

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingelaufen den 26. Februar 1888.)

Ueber die Constitution des Benzols;
von *Adolf Baeyer*.

E r s t e A b h a n d l u n g.

Die theoretischen Speculationen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Acetylenverbindungen veröffentlicht habe *), erfordern zu ihrer Weiterführung vor Allem die Feststellung der Constitution des Benzols, weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner großen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt. Diese Erwägung hat mich veranlaßt, die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Acetylenverbindungen zunächst liegen zu lassen und dafür die Erforschung der Constitution des Benzols zu verfolgen.

Die Fortschritte, welche die Lehre vom Benzol seit der Aufstellung der Kekulé'schen Theorie gemacht hat, beschränken sich im Wesentlichen auf eine Fortsetzung der von diesem Forscher begonnenen Discussion derstellungsfragen. Trotz zahlloser Untersuchungen hat diese Methode zu keinem bestimmten Resultat geführt; sie läßt, wie bekannt, die Auswahl zwischen einer Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln. Noch weniger hat die von Kekulé und anderen Chemikern ausgeführte Untersuchung von Sprengungs-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 674, 2269.

stücken des Benzols, wie z. B. der Carboxytartronsäure, zur Lösung des Problems beigetragen, da die Constitution dieser Producte mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang zu bringen ist.

Bei näherer Betrachtung ergibt sich denn auch, dafs diese Methoden der Natur der Sache nach nicht zu einer erschöpfenden Kenntnifs der Constitution des Benzols führen können. Wenn wir auch wissen, dafs die sechs Wasserstoffatome vollständig symmetrisch gruppirt sind, und wenn auch verschiedenartige Spaltungsproducte uns Aufschluß über den Zusammenhang der Kohlenstoffatome geben, so bleibt doch die räumliche Anordnung der Atome sowie die Natur der im Benzol waltenden chemischen Anziehungskräfte völlig im Dunkeln. Will man, soweit es der Zustand unserer Kenntnisse gestattet, dieses Problem lösen, so mufs man von den am besten gekannten Verbindungen — den gesättigten Gliedern der Fettreihe — ausgehen und Schritt für Schritt ihre Umwandlung in Verbindungen des Benzols verfolgen, oder umgekehrt alle Zwischenproducte auf das Genaueste studiren, welche den Uebergang vom Benzol zu den Fettkörpern vermitteln.

Von diesem Gedanken geleitet habe ich zum Ausgangspunkt der Untersuchung den Succinylobernsteinsäureäther gewählt, von dem Hermann gezeigt hat, dafs er in Derivate des Benzols übergeführt werden kann. Es gelang mir der Nachweis, dafs der von Hermann entdeckte, um zwei Wasserstoffatome ärmere Chinondihydrodicarbonsäureäther mit dem Dioxyterephthalsäureäther identisch und in Terephtalsäure überführbar ist und somit die Vervollständigung der von der Bernsteinsäure zum Benzol führenden Kette: Bernsteinsäureäther, Succinylobernsteinsäureäther, Dioxyterephthalsäure, Terephtalsäure.

Aus dem Studium der Beziehungen zwischen diesen vier

Körpern ergab sich das wichtige Resultat, daß das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist und daß bei dem Uebergang von diesem Kohlenwasserstoff zum Benzol die Stellung der die Wasserstoffatome vertretenden Gruppen unverändert bleibt; einem tieferen Eindringen in die Natur der Zwischenproducte stand indess das Vorhandensein von Sauerstoffatomen entgegen, welches nicht nur die Zahl der Zwischenglieder verringert, sondern auch ihr Studium erschwert.

Es erschien daher aussichtsvoller, den umgekehrten Weg einzuschlagen und durch Reduction der Terephtalsäure Hydrosäuren darzustellen, deren einfacherer Bau dem Verständniß weniger Schwierigkeiten zu bereiten versprach. Diese Erwartung hat mich nicht getäuscht. Man wird in dieser ersten Abhandlung eine Menge von Thatsachen finden, welche ein genaueres Verständniß der Gruppierung der Atome im Benzol anbahnen, aber zugleich auch zeigen, wie viel auf diesem Gebiete noch zu thun übrig bleibt.

Der erste Theil dieser Untersuchung — die Ueberführung des Succinylobernsteinsäureäthers in Terephtalsäure — ist mit den dadurch hervorgerufenen Hülfarbeiten und theoretischen Betrachtungen *) schon ausführlich veröffentlicht worden, ich kann mich daher an dieser Stelle auf eine kurze Zusammenfassung der wesentlichsten damals gewonnenen theoretischen Resultate beschränken. Dagegen wird die Bearbeitung der Reductionsproducte der Terephtalsäure, über die a. a. O. nur vorläufig berichtet worden **), den Hauptinhalt dieser Abhandlung bilden.

*) Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3454; über das Trioxim des Phloroglucins, daselbst **19**, 159; über den Succinylobernsteinsäureäther, daselbst **19**, 428; über die Constitution des Benzols (theoretische Schlußfolgerungen aus den obigen drei Arbeiten enthaltend), daselbst **19**, 1797 bis 1803.

***) Daselbst **19**, 1803 bis 1810.

I. Die Constitution des Hydrobenzols und seine Beziehungen zum Benzol.

Der schon in mehreren Fällen geführte Nachweis, daß das Benzol im freien Zustande und in Verbindungen unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff in eine *gesättigte* Verbindung übergeht, läßt zwar erkennen, daß in dem Hexahydrobenzol ein ringförmiger Schluß der Kohlenstoffatome vorhanden sein muß, beweist aber nicht, daß dieser Ring aus 6 Atomen Kohlenstoff besteht. In der That genügen folgende 9 Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_6H_{12} der Bedingung, gesättigt zu sein :

- 1) Trimethyl-Trimethylen,
- 2) Aethylmethyl-Trimethylen,
- 3) Propyl-Trimethylen,
- 4) Isopropyl-Trimethylen,
- 5) 1,2-Dimethyl-Tetramethylen,
- 6) 1,3-Dimethyl-Tetramethylen,
- 7) Aethyl-Tetramethylen,
- 8) Methyl-Pentamethylen,
- 9) Hexamethylen.

Das vorliegende Problem zerfällt daher in zwei Fragen :

- 1) Liefert das Benzol in allen seinen Verbindungen immer dasselbe Hexahydrobenzol?
- 2) Mit welchem dieser neun Kohlenwasserstoffe ist das Hexahydrobenzol identisch, wenn die erste Frage bejaht ist?

Zur Beantwortung derselben habe ich einen doppelten Weg eingeschlagen, indem ich zunächst den Nachweis geführt habe, daß in zwei Fällen aus Derivaten des Hexamethylens Derivate des Benzols gebildet werden.

Erster Fall. Bei der Synthese des Succinylbernsteinsäureäthers aus Bernsteinsäureäther wird ein Ring gebildet, der unzweifelhaft aus sechs Atomen Kohlenstoff besteht und

daher als ein Derivat des Hexamethylens anzusehen ist. Dieser Succinylobernsteinsäureäther ist von Hermann in den Chiondihydrodicarbonsäureäther übergeführt worden, von dem ich durch Ueberführung in den Terephtalsäureäther bewiesen habe, dafs er ein Dioxyterephtalsäureäther ist.

