12}H_{18}MgO_8$ 81,53 pC. $C_{12}H_{16}O_8$ und 7,64 pC. Mg berechnet.

Der chemische Ort, an welchem in den aufgeführten Substitutionsproducten die Metallatome angelagert sind, kann mit Sicherheit nur durch die Untersuchung von Derivaten, welche durch Austausch der Metallatome gegen kohlenstoffhaltige Radicale erhalten sind, festgestellt werden. Läßt man zur Entscheidung dieser Frage die Analogie, welche der Succinylobernsteinsäureester mit dem Acetessigester zeigt, ins Gewicht fallen, so würde die einfachste Annahme sein, daß die Metallatome an die Stelle der beiden Wasserstoffatome treten, welche durch die Nachbarschaft der negativen Carboxylgruppen im Sinne einer größeren Beweglichkeit beeinflusst sind, wie solche von Wislicenus und Conrad für ähnlich gebundene Wasserstoffatome im Acetessigsäure- und Malonsäureester nachgewiesen worden ist.

Versuche zur Ermittlung allgemeiner Anhaltspunkte für die Constitution des Succinylobernsteinsäureesters.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erleidet der Succinylobernsteinsäureester keine Veränderung. Hieraus darf man den Schluß ziehen, daß derselbe durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome in Form von Hydroxylgruppen nicht enthält.

Die Zersetzung des Esters durch überschüssige Alkalilauge bei Anwendung erhöhter Temperatur ist ein sehr complicirter Proceß. Aus dem bei Siedehitze gehaltenen Gefäße destillirt *Aethylalkohol*, welcher in einer gekühlten Vorlage aufgefangen und durch die Jodoformreaction und am Geruche erkannt werden kann. Der Inhalt des Siedegefäßes, welcher schließlich eine schwarzbraune Farbe annimmt, entbindet bei Uebersättigung mit Salzsäure stürmisch *Kohlensäure*. Der aus der sauren Flüssigkeit abgeschiedene schwarzbraune amorphe Niederschlag, sowie zähe schmierige Massen, welche aus dem Verdampfungsrückstande des Filtrates mit Alkohol ausgezogen werden können, sind schlecht charakterisirte Körper von höchst complicirter Zusammensetzung. Fehling, Rumpf und Ira Remsen geben a. a. O. an, bei Erhitzung des Succinylobernsteinsäureesters mit Alkalilaugen Bernsteinsäure erhalten zu haben. Aus den oben erwähnten schmierigen Massen konnten durch trockene Destillation jedoch nur geringe Mengen von Bernsteinsäureanhydrid in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten werden.

Zersetzungsproducte des Succinylobernsteinsäureesters in alkalischer Lösung bei Abschlufs der Luft.

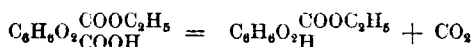
In alkalischer Lösung wird der Ester allmählich zersetzt. Dieser Vorgang ist außerordentlich verwickelter Natur, besonders durch den Umstand, daß die Lösung mit Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Ferner ist der Verlauf der Zersetzung abhängig von der Concentration der angewandten Alkalilauge, von der Dauer der Einwirkung und von der Temperatur. Um von diesen modificirenden Factoren zunächst zwei auszuschließen, wurde die Zersetzung des Esters bei Abschlufs des atmosphärischen Sauerstoffs und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung vorgenommen. Wird der Ester in Normalnatronlauge unter Vermeidung eines Ueber-

schusses des Lösungsmittels gelöst, so wird die anfangs gelbe Flüssigkeit nach einiger Zeit fast farblos und beginnt in Folge der Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages sich zu trüben. Nach etwa zwei Tagen nimmt dieser Niederschlag an Menge nicht weiter zu. Derselbe erweist sich als unveränderter Succinylobernsteinsäureester. Die abfiltrirte Flüssigkeit braust bei Zusatz von Säuren stark auf unter Entwicklung von Kohlensäure. Die theilweise Ausscheidung des Esters aus seiner Lösung erfolgt also durch Abstumpfung eines Theiles des caustischen Alkalis durch Kohlensäure, welche sich aus Antheilen des Esters, die der Zersetzung unterliegen, abspaltet. Bei zwei Versuchen wurden 23,8 beziehungsweise 20,9 pC. der Gewichtsmenge des angewandten Esters wieder ausgeschieden. Leider erscheint es fast unmöglich, diesen Vorgang mit Genauigkeit quantitativ zu verfolgen.

a) *Succinylobernsteinsäure Monoäthylester*. — Wird in die auf beschriebene Weise erhaltene alkalische Lösung, sobald dieselbe sich zu trüben beginnt, Kohlensäure eingeleitet und von dem dadurch gefällten Niederschlage abfiltrirt, so scheidet Essigsäure aus dem Filtrat ein deutlich krystallinisches, grünlichweißes Pulver aus, welches sauer reagirt, in kaltem Alkohol und Aether schwierig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Aus ätherischer Lösung erhält man die Substanz in schwach gelb gefärbten Prismen. Von Alkalicarbonatlösung wird der Körper leicht unter Entwicklung von Kohlensäure aufgenommen. Lösungen des Körpers in neutralen Mitteln fluoresciren hellblau und werden durch Eisenchlorid tief und rein violett gefärbt. Den Analysen zufolge ist die Substanz der Monoäthylester der Succinylobernsteinsäure $C_8H_6O_7 \begin{smallmatrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{smallmatrix}$.

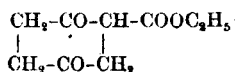
	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,63	52,29	52,26	52,18
H	5,26	5,53	5,76	5,43.

Bei 98° schmilzt der Körper unter Entwicklung von Kohlensäure zu einer nicht wieder erstarrenden hellgelben Flüssigkeit. Von siedendem Wasser wird er unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure gelöst. Die Menge von Kohlensäure, welche der Körper bei 100° abgibt, wurde zu 18,40 und 18,48 pC. gefunden (Habilitationsschrift S. 28), während der Betrag nach der Gleichung :



sich zu 19,29 pC. berechnet. Der Monoäthylester der Succinylobernsteinsäure erscheint der angenommenen Formel entsprechend als eine Säure. Salze derselben konnten wegen ihrer leichten Veränderlichkeit nicht erhalten werden.

b) *Succinylopropionsäure-Aethylester*. Als solcher ist die beim Erwärmen des Monoäthylesters zurückbleibende ölige, hellgelbbraun gefärbte Flüssigkeit zu bezeichnen. Derselbe kann auch als directes Zersetzungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters erhalten werden, jedoch nicht in reinem Zustand (Habilitationsschrift S. 29). Der Körper wird leicht von Alkohol, Aether und heißem Wasser, schwieriger von kaltem Wasser zu stark fluorescirenden Lösungen aufgenommen. Er ist nicht unzersetzt destillirbar, schwierig mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen intensiv bitteren Geschmack, sowie einen ganz schwachen eigenthümlichen Geruch. Seine Lösungen werden durch geringe Mengen von Eisenchlorid intensiv und rein violett gefärbt. Beim Erwärmen der Substanz mit Alkalilauge bildet sich in deutlich wahrnehmbarer Weise Aethylalkohol. Die Entstehungsweise des Körpers sowie seine Zusammensetzung rechtfertigen die Annahme der Formel :



	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58,70	—	—	58,26
H	6,52	6,59	6,71	6,48.

Der Succinylopropionsäureester färbt sich an der Luft allmählich dunkelbraun und geht in eine zähe Masse von pechartiger Consistenz über.

c) *Succinylobernsteinsäure*. — In dem Filtrat von der Fällung des Succinylobernsteinsäure-Monoäthylesters bringt Salzsäure oder Schwefelsäure einen fast vollkommen weissen Niederschlag hervor, der aus mikroskopischen Nadeln besteht. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigt das gelblich-weiße Pulver sehr nahe die Zusammensetzung $C_6H_6O_2(COOH)_2$.

	Berechnet für $C_6H_6O_2$	Gefunden
C	48,00	47,81
H	4,00	3,58.

Die Succinylobernsteinsäure löst sich bei längerem Verweilen in der sauren Flüssigkeit, aus welcher sie ausgefällt war, unter wahrnehmbarer Entwicklung von Kohlensäure. Diese Zersetzung erfolgt rasch beim Erhitzen mit Wasser. In der beim Erwärmen erhaltenen wässerigen Lösung befindet sich wahrscheinlich Succinylopropionsäure neben geringen Mengen der unten beschriebenen Chinonhydrodicarbonsäure, deren Entstehung bei der Unmöglichkeit die Luft vollkommen abzuschließen leicht erklärlich ist (Habilitationsschrift S. 31). Alkoholische Lösungen der Succinylobernsteinsäure werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Wird die Säure zwischen gut auf einander passenden Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, so bläht sie sich schon bei geringer Temperaturerhöhung auf, ohne vollkommen zu schmelzen, wobei sich Kohlensäure entwickelt. Das als Bedeckung dienende Uhrglas bekleidet sich mit wasserhellen Tropfen, welche bei der Abkühlung krystallinisch erstarren, in dem

unteren Uhrglas bleibt ein bedeutender kohligter Rückstand. Das Product der trockenen Destillation sublimirt bereits bei der Temperatur des siedenden Wassers und stellt ein rein weisses, fettig anzufühendes Pulver dar, welches von allen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Aus wässriger Lösung erhält man bei langsamer Verdunstung glänzende flache Prismen von sehr geringer Härte. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 75° . Sie besitzt einen kühlenden Geschmack und einen schwachen, eigenthümlichen Geruch. Eisenchlorid bringt in der wässrigen Lösung keine Färbung hervor. Auf Zusatz von Alkalihydrat färbt sich die Lösung an der Luft dunkelbraun. Die Analysen der auf dem Wasserbad umsublimirten Substanz ergaben die Zusammensetzung $C_6H_8O_2$:

	Berechnet für $C_6H_8O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	64,29	62,94	63,43
H	7,14	6,97	7,23.

Der Körper ist demnach einfach durch Abgabe von Kohlensäure aus der Succinylobernsteinsäure entstanden. Derselbe ist als ein *Tetrahydrür* des *Chinons* aufzufassen. Diese Auffassung gewinnt eine besondere Stütze durch das Verhalten des Körpers gegenüber der Einwirkung von Brom. Wird derselbe mit Brom übergossen, so bildet sich unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eine gelbe krySTALLINISCHE Substanz, welche sich aus siedendem Alkohol beim Erkalten in Form goldglänzender Blättchen ausscheidet. Dieses Product ist *Bromanil*. Es wird durch Kalilauge in dunkelrothe Nadeln des im Ueberschuss der Lauge schwer löslichen Kaliumsalzes der *Bromanilsäure* übergeführt, welches sich in reinem Wasser mit intensiv rothvioletter Farbe auflöst. Der Proceß der Bildung des Chinontetrahydrürs ist kein glatt verlaufender, Ueber die Vertheilung der Wasserstoffatome im

Molecul dieses Körpers kann nur eine besondere Untersuchung desselben Aufschluß geben.

d) *Succinylopropionsäure*. — Man erhält diese Säure beim Verseifen des Succinylobernsteinsäureesters mit einem grossen Ueberschufs von Alkalihydrat. Nach mehrtägiger Dauer der Einwirkung wird die Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und mit basischem Bleiacetat gefällt. Aus dem amorphen gelblichweissen Niederschlage erhält man nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates einen braunen, sauer reagirenden Syrup, welcher in der zur Analyse erforderlichen Reinheit nicht erhalten werden konnte. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Spuren von Eisenchlorid vorübergehend schmutzig-violett gefärbt, vermehrter Zusatz dieses Reagens verursacht eine dunkelbraune Färbung.

e) Zersetzungsproduct $C_6H_8O_2$. — Dieses letzte Product der Verseifung des Succinylobernsteinsäureesters, welches nach Abspaltung aller so leicht beweglichen Oxyäthyl- und Carboxylgruppen übrig bleibt, erhält man bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkalihydrat und bei längerer Dauer der Einwirkung. Man versetzt den Succinylobernsteinsäureester mit dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Quantität von Normalalkalilauge und giebt nach Verlauf von 8 bis 14 Tagen die zur Neutralisation nothwendige Menge von Schwefelsäure hinzu, dampft die Flüssigkeit bei gelinder Wärme ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Der zurückbleibende braun gefärbte Syrup wird mit Wasser und Baryumcarbonat erwärmt und aus dem nunmehr erhaltenen Trockenrückstande durch abermaliges Ausziehen mit Alkohol der Syrup von Neuem und frei von Bestandtheilen saurer Natur gewonnen. Aus diesem Syrup scheiden sich bei längerem Stehen kleine, farblose, harte Krystalle ab, welche in Wasser langsamer löslich sind, als die syrupöse Mutterlauge und deshalb von derselben

getrennt werden können. Die Krystalle sind in Wasser langsam aber in großer Menge löslich. Bei langsamer Verdunstung der Lösung erhält man glänzende, farblose, rhombische Prismen mit schief angesetzten Endflächen, beim Abkühlen heiss übersättigter Lösungen grobkrystallinische, harte, klingende Krusten. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Seine Lösungen reagiren neutral, besitzen einen schwach süßen Geschmack und werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Aus wässriger Lösung krystallisirt der Körper mit Krystallwasser, welches bei 110° vollständig entweicht. Die entwässerte Substanz schmilzt bei ungefähr 170° unter Zersetzung, indem ein leicht flüchtiges Sublimat entsteht.