Zweiter Fall. Aus dem Natriummalonsäureäther entsteht beim Erhitzen Phloroglucintricarbonsäureäther. Die Condensation des Malonsäureäthers kann nur durch Bildung eines aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Ringes erfolgen; auch hier geht also ein Derivat des Hexamethylens in ein solches des Benzols über. Eine weitere Bestätigung brachte dann die Verbindung des Phloroglucins mit dem Hydroxylamin, welche als ein Tri-iso-nitroso-hexamethylen anzusehen ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs aus dem Hexamethylen Benzol gebildet werden kann, aber nicht, dafs das Benzol bei der Reduction immer in Hexamethylen übergehen mufs.

Um diesen letzteren Satz zu beweisen schlug ich folgenden Gedankengang ein :

Durch das Studium der Substitutionsproducte des Benzols ist man zu der Ueberzeugung gekommen, dafs höchstens vier Formeln den dabei gemachten Erfahrungen Rechnung tragen, nämlich die Formeln von Kekulé, Claus, Dewar und die von Ladenburg vertheidigte sogenannte Prismenformel. Da nun von diesen nur die Prismenformel zu andern Hexahydrobenzolen als zu dem Hexamethylen führt, so reicht der Nachweis von der Unrichtigkeit der Prismenformel aus um darzuthun, dafs durch Reduction des Benzols stets Hexamethylen gebildet wird.

Die Unrichtigkeit der Prismenformel wurde folgendermassen bewiesen :

Es ist durch die Ueberführung des Succinylobernstein-

säureäthers in Dioxyterephthalsäureäther gezeigt worden, daß das Hexamethylen in Benzol übergeführt werden *kann*. Versucht man nun, aus der Prismaformel durch Sprengung der Kanten Hexamethylen darzustellen, so ergibt sich, daß dies zwar gelingt, daß die Stellung der mit den Prismaecken verbundenen Wasserstoffatome aber nicht mehr der Stellung derselben im Hexamethylen entspricht, indem von den drei Parastellungen im Prisma die eine -para- bleibt, während die beiden anderen in -ortho- übergehen, wenn man diese Bezeichnungen auf gegenüberstehende und benachbarte Kohlenstoffatome im Hexamethylen überträgt.

Da es sich nun bei einer Vergleichung der Formeln des Succinylbernsteinsäureäthers und des Dioxyterephthalsäureäthers herausstellt, daß eine Hexamethylenverbindung, welche *zwei Parastellungen* enthält — die eine zwischen zwei Carboxylen, die andere zwischen zwei Sauerstoffatomen — in ein Benzolderivat mit denselben *zwei Parastellungen* übergeht, so ist damit der Beweis der Unrichtigkeit der Prismenformel dargethan, wenn man nicht mit Ladenburg *) ein Hin- und Herspringen der Substituenten von einem Kohlenstoffatom zum anderen annehmen will, was meiner Meinung nach eine Willkürlichkeit ist.

Da somit also die Unzulässigkeit der Prismenformel bewiesen ist, fällt die Möglichkeit der Bildung eines Hexahydrobenzols von anderer Constitution als der des Hexamethylens fort, was zu beweisen war.

II. Die Reductionsproducte der Terephthalsäure.

Theoretischer Theil.

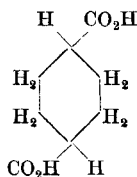
Die Reductionsproducte der Terephthalsäure — die Di-Tetra- und Hexahydroterephthalsäure — besitzen nicht mehr

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 62.

den Charakter von Benzolderivaten, sondern müssen trotz der ringförmigen Anordnung der Kohlenstoffatome ihrer chemischen Natur nach zu den Körpern der Fettreihe gezählt werden, indem die Di- und die Tetrahydrosäure den ungesättigten, die Hexahydrosäure den gesättigten Säuren an die Seite zu stellen ist. Da man nun die Constitution der ungesättigten Säure von der der entsprechenden gesättigten abzuleiten pflegt, wird es auch sachgemäfs erscheinen, die Betrachtung der Hexahydroterephthalsäure an die Spitze dieses theoretischen Kapitels zu stellen.

Hexahydroterephthalsäure.

Die Terephtalsäure kann durch Natriumamalgam successive in die Di-, Tetra- und Hexahydrosäure verwandelt werden. Die Leichtigkeit der Aufnahme von Wasserstoff nimmt aber in derselben Reihenfolge ab, so dafs in der Kälte 2, in der Wärme 4 und nur sehr schwer 6 Atome Wasserstoff addirt werden. Die Hexahydrosäure, welche besser durch Reduction des Hydrobromids der Tetrahydrosäure dargestellt wird, verhält sich wie eine gesättigte Säure und hat die Constitution :



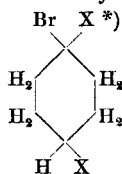
Diese Säure tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf, welche sich in einander überführen lassen. Da dieselben sich chemisch ganz gleich verhalten, kann man die Beziehungen der Hexahydroterephthalsäure zur Terephtalsäure ohne Rücksicht auf die geometrische Isomerie verfolgen, was in diesem Abschnitt des leichteren Verständnisses wegen geschehen soll.

Nach den allgemeinen Auseinandersetzungen im ersten

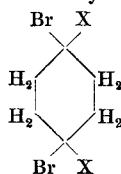
Abschnitt ist die Hexahydroterephthalsäure ihrer Entstehung aus dem Bernsteinsäureäther nach die Hexamethylenparadicarbonsäure. Hiermit stimmt ihr Verhalten völlig überein. In der Kälte wird sie von Permanganat nicht angegriffen, Brom wirkt erst in der Wärme und dann substituierend ein. Die entstandenen Substitutionsproducte verhalten sich ebenfalls wie gesättigte Säuren, indem sie nicht von Permanganat in der Kälte verändert werden, woraus folgt, dafs wirklich eine einfache Substitution und nicht eine Sprengung des Ringes stattgefunden hat.

In Bezug auf die Stellung der Bromatome in diesen substituirten Säuren kann nach den bei den fetten Säuren gemachten Erfahrungen kein Zweifel sein, dafs sie in der α -Stellung stehen :

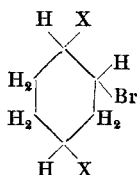
Monobromhexahydrosäure



Dibromhexahydrosäure



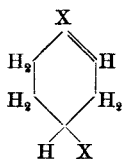
Die durch Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydro-säure entstehende Monobromhexahydrosäure ist stellungsisomer mit der durch Substitution gewonnenen, da sie bei der Behandlung mit Brom eine durchaus verschiedene Dibromhexahydrosäure liefert. Diesem Hydrobromid kommt daher die Formel zu :



da es nur zwei stellungsisomere Monobromsäuren geben kann.

*) X = COOH.