Den analytischen Daten paßt sich am besten die Formel $2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$ für den krystallisirten und $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ für den entwässerten Körper an.

	Berechnet für $2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	59,50	—	—	58,43	57,90	57,59	58,89	59,17	59,22
H	7,44	—	—	7,27	7,01	7,15	7,57	7,44	7,48
H ₂ O	7,44	7,51	7,31	—	—	—	—	—	—

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C	64,29	63,73
H	7,14	7,34.

Die wasserfreie Substanz hat demnach dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Chinontetrahydrür. Die beiden Körper stehen auch in naher Beziehung zu einander. Der zuletzt beschriebene liefert bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unter Zurücklassung eines spröden gelben Harzes beträchtliche Mengen von Chinontetrahydrür. Im Gegensatz zu dem Chinontetrahydrür wirkt Brom auf den zuletzt beschriebenen Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Auch der neutral reagirende Syrup, aus welchem

sich die Krystalle des beschriebenen Körpers abgesetzt hatten, liefert beim Erhitzen unter Verkohlung ein Sublimat von Chinontetrahydrür. Es möge einstweilen dahingestellt bleiben, ob die beiden letzten Verseifungsproducte polymere Modificationen des Chinontetrahydrürs sind, oder ob das Letztere nicht eine verschiedene Anordnung der Atome im Molecule aufzuweisen hat.

Allen im Vorstehenden beschriebenen Verseifungsproducten des Succinylobernsteinsäureesters, in welchen wir die ringförmige Bindung von sechs Kohlenstoffatomen als noch bestehend annehmen, sind gewisse typische Reactionen gemeinsam. Ihre mit Alkalihydrat versetzten Lösungen werden an der Luft durch Absorption von Sauerstoff in kurzer Zeit dunkelbraun, sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Denjenigen von diesen Körpern, bei welchen an den Ring von sechs Kohlenstoffatomen noch Carbonylgruppen angelagert sind, ist in Lösung eine hellblaue Fluorescenz eigen und die Lösungen werden auf Zusatz von Eisenchlorid charakteristisch gefärbt.

f) *Säure der Formel $C_8H_{10}O_6$.* — Mit den erwähnten Zersetzungsprocessen verläuft in der alkalischen Lösung des Succinylobernsteinsäureesters eine Umwandlung anderer Art, deren Product nach seinen Eigenschaften auf eine Sprengung der vorhandenen ringförmigen Bindung der Kohlenstoffatome schliessen läßt. In dem in Alkohol unlöslichen Rückstand, welchen man bei Darstellung des vorher erwähnten Zersetzungsproductes erhält, befindet sich eine Säure in Form ihres Baryumsalzes. Dieser Rückstand wird mit Wasser digerirt und das wässerige Filtrat mit neutralem Bleiacetat versetzt. Es bildet sich langsam in der Flüssigkeit eine weißse, mikrokrySTALLINISCHE Ausscheidung des Bleisalzes der betreffenden Säure. Auf gewöhnliche Weise erhält man hieraus die Säure in Form farbloser, glänzender Blätter, bei langsamer Ver-

dunstung der wässrigen Lösung in rhombischen Tafeln. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 139° und sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid *nicht* gefärbt und verändern sich nach Zusatz eines Ueberschusses von Alkalihydrat *nicht* an der Luft.

Die Analysen der Säure wurden in gröfserer Anzahl ausgeführt, um zwischen den empirischen Formeln $C_4H_6O_3$ und $C_4H_5O_3$ Entscheidung treffen zu können. Die gefundenen Zahlenwerthe neigen sich entschieden der letzteren Formel zu. Die rationelle Formel der Säure müfste demnach verdoppelt werden.

	Berechnet für		Gefunden						
	$C_8H_{10}O_6$	$C_8H_{12}O_6$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	47,52	47,06	47,22	47,76	47,34	47,41	47,53	47,72	47,43
H	4,95	5,89	5,29	5,59	5,83	—	5,65	5,67	5,48.

Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Säure bilden in Alkohol unlösliche krystallinische Krusten.

Das *Baryumsalz* bildet warzenförmige, farblose, leicht lösliche Krystallaggregate. Beim Erhitzen auf 110° entweichen 9,32 pC. Krystallwasser, für $C_8H_8BaO_6 + 2H_2O$ berechnet sich 9,76 pC. Das entwässerte Salz entspricht der Formel $C_8H_8BaO_6$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_8BaO_6$	
C	28,49	28,51
H	2,37	2,83
Ba	40,65	42,00.

Das *Silbersalz* ist ein anscheinend amorpher, weißer, lichtbeständiger Niederschlag, der in kaltem Wasser fast vollständig unlöslich ist. Von der geforderten Zusammensetzung $C_8H_8Ag_2O_6$ zeigten die Analysen des Salzes beträchtliche Abweichung (Habilitationsschrift S. 41).

Die Kenntniss der beschriebenen Säure ist noch zu lückenhaft, um theoretische Erörterungen über ihre Constitution und Bildungsweise begründen zu können. Die äußerst geringe Ausbeute bei der Darstellung der Säure verhinderte Operationen zur Aufklärung ihrer Constitution vorzunehmen.

Unter den Producten der Verseifung des Succinylobernsteinsäureesters *bei gewöhnlicher Temperatur konnte Bernsteinsäure nicht nachgewiesen werden.*

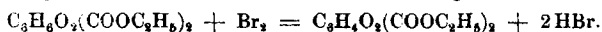
II. Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureesters, welche sich von einem ungesättigten Kohlenstoffkern ableiten.

Durch Einwirkung von oxydirenden Agentien kann aus dem Succinylobernsteinsäureester eine Gruppe von wohlcharakterisirten Producten erhalten werden, welche sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen von entsprechenden Derivaten des Ausgangsmaterials unterscheiden. Das um zwei Wasserstoffatome ärmere Oxydationsproduct des Succinylobernsteinsäureesters ist der Diäthylester einer zweibasischen Säure, welche bei der trockenen Destillation Hydrochinon liefert. Aus weiter unten angeführten Gründen ist für den fraglichen Körper der Name Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthylester gewählt worden.

Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthylester.

Wird Brom in eine Lösung des Succinylobernsteinsäureesters in Schwefelkohlenstoff eingetragen, so verschwindet die Farbe desselben im Anfang sofort, es tritt Erwärmung ein und Dämpfe von Bromwasserstoff entweichen. Ist die Lösung etwa 40° warm, so steigert sich die stattfindende Wärmeentwicklung bis zum wallenden Sieden der Flüssigkeit. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und eines etwaigen Bromüberschusses bleibt ein hellgelber krystallinischer Körper

zurück, welcher den Chinonhydrodicarbonsäureester im rohen Zustand darstellt. Der Proceß der Bildung dieses Körpers verläuft genau quantitativ nach der Gleichung :



Bei dieser Reaction tritt auf je 1 Mol. Succinylobernsteinsäureester nur 1 Mol. Brom in Wirkung. Bei Anwendung der doppelten und vierfachen Brommenge wurde stets dasselbe Product in der berechneten Menge erhalten, während das überschüssige Brom mit dem Schwefelkohlenstoff verdunstete. Zum Zweck der Reindarstellung wird das rohe Product in verdünnter Alkalilauge gelöst. Aus dem mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten Filtrat wird der Ester durch eingeleitete Kohlensäure im reinen Zustand in Form eines mikrokrySTALLINISCHEN gelblichweißen Pulvers ausgefällt. Aus ätherischer Lösung erhält man den Körper in Gestalt kurzer dicker Prismen oder langgestreckter platter Nadeln, aus Benzol in flachen rechtwinkligen Tafeln. Die Krystalle besitzen die grünlichgelbe Farbe des Uranglases und zeigen hellblaue Fluorescenz. Sie sind spröde und leicht zerbrechlich, vollkommen spaltbar und gehören nach einer Untersuchung von Herrn A. Arzruni (Habilitationsschrift S. 44) dem rhombischen System an.

Die Verbindung reagirt neutral und besitzt weder Geruch noch Geschmack. Sie ist löslich in den beim Succinylobernsteinsäureester angeführten Lösungsmitteln und zwar in ganz ähnlichen Mengenverhältnissen wie dieser. 1 Theil Substanz löst sich in 63,5 Theilen absolutem Aether bei 20°. Von verdünnten Alkalilaugen wird sie leicht zu einer tiefgelben Flüssigkeit gelöst. Auf Zusatz von stärkeren Säuren zu diesen Lösungen scheidet sich der Körper theilweise unverändert zugleich mit unlöslichen Verseifungsproducten aus. Die schwach grünlichgelb gefärbten Lösungen des Körpers in neutralen Mitteln zeigen eine augenscheinlich

stärkere hellblaue Fluorenz, als Lösungen des Succinylobernsteinsäureesters. Die alkoholische Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Bei 133 bis 133,5° schmilzt der Ester zu einer gelben, bei 129° wieder erstarrenden Flüssigkeit. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Ester leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in Gestalt flacher grüner glänzender Blättchen, welche schöne blaue Fluorescenz zeigen.

Die Elementaranalyse lieferte Resultate, aus welchen sich die Formel $C_{12}H_{14}O_6$ ableitet.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	56,69	56,49	56,39
H	5,51	5,68	5,50.

Der Chinonhydrodicarbonsäureester bietet in seinem chemischen Verhalten die wichtigsten Analogieen mit dem Succinylobernsteinsäureester dar. So liefert derselbe ganz ähnliche Metallsstitutionsderivate.

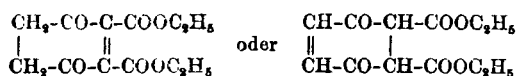
In der tiefgelben alkalischen Lösung ist der Ester in Form seiner Alkalimetallsstitutionsderivate enthalten. Auf Zusatz von concentrirter Alkalilauge entstehen in dieser Lösung tieforangerothe, voluminöse Fällungen. Durch Uebergießen mit höchst concentrirter Alkalilauge verwandeln sich feine Krystalle des Esters in zinnoberrothe Krystallaggregate, welche bei Luftabschluss in der concentrirten Lauge längere Zeit beständig sind. Aus einer mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten alkalischen Lösung des Esters erhält man auf Zusatz von Metallsalzlösungen die betreffenden Metallsstitutionsproducte in unlöslichem Zustand meist von charakteristischer Farbe.

Beim Erwärmen der gelben alkalischen Lösung entweicht Alkohol, indem Verseifung eintritt. Die Natur der Verbindung als Ester einer zweibasischen Säure wird aber unzweifelhaft

erwiesen durch deren Darstellung aus der unten beschriebenen Chinonhydrodicarbonsäure, welche beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure leicht in den Ester übergeht.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 140° erleidet der Chinonhydrodicarbonsäureester keine Veränderung.

Die Entstehungsweise und das Verhalten des Chinonhydrodicarbonsäureesters geben sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Constitution. Derselbe entsteht durch Elimination von zwei Wasserstoffatomen aus dem Succinylobernsteinsäureester und es ist anzunehmen, daß eine Aenderung in der Anordnung der Kohlenstoffatome nicht eingetreten ist. Die Structurformel des Chinonhydrodicarbonsäureesters würde demnach



zu schreiben sein, wobei wir der letzteren den Vorzug geben möchten, da die Existenz der oben beschriebenen Metallderivate das Vorhandensein von Wasserstoffatomen, die durch die Nachbarschaft negativer Gruppen in ihrer Bindungsenergie geschwächt sind, wahrscheinlich macht. Als ein Derivat des Hydrochinons, in welchem unzweifelhaft Hydroxylgruppen vorhanden sind, kann der Ester folgerichtig nicht bezeichnet werden.

Bereits durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das bei Darstellung des Succinylobernsteinsäureesters erhaltene rohe Einwirkungsproduct des Natriums auf den Bernsteinsäureester bildet sich in gewissem Betrage der Chinonhydrodicarbonsäureester (Habilitationsschrift S. 48).