Bei der Behandlung der eben besprochenen beiden Monobromsäuren mit alkoholischem Kali entsteht ein und dieselbe Tetrahydrosäure, welche ebenfalls mit der durch directe Reduction der Terephtalsäure erhaltenen identisch ist. Wenn die Hexahydroterephtalsäure eine gewöhnliche fette Säure wäre, würde man hiernach keinen Augenblick zweifeln, dafs der Terephtalsäure die Formel :

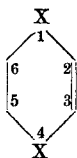
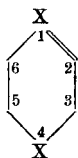


zukommt. In dem vorliegenden Falle wird es indess nöthig sein, diesen Punkt in ausführlicherer Weise zu discutiren, um alle durch die ringförmige Structur der Tetrahydrosäure bedingten Zweifel an der Richtigkeit der Formel beseitigen zu können.

Da im Folgenden vielfach von Derivaten der Hexahydro-säure mit doppelten Bindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen die Rede sein wird, möchte ich hier einen Vorschlag für die Nomenclatur solcher Gebilde einschalten.

§ 1. Zur Nomenclatur der Verbindungen mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome und doppelten Bindungen.

Betrachtet man die Formeln der beiden möglichen stellungsisomeren Tetrahydroterephtalsäuren :



so erhält man einen einfachen Ausdruck für die Isomerie, wenn man sich von dem Kohlenstoffatom 1) ausgehend in dem Sinne der Numerirung in dem Ringe herumbewegt und die doppelte Bindung mit derjenigen Zahl bezeichnet von der

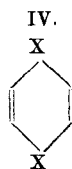
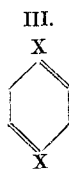
sie ausgeht, also in dem ersten Fall mit 1) in dem zweiten mit 2).

Drückt man ferner die doppelte Bindung mit dem großen griechischen Delta Δ aus, so erhält man für die beiden Tetrahydrosäuren folgende Bezeichnungen :

Δ^1 Tetrahydrosäure,

Δ^2 Tetrahydrosäure,

welche so zu lesen wären : eine Tetrahydrosäure in der die doppelte Bindung zwischen dem ersten und zweiten, oder zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom befindlich ist. Die Namen der vier stellungsisomeren Dihydrosäuren ergeben sich hiernach von selbst.



- I. $\Delta^{1,3}$ Dihydroterephtalsäure
 II. $\Delta^{1,5}$ „
 III. $\Delta^{1,4}$ „
 IV. $\Delta^{2,5}$ „

Tetrahydroterephtalsäure.

Satz I. *Die durch directe Reduction der Terephtalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen.*

Man hat bisher sowohl im Benzol als auch in anderen Körpern mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome mehrfach die Existenz von Paraverbindungen angenommen. Ich habe daher diese Frage auf das Sorgfältigste untersucht und bin durch eine ganze Reihe sich gegenseitig unterstützender Beweise in den Stand gesetzt zu behaupten, daß die Tetrahydrosäure keine Parabindung, sondern eine doppelte Bindung zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthält.

Erster Beweis. Die Tetrahydrosäure geht durch Addition von zwei Bromatomen in eine gesättigte Säure über, welche von Permanganat in der Kälte nicht angegriffen wird und daher als eine zweifach gebromte Hexahydrosäure zu betrachten ist. Zweifach gebromte Hexahydrosäuren sind nun, abgesehen von geometrisch isomeren, noch zwei bekannt, nämlich das directe Substitutionsproduct, welches die beiden Bromatome in der $\alpha\alpha'$ und demgemäß in der Parastellung enthält und ferner das Dihydrobromid der Dihydrosäure von unbekannter Stellung der Bromatome.

Behandelt man nun die $\alpha\alpha'$ -Dibromsäure mit Eisessig und Zinkstaub, so wird das Brom nicht einfach eliminirt, sondern durch Wasserstoff ersetzt, woraus hervorgeht, daß keine Neigung zur Bildung einer Parabindung besteht. Dasselbe findet bei dem Dihydrobromid der Dihydrosäure statt.

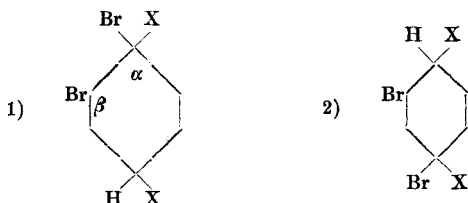
Reducirt man dagegen unter denselben Bedingungen das Bromadditionsproduct der Tetrahydrosäure, so tritt keine Wasserstoffzufuhr ein, sondern das Brom wird einfach unter Rückbildung der Tetrahydrosäure abgespalten. Hieraus geht zunächst hervor, daß die beiden Bromatome nicht in der Parastellung zu einander stehen.

Vergleicht man hiermit ferner das Verhalten der zweifach gebromten gesättigten Fettsäuren, so stellt sich heraus, daß nur die durch Addition von Brom entstehenden und das Brom an benachbarten Kohlenstoffatomen enthaltenden Säuren bei der Behandlung mit Reductionsmitteln die ungesättigte Säure regeneriren, während die anderen die gesättigte Fettsäure liefern. Die beiden Bromatome befinden sich daher auch in dem Dibromid der Tetrahydrosäure an benachbarten Kohlenstoffatomen und letztere enthält eine doppelte Bindung zwischen zwei solchen Atomen.

Zweiter Beweis. Das Hydrobromid der Tetrahydrosäure enthält das Brom in der β -Stellung, da bei der directen

Bromirung der Hexahydrosäuren zwei davon verschiedene, geometrisch isomere α -Bromsäuren entstehen und eine dritte α -Bromsäure nicht denkbar ist. Es entspricht dies übrigens auch dem Verhalten der ungesättigten Fettsäuren, indem Acrylsäure durch Jodwasserstoff in die β -Jodpropionsäure übergeführt wird.

Behandelt man nun diese β -Bromhexahydrosäure mit Brom, so können, vorausgesetzt dafs das Brom auch bei der Substitution der gebromten Säure in die α -Stellung tritt, nur zwei stellungsisomere Dibromsäuren entstehen :



von denen die eine die beiden Bromatome in der Ortho-, die andere in der Metastellung enthält. Die so gewonnene Dibromsäure regenerirt nun bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub Tetrahydrosäure, deren Identität mit der gewöhnlichen durch die Krystallform des Baryumsalzes nachgewiesen worden ist, was vollständig mit Formel 1) übereinstimmt.

Um diesen Beweis ganz streng zu machen, wäre es nöthig, bei einer Metadibromhexahydrosäure zu zeigen, dafs durch Reduction derselben die Hexahydrosäure gebildet wird. Hierzu bin ich nun zwar nicht im Stande, da es von dem Dihydrobromid zweifelhaft ist, ob die Bromatome in der Meta- oder Parastellung stehen, indessen dürfte der streng geführte Nachweis der Unmöglichkeit der Parabindung bei der Unwahrscheinlichkeit der Metabindung als vollständig ausreichend zur Begründung des aufgestellten Satzes angesehen werden.

Dritter Beweis. In der vorläufigen Mittheilung über die

Hydroterephthalsäuren *) habe ich kurz angegeben, dafs die durch Behandlung des Dibromids der Tetrahydro-säure mit Silberoxyd erhaltene Oxysäure beim Erhitzen mit Brom Tetrabrombrenzcatechin liefert. Im experimentellen Theil dieser Arbeit finden sich die näheren Daten, welche dies völlig aufser Zweifel stellen. Da nun im ersten Abschnitt bewiesen worden ist, dafs die Stellung der Substituenten bei dem Uebergang vom Hexahydrobenzol zum Benzol keine Aenderung erfährt, so geht hieraus hervor, dafs die Bromatome in dem Dibromid in der Orthostellung stehen, wenn man annimmt, dafs bei der Einwirkung von Brom auf die Dioxysäure keine Umlagerung des Sauerstoffs stattfindet. Da derartige Umlagerungen bei der Kalischmelze vorkommen, habe ich einen zweiten Versuch angestellt, um die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen.

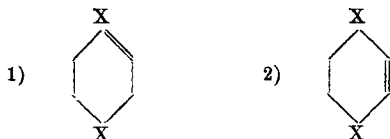
Die durch Substitution erhaltene Dibromhexahydro-säure enthält die beiden Bromatome in der Parastellung und mufs also durch Behandlung mit Silberoxyd in eine Dicarbonsäure des reducirten Hydrochinons übergeführt werden, welche beim Erhitzen mit Brom Tetrabromhydrochinon oder Bromanil liefern sollte. Der Vorgang verläuft nun nicht in dieser Weise, indem Bromanil höchstens spurenweise gebildet wird. Dagegen findet sich in dem Reactionsproduct auch nur sehr wenig Tetrabrombrenzcatechin vor, wie die nur schwache Blaufärbung mit Eisenchlorid anzeigt.

Wenn dieser Versuch auch lehrt, dafs die beschriebene Methode zur Bestimmung der Stellung von Hydroxylgruppen nicht allgemein anwendbar ist, so geht doch andererseits daraus hervor, dafs die sehr reichliche Bildung von Tetrabrombrenzcatechin aus der dem Dibromid der Tetrahydro-säure entsprechenden Oxysäure mit als ein Argument für die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1809.

Orthostellung der Bromatome in dem Dibromid angeführt werden darf.

Satz II. Die durch directe Reduction der Terephtalsäure entstehende Tetrahydrosäure enthält die doppelte Bindung zwischen einem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatom und einem benachbarten. — Es giebt nur zwei stellungsisomere Tetrahydrosäuren mit doppelten Bindungen, nämlich :



Da nun die durch Substitution erhaltene α -Monobromsäure bei der Behandlung mit Alkalien eine Tetrahydrosäure liefert, welche mit der durch Reduction der Terephtalsäure gewonnenen identisch ist, so muß die doppelte Bindung in der durch Formel 1) angedeuteten Stellung befindlich sein, und es kommt demnach der Tetrahydrosäure die Bezeichnung

„ Δ^1 Tetrahydrosäure“ zu.

Zum Schlusse möchte ich die Bedingungen zusammenstellen, unter denen dieselbe Tetrahydrosäure Δ^1 entsteht :

- 1) Durch Reduction der Terephtalsäure.
- 2) Durch Reduction des Dibromids der Tetrahydrosäure.
- 3) Durch Reduction des gebromten Hydrobromids der Tetrahydrosäure.
- 4) Durch Bromwasserstoffabspaltung aus der α -Monobromhexahydrosäure.
- 5) Durch Bromwasserstoffabspaltung aus der β -Monobromhexahydrosäure.

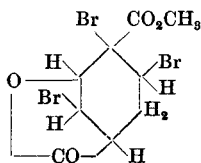
Dihydroterephtalsäure.

Nachdem so die Constitution der Tetrahydrosäure ermittelt ist, fällt es nicht schwer, auch die der Dihydrosäure zu

bestimmen. Das Dibromid der Tetrahydrosäure liefert beim Kochen mit wässriger Natronlauge eine Dihydrosäure, welche mit der durch Reduction gewonnenen identisch ist. Kann man nun nachweisen, daß diese Dihydrosäure zwei doppelte Bindungen enthält, so ergibt sich ihre Constitution von selbst.

Die Dihydrosäure addirt zwei Molecule Bromwasserstoff und liefert so eine gesättigte Säure, welche mit Alkalien behandelt wieder dieselbe Dihydrosäure regenerirt. Sie addirt ferner ein Molecul Brom. Dieses Dibromid wird einerseits durch Eisessig und Zinkstaub zu Dihydrosäure zurückgeführt, andererseits verhält es sich aber wie eine ungesättigte Säure: es addirt noch einmal Brom, auch wird es durch Permanganat zerstört.

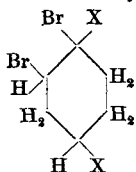
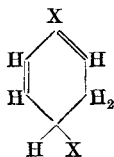
Bei der Addition von Brom zu dem Dibromid sollte man eigentlich die Bildung eines Tetrabromids erwarten. Anstatt dessen erhält man aber bei der Einwirkung von Brom auf den Aether einen Lactonäther von folgender Constitution:



Dieser Lactonäther liefert mit Eisessig und Zinkstaub behandelt die Aethersäure der Dihydrosäure, woraus hervorgeht, daß er einem Tetrabromid den Ursprung verdankt, welches zwei Paare an benachbarten Kohlenstoffatomen befindlicher Bromatome enthält.

Da nun das Dibromid der Tetrahydrosäure beim Kochen mit wässriger Natronlauge dieselbe Dihydrosäure liefert, welche durch Reduction der Terephtalsäure entsteht, so ergibt sich daraus folgende Formel für dieselbe:

Dibromid der Tetrahydrosäure

 $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure

Man könnte gegen die Richtigkeit dieser Beweisführung einwenden, daß die Bromwasserstoffabspaltung zwischen Br(1) und H(2) sowie die zwischen Br(6) und H(5) auch folgende Configuration zur Folge haben könnte :



Dagegen ist aber zu bemerken, daß, wie oben erwähnt, die Bildung von Parabindungen nicht beobachtet worden ist. Kämen dieselben bei diesen Reactionen vor, so müßte z. B. die (1)Br-Hexahydrosäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, oder die (1, 4)-Dibromhexahydrosäure bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub eine Tetrahydrosäure von der Constitution :



liefern, was thatsächlich nicht der Fall ist, da erstere gewöhnliche Tetrahydrosäure, letztere Hexahydrosäure unter den genannten Bedingungen giebt.

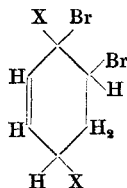
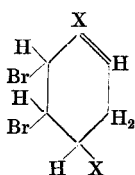
Hieraus folgt Satz III : *Durch directe Reduction der Terephtalsäure entsteht die $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure.*

Die Constitution der Terephtalsäure.

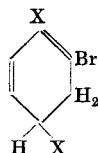
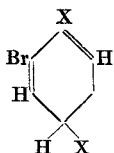
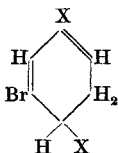
Alkalien verwandeln das Dibromid der Tetrahydrosäure in Dihydrosäure, das Dibromid der Dihydrosäure in Terephtalsäure. In beiden Fällen werden zwei Molecule Bromwasser-

stoff abgespalten, der Mechanismus der Reaction ist indessen ein ganz anderer. Denn während die Bildung der Dihydrosäure aus dem Dibromid der Tetrahydrosäure in ganz befriedigender Weise durch die Entstehung zweier doppelten Bindungen erklärt werden kann, so gilt dies nicht für die Bildung der Terephtalsäure aus dem Dibromid der Dihydrosäure.