Die tiefgelb gefärbte alkalische Lösung des Chinonhydrodicarbonsäureesters verändert sich bei Luftabschluß sehr rasch. Sie nimmt eine blässere, hellbräunliche Farbe an, womit das

Auftreten grüner Fluorescenz verbunden ist. Der Verlauf der Verseifung des Esters ist sehr einfacher Natur, da neben einem wohlcharakterisirten Zwischenproduct nur die zweibasische Chinonhydrodicarbonsäure entsteht, welche bei Luftabschlufs auch bei vorhandenem Ueberschuß an Alkalibhydrat nicht weiter verändert wird.

*Chinonhydrodicarbonsäure-Monoäthylester (Aethyl-Chinonhydrodicarbonsäure) *).*

Wird Chinonhydrodicarbonsäureester in verdünnter Alkalilauge gelöst und nach Verlauf kurzer Zeit durch Essigsäure der unverseift gebliebene Ester ausgefällt, so liefert das saure Filtrat bei Zugabe von Chlorbaryum eine voluminöse krystallinische Ausscheidung, welche aus verworren gruppirten, feinen hellgelben Nadeln besteht und eine breiartige Consistenz der Reactionsmasse bedingt. Das ausgeschiedene Baryumsalz kann durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, in welchem es in hohem Grade löslich ist, gereinigt werden. Aus der in der Wärme gesättigten Lösung dieses Salzes fällt bei Zugabe von Salzsäure ein blafsgelber, flockig krystallinischer Niederschlag aus, welcher den Monoäthylester der Chinonhydrodicarbonsäure darstellt. Derselbe ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Aus heifser wässriger Lösung scheiden sich beim Erhalten blafsgelbe feine Nadeln aus, welche krystallwasserfrei sind. Aus ätherischer Lösung wird der Körper in hellgelben, wenig glänzenden Krusten, aus alkoholischer Lösung bei langsamem Verdunsten in hellgelben, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen

*) Dieses Zwischenproduct der Verseifung des Chinonhydrodicarbonsäureesters ist in der Habilitationsschrift nicht erwähnt, da dessen Natur bei Abfassung der Arbeit noch nicht festgestellt war. Bei Befolgung der in der Originalabhandlung gegebenen Vorschriften entsteht das Zwischenproduct nicht.

mit schief angesetzten Endflächen erhalten. Die wässrige, kaum merklich hellgelb gefärbte Lösung zeigt schwach smaragdgrüne, die ätherische und alkoholische intensive hellblaue Fluoreszenz.

Der Schmelzpunkt des Körpers wurde zu 184° gefunden, indem die Probe schnell in das nahe bis zur Schmelztemperatur erhitzte Bad eingetaucht wurde. Bei langsamem Erhitzen findet vor dem Schmelzen Bräunung der Substanz statt. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimirt der Körper allmählig, auch wenn die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt steigt, in Gestalt eines blafsgelben, kryptokrystallinischen, mehligten Anfluges mit Hinterlassung eines unbedeutenden kohligten Rückstandes. Eisenchlorid färbt die verdünnten Lösungen des Körpers bei spurenweisem Zusatz violett, bei vermehrtem Zusatz unter Steigerung der Intensität blauviolett. Die Farbe geht durch einen Ueberschufs des Reagens in braunviolett über. Die Analysen des Körpers weichen um ein Geringes von der durch die Formel $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ geforderten Zusammensetzung ab. Die Abweichungen sind vielleicht durch eine geringe Beimengung von Chinonhydrodicarbonsäure zu erklären.

- I. Aus heissem Wasser erhaltene hellgelbe Nadeln. 0,2562 g gaben 0,0981 H_2O und 0,4999 CO_2 .
- II. Hellgelber Niederschlag, durch Füllen des gelösten Baryumsalzes mit Salzsäure erhalten, über Schwefelsäure getrocknet. 0,2244 g gaben 0,0833 H_2O und 0,4274 CO_2 .
- III. Hellgelbes mehliges Pulver, durch Sublimation erhalten. 0,1673 g gaben 0,0643 H_2O und 0,3164 CO_2 .

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$		I.	II.	III.
C	53,09	51,42	51,96	51,58
H	4,43	4,11	4,13	4,27.

Der Monoäthylester der Chinonhydrodicarbonsäure hat die Eigenschaften einer starken einbasischen Säure. Er bildet mit den basischen Metalloxyden gut charakterisirte Salze, aus wel-

chen er durch Oxalsäure und die stärkeren Mineralsäuren abgeschieden wird, nicht aber durch Essigsäure. Mit dem oben beschriebenen Monoäthylester der Succinylobernsteinsäure gehört er zu den sogenannten Ester- oder Aethersäuren, von denen er sich jedoch durch eine verhältnißmäfsig grofse Beständigkeit unterscheidet.

Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz werden durch Lösen des Monoäthylesters in den Lösungen der betreffenden Carbonate oder Acetate erhalten. Die genannten Salze sind leicht löslich in Wasser zu schwach hellgelb gefärbten, grün fluorescirenden Flüssigkeiten. Aus diesen Lösungen scheiden sich die Salze bei Zugabe gesättigter Lösungen der Chloride, Nitrate, Sulfate, Acetate und insbesondere der Carbonate der Alkalimetalle in fein krystallinischem Zustande wieder ab. Bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung bleiben die Salze in Gestalt blafs gelber, schwach seideglänzender, zu Krusten vereinigter Nadeln zurück.

Das Baryumsalz, welches auf oben beschriebene Weise erhalten und gereinigt werden kann, bildet biegsame, verfilzte, grünlichgelbe, schwachglänzende Nadeln. Es ist wasserhaltig und luftbeständig, verwittert aber im Exsiccator über Schwefelsäure, indem es zu einem glanzlosen blafs gelben Pulver zerfällt.

- I. 0,8154 g des lufttrockenen Salzes verloren im Exsiccator 0,0925 g an Gewicht. Beim Erhitzen bis auf 125° steigerte sich der Gewichtsverlust auf 0,1078 g.
- II. 0,6643 g des lufttrockenen Salzes lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2288 BaSO₄.
- III. 0,8154 g (die bei Versuch I angewandte Menge) lieferten 0,7081 g wasserfreies Salz. Letzteres in heifsem Wasser gelöst gab durch Fällung mit Kaliumsulfat 0,2832 g BaSO₄.
- IV. 0,3160 g bei 120° getrocknet lieferten 0,4425 CO₂, 0,0798 H₂O und 0,1050 BaCO₃.