Das Dibromid der Dihydrosäure kann nach den obigen Auseinandersetzungen eine von den folgenden beiden Formeln besitzen :



Durch Abspaltung eines Moleculs Bromwasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen leiten sich daraus folgende Formeln ab :



welche alle drei das Bromatom mit einem tertiär mit Kohlenstoff verbundenen Kohlenstoffatom enthalten, so daß die Bildung der Terephtalsäure durch einfache Bromwasserstoffabspaltung aus denselben zu einer Unmöglichkeit wird. Die außerordentlich leichte Bildung der Terephtalsäure läßt es ferner ganz undenkbar erscheinen, daß die erste Phase der Reaction durch eine dieser Formeln ausgedrückt wird, da dieselben eine jedenfalls sehr beständige Substanz repräsentiren und es auf keine Weise gelang, ein derartiges Zwischenproduct zu erhalten. Hieraus folgt, daß die Abspaltung des Bromwasserstoffs bei dieser Reaction von vornherein einen

andern Verlauf nimmt und dafs die beiden Bromatome die beiden entweder in der ortho-para- oder meta-meta-Stellung befindlichen Wasserstoffatome gleichzeitig wegnehmen.

Wollte man nun hieraus den Schlufs ziehen, dafs die Terephtalsäure entweder eine Para- oder zwei Meta-Bindungen enthielte, so würde man sich in die grössten Widersprüche verwickeln, und ebenso wenig gelingt es, diese Thatsache mit der Kekulé'schen Theorie in Einklang zu bringen.

Aus diesem Grunde glaube ich, dafs die Terephtalsäure eine Constitution besitzt, welche durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird.

Zu demselben Schlusse gelangt man durch die Vergleichung der Festigkeitsverhältnisse bei der Terephtalsäure einerseits und der Di- und Tetrahydrosäure andererseits.

Die Di- und die Tetrahydrosäure tragen durchaus den Charakter ungesättigter fette Säuren an sich, die Terephtalsäure ist dagegen im höchsten Grade beständig. Verschwunden ist die Aufnahmefähigkeit für Halogene, verschwunden ist die leichte Oxydirbarkeit, welche doch durch den Hinzutritt einer dritten doppelten Bindung verstärkt werden müfste, da die Dihydrosäure merklich schneller von Permanganat angegriffen wird als die Tetrahydrosäure.

Hieraus folgt, dafs die Terephtalsäure keine doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinne enthalten kann, und es fallen damit die Formeln von Kekulé und Dewar, sowie auch die Oscillationsformel von Kekulé fort, da letztere ein Gebilde repräsentirt, welches gewifs noch leichter von Permanganat angegriffen werden müfste, als das durch die ältere Formel dargestellte.

Die Claus'sche Diagonalformel bedarf dagegen einer eingehenderen Besprechung, weil sie dem eigenthümlichen Verhalten des Benzols besser Rechnung trägt, als die oben genannten. Nach dieser Formel sind die sechs Kohlenstoff-

atome symmetrisch gruppirt und bilden daher ein reguläres Sechseck in der Ebene, oder ein reguläres Octaëder, obgleich Claus in dem mir unerklärlichen Irrthum befangen ist, dafs seine Formel keine räumliche Bedeutung habe, als ob man von Symmetrie sprechen könne, ohne damit räumliche Vorstellungen zu verbinden. Die Atome sind nach der Claus'schen Formel sämmtlich durch einfache Bindungen mit einander verbunden, und zwar, wenn man die ebene Formel zu Grunde legt, erstens in den Seiten des Sechsecks und zweitens in den Diagonalen. Die zweite Bindung mufs schwächer sei, da die gegenüberstehenden Atome doppelt so weit von einander entfernt sind als die benachbarten. Macht man nun die Annahme, dafs diese diagonale Bindung in Bezug auf ihre Festigkeit in der Mitte zwischen der doppelten und der gewöhnlichen einfachen Bindung steht, so erhält man eine vollständig befriedigende Erklärung des Verhaltens der Terephtalsäure. Die diagonalen Bindungen werden zwar durch Permanganat nicht gesprengt, lösen sich aber unter dem Einflufs des nascirenden Wasserstoffs, während die peripheren dabei intact bleiben. Da indessen die Constitution der Dihydroterephtalsäure in keiner Weise mit der Diagonalformel in Einklang zu bringen ist, so ist auch diese zu verwerfen.

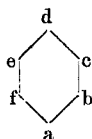
Die Constitution des Benzols.

Allen Anforderungen genügt dagegen eine Formel, welche Kekulé schon in seiner im Jahre 1866 erschienenen Abhandlung *) „über aromatische Verbindungen“ als erste Hypothese veröffentlicht, später aber wieder aufgegeben hat. Kekulé sagt :

„*Erste Hypothese*“. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind unter einander in völlig symmetrischer Weise

*) Diese Annalen **137**, 158.

verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molecul) völlig analoge Plätze ein : sie sind also gleichwerthig. Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind“ :



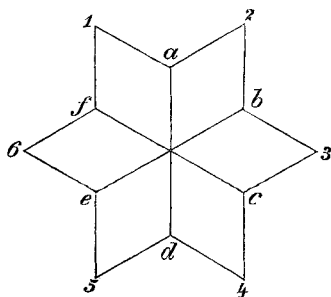
Das heisst mit anderen Worten, der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwertig.

Der Grund, weshalb Kekulé diese Formel später unberücksichtigt gelassen hat, lag offenbar in der Schwierigkeit diese Dreiwertigkeit zu erklären, da dieselbe in den Verbindungen der Fettreihe niemals beobachtet wird. Diese Schwierigkeit besteht aber heut zu Tage nicht mehr, da die sich immer mehr einbürgernde Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen ein Mittel zu ihrer Beseitigung an die Hand giebt. Stellt man sich vor, dafs die sechs Valenzen im gewöhnlichen Sinne in Freiheit sind, so kommt man allerdings zu einer unzulässigen Formel, da ein solcher Körper jedenfalls äufserst reactionsfähig sein müfste.

Nimmt man aber an, dafs die sechs Kohlenstoffatome sich in Folge der Anziehung der freien Valenzen so um die durch die Seiten des Sechsecks gebildeten Achse drehen, dafs ihre Richtung nach innen zu in die Ebene des Ringes fällt, so liegen diese sechs Angriffspunkte im Innern des Ringes in völlig symmetrischer Lage und können sich dort so gegenseitig paralsiren, dafs sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, was identisch mit dem Ausdruck ist : der Kohlenstoff ist im Benzol dreiwertig. Da das Wesentliche bei dieser

Vorstellung die durch die centrale Lage bedingte Passivität der unverbundenen Valenzen ist, so könnte man die Frage aufwerfen, ob dieselben nicht doch vielleicht nach Art der Kekulé'schen Formel im Centrum zwar abwechselnd doppelt gebunden, aber durch ihre Lage passiv gemacht präexistirten, weil damit die Entstehung und das Verhalten der Dihydroterephthalsäure vollständig übereinstimmt. Bedenkt man indessen, daß bei der Bildung anderer Glieder der Fettreihe aus dem Benzol, wie z. B. des Chinons, welches als Diketon dieser Gruppe zuzuzählen ist, eine andere Anordnung der doppelten Bindungen auftritt, so ist es viel einfacher, den Gedanken an die Präexistenz von inneren Bindungen ganz aufzugeben und sich mit der Vorstellung zu begnügen, daß ein Gleichgewichtszustand vorhanden ist, welcher je nach der Natur des störenden Eingriffs bald das eine, bald das andere Gebilde in die Erscheinung treten läßt.

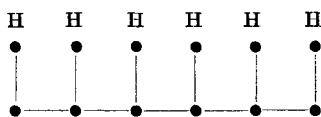
Für die in Anwendung kommende graphische Darstellung des Benzols sei bemerkt, daß dieselbe eigentlich mit Zugrundelegung des Kekulé'schen Modelles folgendermaßen gezeichnet werden müßte :



Die Punkte a b c d e f bedeuten die sechs Kohlenstoffatome, die drei von jedem ausstrahlenden Linien drei Valenzen, die vierte steht nahezu senkrecht auf der Ebene der Zeichnung und ist daher nicht angegeben. Die peripherischen Bindungen werden repräsentirt durch die Linien : f1, a1

u. s. w. Die Achsen dieser Valenzen bilden einen Winkel von 60° mit einander, in Folge dessen eine Spannung vorhanden sein wird, die ungefähr die Hälfte der Spannung bei der doppelten Bindung beträgt, da bei dieser vier Achsen um nahezu denselben Betrag von ihrer Richtung abgelenkt werden. Die von den Kohlenstoffatomen nach dem Mittelpunkt zu gehenden Linien bedeuten die centralen Valenzen, welche sich im Zustande der Passivität befinden.

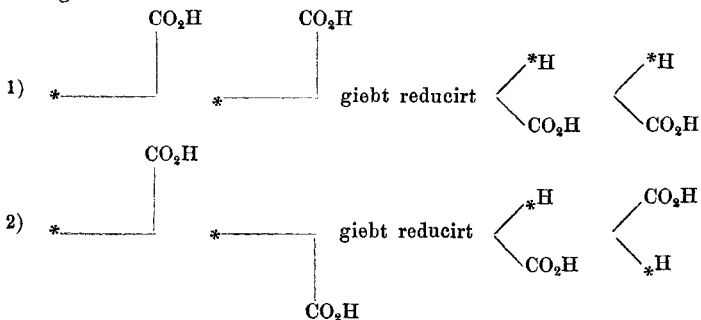
Von der Seite aus gesehen hat das Modell des Benzols folgende Gestalt :



in der die in der unteren Ebene liegenden Kohlenstoffatome durch Punkte bezeichnet sind. Die Wasserstoffatome befinden sich hiernach alle auf der einen Seite der Ringebene und liegen in einer mit dieser parallelen Ebene. Man könnte nun auf den Gedanken kommen, daß es geometrisch isomere Benzole gäbe, bei denen die Wasserstoffatome z. B. abwechselnd auf der einen und auf der andern Seite der Ringebene liegen. Dafür spricht aber nicht die Erfahrung, und ich bin außerdem im Stande eine experimentelle Beobachtung beizubringen, welche es sehr wahrscheinlich macht, daß die Wasserstoffatome alle auf der einen Seite der Ringebene liegen.

Behandelt man nämlich die Mellithsäure mit Natriumamalgam, so bekommt man stets in Wasser sehr leicht lösliche syrupartige Hexahydrosäure, welche aber durch Erhitzen mit Salzsäure in eine schwerer lösliche, gut krystallisierende Substanz umgewandelt wird. Da nun aus dem Abschnitt über geometrische Isomerie hervorgeht, daß die leicht lösliche maleinoide Hexahydroterephthalsäure beim Erhitzen mit Salzsäure in die schwerlösliche fumaroide Form übergeht, so folgt

hieraus, dafs bei der Reduction der Polycarbonsäure auch die maleinoide Form entsteht, welche erst durch Salzsäure in die fumaroide, gut krystallisirende übergeführt wird. Das Charakteristische der maleinoiden Form besteht nun darin, dafs alle Carboxyle auf derselben Seite der Ringebene liegen. Wenn eine solche Säure nun aus der Mellithsäure durch Reduction der centrischen Valenzen entstehen soll, so müssen, wie der Anblick des Modelles lehrt, auch alle Carboxyle in der Mellithsäure auf der *einen* Seite der Ringebene befindlich sein. Um dieses zu zeigen, genügt folgende einfache Betrachtung, für deren Verständniß aber die Bekanntschaft mit der folgenden Auseinandersetzung über geometrische Isomerie nothwendig ist. Man denke sich das Auge des Beobachters im Ringe auf ein Kohlenstoffatom gerichtet, so erblickt er die centrische Valenz, welche durch einen Stern ausgedrückt wird, z. B. links horizontal und die mit dem Carboxyl nach oben gerichtet, ebenso bei dem Fortschreiten zum zweiten Kohlenstoffatom. Ist die folgende mit dem Carboxyl verbundene Valenz aber nach der anderen Seite gerichtet, so erblickt er sie unten. Wenn nun die centrischen Valenzen mit Wasserstoff verbunden und nach einer Seite, z. B. nach aufsen gedreht werden, so wird der Beobachter im ersten Falle alle Carboxyle oben, im zweiten oben und unten in abwechselnder Reihenfolge erblicken. Folgende Abbildungen werden das Gesagte deutlich machen :



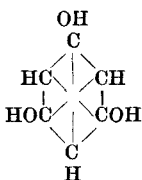
Da nun die Mellithsäure bei der Reduction eine der ersten Figur entsprechende Säure liefert, so liegen in ihr alle Carboxyle auf der *einen* Seite des Ringes und somit auch alle Wasserstoffatome des Benzols.

Betrachtet man das Modell des Benzols in *mechanischer* Beziehung, so findet man durch dasselbe zwei Gruppen von Kräften ausgedrückt, welche im entgegengesetzten Sinne wirken, nämlich einerseits die centralen Valenzen, welche die Atome dem Mittelpunkte zu nähern suchen, und andererseits die peripheren, welche in Folge der Spannung eine Erweiterung des Ringes und damit eine Entfernung der Atome vom Mittelpunkt zu bewirken trachten. Im Benzol halten sich diese Kräfte das Gleichgewicht, sowie aber bei der Reduction zwei centrale Valenzen mit Wasserstoff in Verbindung treten, äufsert sich die in den peripheren Valenzen vorhandene Spannkraft, wodurch der Ring erweitert wird, während zugleich die vier übrigen Valenzen, welche sich nicht mehr im „Benzolzustand“ befinden, zu zwei doppelten Bindungen zusammentreten. So erklärt es sich, dafs die Di- und Tetrahydroterephthalsäure den Charakter ungesättigter Fettsäuren an sich tragen.