Berechnet für		Gefunden		
(C ₁₀ H ₉ O ₆) ₂ Ba + 5H ₂ O		I.	II.	III.
Ba	20,24	—	20,25	20,42
H ₂ O	13,29	13,16	—	—

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_{12}Ba$	Gefunden	
		III.	IV.
C	40,89	—	40,22
H	3,06	—	2,81
Ba	23,34	23,51	23,11.

Das *Calciumsalz* zeigt in äußerer Erscheinung und Löslichkeitsverhältnissen die größte Aehnlichkeit mit dem Baryumsalz, nur hat es eine viel hellere grünlichweiße Farbe. Es ist luftbeständig, verwiltet aber über Schwefelsäure.

I. 0,5886 g verloren bei 120° 0,0921 g an Gewicht.

II. 0,5886 g lieferten 0,4965 entwässertes Salz. Letzteres in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniumoxalat gefällt gab 0,0546 g CaO.

	Berechnet für $(C_{10}H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	15,52	15,66	—
Ca	6,89	—	6,62
	$(C_{10}H_9O_6)_2Ca$		
Ca	8,17	—	7,85

Der Chinonhydrodicarbonsäure-Monoäthylester kann durch Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure in den Chinonhydrodicarbonsäure-Diäthylester übergeführt werden, welcher sich aus dem Reaktionsgemisch vermöge seiner Unlöslichkeit in Alkalicarbonatlösung abscheiden läßt. Andererseits entsteht aus dem Monoäthylester bei der Verseifung die Chinonhydrodicarbonsäure, welche in Form ihrer schwer löslichen sauren Alkalisalze aus der mit überschüssigem Alkalihydrat versetzten und längere Zeit bei Luftabschluß gehaltenen Lösung des Monoäthylesters durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden wird. Endlich entsteht der Monoäthylester auch beim Erhitzen der Chinonhydrodicarbonsäure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Derselbe kann dem Reaktionsgemisch durch eine Lösung von Natriumacetat entzogen und in Form des charakteristischen, in heißem Wasser löslichen Baryumsalzes nachgewiesen werden.

Chinonhydrodicarbonsäure.

Die den beiden vorher beschriebenen Verbindungen zu Grunde liegende Säure bildet sich bei Verseifung derselben mittelst eines geringen Ueberschusses von Alkalihydrat bei einiger Dauer der Einwirkung. Sie kann aus der Lösung ihres gereinigten neutralen Kaliumsalzes durch Zusatz von überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure gefällt werden (Habilitationsschrift S. 49). Bei gewöhnlicher Temperatur ist der entstehende Niederschlag grünlichweiss und voluminös. Derselbe geht jedoch in kurzer Zeit unter Verringerung seines Volumens in ein fein krystallinisches Pulver über, welches die Säure im krystallwasserhaltigen Zustande darstellt. Das Krystallwasser ist sehr lose gebunden, denn schon beim Trocknen über Schwefelsäure wird dasselbe entlassen, indem die Substanz eine rein gelbe Färbung annimmt. Aus Lösungen des Kaliumsalzes, die über 50° warm sind, wird die Säure wasserfrei als rein gelber voluminöser Niederschlag gefällt, der gleichfalls in kurzer Zeit pulverig krystallinisch wird. Die Säure ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, in heissem etwas löslicher. Die wässrige Lösung ist schwach grünlichgelb gefärbt und zeigt schwache smaragdgrüne Fluorescenz. In Alkohol und Aether ist die Säure auch beim Siedepunkt dieser Mittel schwer löslich zu hellblau fluorescirenden, schwach gelblich gefärbten Flüssigkeiten. Aus Aether erhält man die Säure in gelben warzenförmigen Krystallaggregaten, aus Alkohol in tiefgelben, glänzenden Blättchen, welche zu Rosetten vereinigt sind und einen blauen Flächenschiller zeigen. Eisenchlorid verursacht in den Lösungen der Säure eine intensive, rein blaue Färbung.

Die Säure schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und liefert bei ganz vorsichtigem Erhitzen ein geringes Sublimat im Form eines mehligten, tiefgelben Anfluges, während die Hauptmasse verkohlt.

Der Krystallwassergehalt der bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Säure betrug 15,25 pC., die Formel $C_8H_6O_6 + 2H_2O$ erfordert 15,38 pC.

Die Elementaranalysen der wasserfreien Säure führten zu der Formel $C_8H_6O_6$:

	Berechnet für $C_8H_6O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,48	48,49	48,50	48,40
H	3,03	3,12	3,28	3,18.

Die Chinonhydrodicarbonsäure ist im Allgemeinen ein sehr beständiger Körper. Schmelzendes Kalihydrat wirkt selbst bei andauerndem Erhitzen auf 250 bis 280° kaum zersetzend auf dieselbe ein. Wird die Säure mit Kalihydrat über freiem Feuer erhitzt, so wird die Schmelze unter Erglügen der Masse weiß. Aus der angesäuerten Lösung derselben läßt sich Hydrochinon in deutlich nachweisbarer, wenn auch geringer Menge gewinnen. In größerer Menge entsteht *Hydrochinon* bei der trockenen Destillation der Säure. Die Erhitzung muß rasch bewerkstelligt werden, wenn man eine nennenswerthe Ausbeute erhalten will. Die Bildung von Hydrochinon aus der Säure ist jedoch kein glatt verlaufender Proceß. Es konnten nur 16 pC. des Gewichts der Chinonhydrodicarbonsäure an wasserlöslichen Destillationsproducten gewonnen werden. Durch Behandeln dieser in Wasser gelösten Producte mit schwefliger Säure und vorsichtige Erhitzung des Trockenrückstands wurde das Hydrochinon als Sublimat in reinem Zustand gewonnen. Das so erhaltene Product schmolz bei 170° und zeigte alle für das Hydrochinon charakteristischen Eigenschaften; auch die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ (gefunden 64,99 pC. C und 5,94 pC. H gegen berechnet 66,45 pC. C und 5,45 pC. H).

Hydrochinon wurde von V. v. Richter*) als Product

*) Journal für praktische Chemie [2] **20**, 380.

der trockenen Destillation verschiedener Salze der Bernsteinsäure erhalten. Bei den am angeführten Orte angestellten Betrachtungen ist der bereits früher von mir *) publicirten Gewinnung des Hydrochinons aus Bernsteinsäureester nicht Erwähnung gethan.

Neutrale Salze der Chinonhydrodicarbonsäure.

Die Chinonhydrodicarbonsäure bildet als zweibasische Säure zwei Reihen von gut charakterisirten Salzen. Sämmtliche Salze sind unlöslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen derselben haben eine ganz schwache grünlichgelbe Färbung und zeigen schwache smaragdgrüne Fluorescenz. Eisenchlorid in Spuren färbt sie blauviolett, bei vermehrtem Zusatz rein blau **).

Das *neutrale Kaliumsalz*, $C_6H_4O_2(COOK)_2$, bildet wasserfreie, schwachglänzende, strohgelbe Nadeln und ist in heißem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem. Aus seinen Lösungen wird es durch Zusatz von Lösungen der Alkalimetallsalze fast vollständig ausgefällt.

Das *neutrale Natriumsalz*, $C_6H_4O_2(COONa)_2 + 2H_2O$, ist leichter löslich als das Kaliumsalz und wird bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung in größeren, hellbräunlich gefärbten platten Prismen mit rechtwinkelig angesetzten Endflächen erhalten. Aus Lösungen, die auf einer Temperatur von 50° erhalten werden, krystallisirt es in blafsgelben, wasserfreien Krusten. Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an sehr trockener Luft und verlieren das Krystallwasser im Exsiccator vollständig.

Das *neutrale Ammoniumsalz* wird bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in glänzenden, hellbraunen, dicken Prismen erhalten, die an der Luft verwittern.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 112.

**) Bezüglich der Analysen der Salze sei auf die Habilitationsschrift S. 54 ff. verwiesen.

Die Salze der alkalischen Erdmetalle werden durch Zugabe von neutralen Lösungen der betreffenden Metallsalze zur Lösung des Kaliumsalzes im krystallinischen Zustande ausgefällt.

Das *neutrale Calciumsalz*, $C_6H_4CaO_6 + 5H_2O$, bildet lebhaft gelbgefärbte kleine Nadeln.

Das *neutrale Baryumsalz*, $C_6H_4BaO_6$, bildet höchst charakteristische, atlasglänzende, platte Nadelchen, welche fast vollkommen weiß mit einem schwachen Stich ins Grünliche erscheinen und beim Pressen das Aussehen von Schuppen annehmen. Das Salz ist wasserfrei und auch in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Das *neutrale Silbersalz*, $C_6H_4Ag_2O_6$, ist ein kryptokrystallinischer, feinpulveriger, fast ganz unlöslicher Niederschlag von grünlichgelber Farbe, der am Licht sich nicht verändert.

Saure Salze der Chinonhydrodicarbonsäure.

Saure Salze der Chinonhydrodicarbonsäure entstehen auf Zusatz von Essigsäure in den nicht allzu verdünnten Lösungen der neutralen Salze als krystallinische Niederschläge. Dieselben können aus heißem Wasser nicht umkrystallisirt werden, da sie sich beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen in neutrales Salz und freie Säure, wenigstens der Hauptmenge nach zersetzen. Das Pulver der sauren Salze röthet angefeuchtetes blaues Lackmuspapier.

Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_4O_2(COOH)(COOK)$, ist ein schimmernder krystallinischer Niederschlag von lebhaft gelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche. Aus stark verdünnten Lösungen scheidet es sich in kleinen glänzenden wasserfreien Prismen ab.

Das *saure Natriumsalz*, $C_6H_4O_2(COOH)(COONa) + 2H_2O$, scheidet sich aus verdünnten Lösungen in lebhaft gelben

glänzenden prismatischen Krystallindividuen ab, die an der Luft beständig sind.

Aus den mit Essigsäure versetzten stark verdünnten Lösungen der neutralen Alkalimetallsalze können auf Zusatz von Lösungen anderer Metallsalze die schwer löslichen sauren Salze dieser Metalle erhalten werden.

Das saure Calciumsalz, $(C_8H_5O_6)_2Ca + 5H_2O$, bildet hellbräunliche gekrümmte Nadeln, die zu blumenkohlähnlichen Aggregaten vereinigt sind.

Das saure Baryumsalz erscheint in Form langgestreckter feiner Nadeln von gelblichgrüner Farbe.

Basische Salze der Chinonhydrodicarbonsäure.

Die neutralen Salze der Alkalimetalle lösen sich leicht in Alkalilaugen zu intensiv gelb gefärbten Flüssigkeiten, welche eine sehr starke grüne Fluorescenz zeigen. Bei Zusatz von höchst concentrirter Alkalilauge entstehen in den fluorescirenden Flüssigkeiten allmählig prachtvoll ausgebildete Krystalle, welche basische Salze der Chinonhydrodicarbonsäure darstellen. Insbesondere das Natriumsalz bildet grofse, anscheinend rhombische, flächenreiche, durchsichtige Krystalle, die im durchfallenden Licht schwach grünlichgelbe Färbung zeigen, im reflectirten dagegen rein hellblau erscheinen. Die beschriebenen Salze sind an der Luft sehr leicht veränderlich und können überhaupt nur unter der concentrirten Mutterlauge bei Luftabschlufs dauernd aufbewahrt werden.

Die Analyse des Natriumsalzes führte zu der Formel $C_8H_1Na_2O_6 + 2NaOH + 10H_2O$.

Diese basischen Salze können auch aus dem Chinonhydrodicarbonsäureester erhalten werden. Die zinnberoth gefärbten Metallsubstitutionsproducte des Esters gehen bei langem Verweilen unter höchst concentrirter Alkalilauge allmählig in blau fluorescirende Krystalle der basischen Salze über.

Durch die Existenz dieser Salze ist die Thatsache festgestellt, dafs auch nach Eintritt stark positiver Metallatome an Stelle der Aethylgruppen des Chinonhydrodicarbonsäureesters das resultirende Molecul noch die Fähigkeit behält, weitere, positive Metallatome zu binden.

Den beschriebenen im Allgemeinen so beständigen Derivaten der Chinonhydrodicarbonsäure ist nur geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber oxydirenden Einflüssen eigen. Die mit Alkalihydrat oder -carbonat im Ueberschufs versetzten Lösungen dieser Körper bräunen sich schnell an der Luft unter Sauerstoffabsorption. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

III. Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureesters, welche als Derivate des Chinons zu betrachten sind.