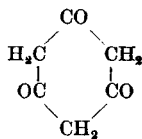
Das schönste Beispiel für eine solche elastische Ausdehnung des Ringes liefert das Phloroglucin. Wirkt Hydroxylamin auf diesen Körper, so werden alle 6 centralen Valenzen überwunden und es bildet sich durch innere Umlagerung ein Derivat des Hexamethylens. Bei der Reduction der Terephthalsäure und bei der Bildung des Chinons werden Zwischenproducte gebildet.

Die Stellung der doppelten Bindungen in diesen Zwischenproducten hängt von der Natur des Eingriffs ab. Bei der Terephthalsäure geschieht die Wasserstoffaddition an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, bei der Bildung des Chinons die Oxydation an zwei gegenüberliegenden. In Folge dessen

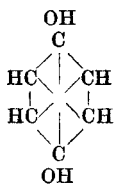
treten die doppelten Bindungen einmal abwechselnd, einmal gegenüberstehend auf :



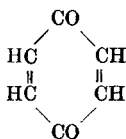
Phloroglucin



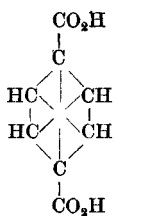
Secundäres Phloroglucin.



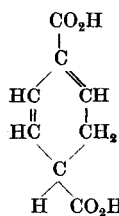
Hydrochinon



Chinon.



Terephtalsäure



Dihydroterephtalsäure.

Der Grund, weshalb die centralen Valenzen passiv sind, läßt sich bei dem heutigen Zustande unserer Kenntnisse nicht angeben. Ob derselbe auf der geometrischen Gestaltung, welche ein Eindringen fremder Atome in das Innere nicht gestattet, oder auf einer besonders dichten Beschaffenheit des Aethers im Mittelpunkte des Ringes beruht, mag dahin gestellt bleiben. Nur möchte ich zum Schlufs an die merkwürdige Beobachtung Lothar Meyer's erinnern, dafs das Acetylen ebenso wie das Benzol und das Kohlenoxyd nur im Licht Chlor addirt; ein Verhalten, welches auf eine Aehnlichkeit im Zustand der Kohlenstoffvalenzen bei diesen sonst so verschiedenartigen Körpern hindeutet.

Die eben entwickelte Formel möchte ich als :

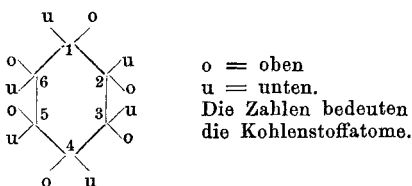
„Centrische Formel des Benzols“

bezeichnen.

Ueber die geometrische Isomerie bei der Hexahydroterephthalsäure.

Bei den folgenden Auseinandersetzungen werde ich mich des Kekulé'schen Modelles eines Kohlenstoffatoms bedienen, welches bekanntlich aus einer Kugel mit vier gleich langen, symmetrisch vertheilten Stiften besteht, welche ich Achsen nennen werde. Denkt man sich nun 6 Atome mit je einer Achse ringförmig verbunden, und zwar so, daß die beiden nicht verbundenen Achsen eines jeden Atomes nach außen zu liegen kommen, und legt das Modell hin, so ist die Ebene des Ringes horizontal, während die beiden unverbundenen Achsen eines jeden Atomes in einer senkrechten Ebene liegen, so daß eine obere und eine untere unterschieden werden können.

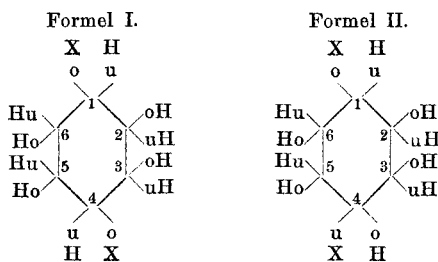
Folgende Zeichnung soll dies verdeutlichen :



Denkt man sich ferner die 12 Achsen u und o mit Wasserstoffatomen verbunden, so erhält man das Hexahydrobenzol oder Hexamethylen, welches keine geometrische Isomerie zeigen kann. Ersetzt man jetzt aber je ein Atom Wasserstoff an den beiden Kohlenstoffatomen 1 und 4 durch Carboxyl = X, so erhält man für die so graphisch dargestellte Formel der Hexahydroterephthalsäure zwei geometrisch isomere Formen, je nachdem die beiden X die Stellungen 1,o und 4,o oder 1,u und 4,o einnehmen. Die anderen noch

möglichen Stellungen 1,u; 4,u und 1,o; 4,u fallen mit diesen beiden zusammen. In dem einen Falle befinden sich also die beiden Carboxyle auf der einen Seite der Ringebene entweder oben oder unten, in dem anderen eins oben und eins unten. Diese geometrische Isomerie läßt sich darauf zurückführen, dafs in der Hexahydroterephthalsäure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, nämlich 1 und 4 enthalten sind.

Bei genauerer Betrachtung stellt sich nämlich heraus, dafs es nicht gleichgültig ist, ob man in dem Ringe vom Kohlenstoffatom 1 aus nach rechts oder nach links geht, woraus folgt, dafs dieses Atom asymmetrisch ist. Um dies deutlich zu machen, werde ich die beiden isomeren Formeln der Hexahydrosäure neben einander stellen :



Man denke sich jetzt den Körper des Beobachters in der Contour des Ringes (Formel I) liegend die Füße bei „eins“, den Kopf bei „zwei“ und das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet. Schwimmt derselbe nun in dieser Stellung in der Contour weiter, bis sein Kopf bei „vier“ angelangt ist, so erblickt er das X oben und zur linken Hand, das H(4) dagegen zur rechten. Verläßt der Beobachter dagegen das Kohlenstoffatom „eins“ in der umgekehrten Richtung, aber in derselben Stellung — die Füße bei „eins“, den Kopf bei „sechs“, das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet —, so erblickt er, bei „vier“ angelangt, X rechts und H(4) links,

also umgekehrt. Die zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms „eins“, welche zur Bildung des Rings dienen, sind daher nicht gleich gebunden, folglich ist das Kohlenstoffatom „eins“ asymmetrisch. Dasselbe Verhältnifs findet statt, wenn man von dem Kohlenstoffatom „vier“ nach links und nach rechts zu dem Kohlenstoffatom „eins“ geht, folglich enthält die Formel I zwei asymmetrische Kohlenstoffatome „eins“ und „vier“. Dasselbe gilt für die Formel II.