Die Ueberführung des Chinonhydrodicarbonsäureesters und seiner Derivate in eine correspondirende Reihe von Derivaten des Chinons, welche sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen von ersteren unterscheiden, ist auf dem Wege, auf welchen man vom Succinylobernsteinsäureester zu dem Chinonhydrodicarbonsäureester gelangt, nicht möglich. Die directe Einwirkung von Brom auf den Succinylobernsteinsäureester geht bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiter als bis zur Bildung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Products, während bei erhöhter Temperatur die Bildung von bromhaltigen Körpern stattfindet, deren Charakterisirung mit grofsen Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint. Die Oxydation der Chinonhydrodicarbonsäure in concentrirter alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft liefert Producte von so auferordentlich geringer Beständigkeit, dafs deren genaue Charakterisirung noch nicht gelungen ist. Dagegen kann man auf anderem Wege vom Succinylobernstein-

säureester ausgehend zu Substitutionsproducten des Chinons gelangen und zwar ohne höhere Temperaturen zu Hülfe zu nehmen.

Bromanil.

Wird eine mit etwas Alkalihydrat im Ueberschusse versetzte Lösung von Succinylobernsteinsäureester bei Luftabschlufs etwa 14 Tage lang sich selbst überlassen und alsdann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Brom in die Flüssigkeit gegeben, so bildet sich Anfangs eine gelbe Trübung, welche unter Ausscheidung von geringen Mengen dunkel gefärbter zäher Producte wieder verschwindet. Die Zugabe von Brom wird zu wiederholten Malen erneuert, so dafs die Flüssigkeit stets damit gesättigt ist. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich ein schwefelgelber krystallinischer Körper ab, der den Boden und die Wandungen des Gefäfses bedeckt. Derselbe ist ein Gemenge von verschiedenen bromhaltigen Kohlenstoffverbindungen, aus welchen Bromanil in grofser Menge gewonnen werden kann.

Das getrocknete Product wird mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von Alkohol in der Siedehitze behandelt. Ein Theil der Substanz geht mit brauner Farbe in Lösung und bleibt auch beim Erkalten gelöst. Man filtrirt von dem hellgelben Rückstande ab und wäscht den letzteren mit Alkohol, bis dieser nur ganz schwach hellgelb gefärbt abläuft. Der hellgelbe Rückstand besteht aus Bromsubstitutionsproducten des Chinons. Das Bromanil erhält man im reinen Zustande aus heifser alkoholischer Lösung, aus welcher es sich beim Erkalten in feinen, glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Aus siedendem Benzol krystallisirt es beim Erkalten in gröfsereh, goldglänzenden Blättern, welche 75,75 pC. Brom enthalten. Für die Formel $C_6O_2Br_4$ berechnet sich 75,47 pC. Der mit Alkohol gewaschene gelbe Rückstand

enthält neben Bromanil wahrscheinlich auch niedrigere Substitutionsproducte des Chinons. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen dieses Rückstands zwischen grofsen Uhrschaalen wurden als Sublimat zarte glänzende hellgelbe Blättchen erhalten, deren Bromgehalt (68,09 pC.) dem des Tribromchinons (69,56 pC.) sehr nahe kam.

Aus dem Gemisch der verschiedenen Bromsubstitutionsproducte kann ohne Weiteres *Bromanilsäure* gewonnen werden, indem man dasselbe in verdünnter Kalilauge in der Wärme löst. Aus der sehr dunkel gefärbten Flüssigkeit wird auf Zusatz von concentrirter Kalilauge das Kaliumsalz der Bromanilsäure in Gestalt dunkelbraunrother Nadeln gefällt, die nach dem Auswaschen mit mäfsig concentrirter Kalilauge durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden können.

Aus der tief rothviolett gefärbten Lösung des Kaliumsalzes scheiden stärkere Säuren die Bromanilsäure in Gestalt glänzender hellrother Schüppchen ab. Aus heifsem Wasser wird sie in Form gröfserer Blätter von halbmetsallischem, kupferähnlichem Glanz erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure in Gestalt sehr feiner, glänzender, rothgelber Schuppen. Sie löst sich mit gelber Farbe in Aether und absolutem Alkohol. Die gelbe alkoholische Lösung durchläuft bei allmählig vermehrtem Wasserzusatz alle Zwischenstufen zwischen der gelben und violetten Farbe. In der bei 100° getrockneten Säure wurde 52,20 pC. Brom gefunden, für die Formel $C_6O_2Br_2(OH)_2$ berechnet sich 53,69 pC.

· *Nitranilsäure.*

Uebergiefst man feingepulverte Chinonhydrodicarbonsäure mit rother rauchender Salpetersäure, so wird dieselbe unter heftiger Reaction und stürmischer Gasentwicklung gelöst. Unter den entweichenden Gasen ist Kohlensäure leicht nachzuweisen. Wird die Lösung in dem Augenblick, in welchem sich

die letzten Antheile der Chinonhydrodicarbonsäure gelöst haben, rasch in überschüssige Kalilauge gegossen, so scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit ein aus feinen schillernden Nadeln bestehendes gelbes Pulver ab. Dasselbe kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden; man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen heftig verpuffen. Sie werden von kaltem Wasser schwierig zu einer gelbgefärbten Lösung aufgenommen, aus welcher auf Zusatz von Kalilauge der gelöste Körper in schillernden Nadeln wieder ausfällt. Die wässrige Lösung giebt mit den Lösungen der meisten Metallsalze schwer lösliche Niederschläge. Der Körper ist das *Kaliumsalz* der von R. Nietzki *) zuerst beschriebenen *Nitranilsäure*. Gefunden 25,52 pC. K, für die Formel $C_6(OK)_2O_2(NO_2)_2$ berechnet sich 25,49 pC.

Es sind Versuche angestellt worden, um vom Hydrochinon aus zu einer Dicarbonsäure zu gelangen. Die hierbei erhaltenen Resultate, die Beschreibung der Producte, welche bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf den Succinylobernsteinsäureester in alkalischer Lösung erhalten werden, sowie die Untersuchung der Vorgänge, welche bei der oxydirenden Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf die concentrirte alkalische Lösung der Chinonhydrodicarbonsäure stattfinden, sollen Gegenstand weiterer Mittheilungen sein.

Bei dieser Gelegenheit würden auch einige theoretische Schlussfolgerungen aus den gewonnenen Resultaten Platz finden.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 646.