Wenn somit auch die geometrische Isomerie der Hexahydroterephthalsäure auf die Anwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückgeführt ist, so unterscheidet sich dieser Fall doch wesentlich von der geometrischen Isomerie, welche durch die Gegenwart zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome in offenen Ketten, z. B. in der Weinsäure bedingt ist. Während nämlich in dieser Säure die geometrische Isomerie erhalten bleibt, wenn einem Kohlenstoffatom durch Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff der asymmetrische Charakter genommen wird — Aepfelsäure —, so ist dies bei der Hexahydroterephthalsäure nicht der Fall. Ersetzt man in ihr eine Carboxylgruppe durch Wasserstoff, so entsteht eine Verbindung — die Hexahydrobenzoësäure — welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und keine geometrische Isomerie zeigen kann. In der Hexahydroterephthalsäure ist daher die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome durch einander bedingt, und ich werde daher diese Form derselben, welche ringförmigen Gebilden eigenthümlich ist :

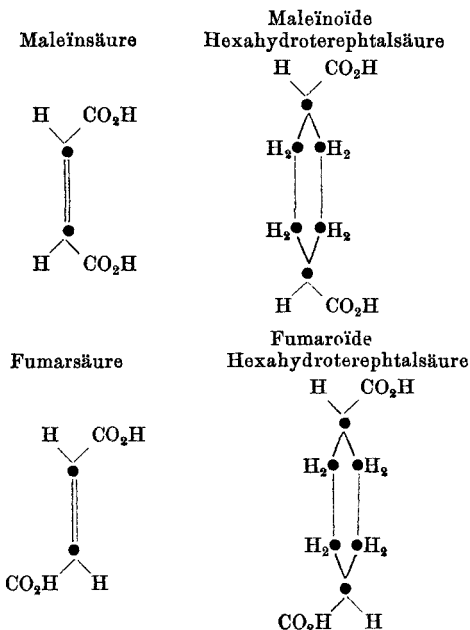
„relative Asymmetrie“

nennen.

Die geometrische Isomerie der Hexahydroterephthalsäure entspricht ganz und gar derjenigen der Fumarsäure und der Maleinsäure.

Um dies deutlich zu machen, werde ich die Formeln der vier Säuren in bildlicher Darstellung zusammenstellen. Bei

den Formeln der Maleinsäure und Fumarsäure befindet sich das Auge des Beschauers in der Ebene der durch doppelte Bindung mit einander verbundenen 4 Affinitäten, so daß die doppelte Bindung eigentlich durch eine grade Linie dargestellt werden müßte. Der Deutlichkeit halber werde ich aber dafür eine Doppellinie zeichnen. Bei den Formeln der Hexahydroterephthalsäure trifft das Auge das Sechseck unter einem sehr spitzen Winkel, wodurch die Figur desselben in die Länge gezogen erscheint. Die Punkte bedeuten Kohlenstoffatome.



Bei näherer Betrachtung dieser Formeln stellt sich heraus, daß die äußerliche Aehnlichkeit dieser Gebilde auf denselben Grund zurückzuführen ist, indem nämlich die Fumar- und die Maleinsäure ebenfalls zwei relativ asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten. Stellt man sich nämlich die doppelte Bindung in der Maleinsäure als einen Ring vor, in dessen Ebene sich das Auge befindet, und geht nun mit dem Kopf voran,

das Gesicht dem Mittelpunkt des Ringes abgewendet vom oberen Kohlenstoff zum unteren, und zwar auf der vorderen Seite des Ringes, so erblickt man das Carboxyl unten zur rechten Hand, durchläuft man aber den hinteren Theil des Ringes in derselben Stellung von oben nach unten, so erscheint das untere Carboxyl links. Dasselbe gilt für das untere Kohlenstoffatom, die Maleinsäure enthält daher zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar relativ asymmetrische, weil bei der Ersetzung eines Carboxyls durch Wasserstoff mit der Asymmetrie des einen Kohlenstoffs auch die des anderen verschwindet. Für die Fumarsäure wird der Beweis genau ebenso geführt.

Die eben angestellten Betrachtungen stehen ganz auf dem Boden der van t'Hoff'schen Lehre von der geometrischen Isomerie, und bilden nur eine Erweiterung derselben, indem die geometrische Isomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden erscheint. Für diese ganze Klasse von Isomerien, die durch die Gegenwart von zwei relativ asymmetrischen Kohlenstoffatomen bedingt ist, gilt der von van t'Hoff und Le Bel für die eine doppelte Bindung enthaltenden Substanzen aufgestellte Satz, daß zwei asymmetrische Kohlenstoffatome nur zwei Isomeriefälle bedingen, während zwei absolut asymmetrische Kohlenstoffatome mit $abcd$, $abcd$ verbunden drei und mit $abcd$, $efgh$ verbunden vier Isomeriefälle geben *).

Diese rein theoretischen Speculationen finden nun durch die im experimentellen Theil mitgetheilten Thatsachen eine glänzende Bestätigung. Die Hexahydroterephthalsäure tritt in zwei total von einander verschiedenen isomeren Formen auf,

*) van t'Hoff, dix années dans l'histoire d'une théorie; Rotterdam, Bazendijk, 1887.

die sich in einander überführen lassen. Die eine ist in Wasser schwer löslich, sublimirt beim Erhitzen, krystallisirt in kurzen Prismen, kurz sie ist der Fumarsäure täuschend ähnlich. Die andere ist in Wasser leicht löslich, schmilzt schon bei 160° und krystallisirt aus Wasser in großen Krystallen, ein vollständiges Ebenbild der Maleinsäure. Man wird daher auch nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dafs die leicht lösliche Modification die beiden Carboxyle auf *einer* Seite der Ringebene enthält, wenn auch der geometrische Beweis durch innere Anhydridbildung nicht wie bei der Maleinsäure geführt werden kann. Dieser Punkt ist von besonderem Interesse für die Constitution der Maleinsäure, da A n s c h ü t z bekanntlich in derselben eine ringförmige Bindung der Carboxyle annimmt, während Wislicenus die von v a n t ' H o f f und L e B e l aufgestellte und oben benutzte Formel vertheidigt.

Die maleinoide Hexahydroterephthalsäure liefert nun weder beim Erhitzen noch bei der Behandlung mit Chloracetyl ein inneres Anhydrid. In letzterem Falle bildet sich eine schmierige Masse, die von kohlensaurem Natron nur schwierig gelöst, von heifser Natronlauge schnell in die ursprüngliche Säure verwandelt wird, woraus hervorgeht, dafs sie ein complicirtes äufseres Anhydrid ist. Wunderbar ist dies keineswegs, da zwischen den beiden Carboxylen der Hexahydroterephthalsäure vier Kohlenstoffatome liegen, wie bei der Adipinsäure, von der ebenfalls noch kein Anhydrid bekannt ist. Es spricht dieser Umstand indessen auf das Deutlichste gegen die Richtigkeit der A n s c h ü t z ' s c h e n Theorie.

Besonderes Interesse verdienen die Bedingungen, unter denen die eine Modification in die andere übergeht.

1) Ich habe vor längerer Zeit bei der Reduction der Mellithsäure eine Hexahydromellithsäure in Form eines langsam erstarrenden Syrups erhalten, welche durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in eine gut krystallisirende, gleich

zusammengesetzte Säure verwandelt werden konnte — die Isohydromellithsäure*). Von der Voraussetzung ausgehend, daß die maleinoide Hexahydroterephthalsäure der direct erhaltenen Hydromellithsäure, und die fumaroide der Isohydromellithsäure entspricht, erhitzte ich die maleinoide Hexahydro-säure mit Salzsäure auf 180° und erhielt in der That die fumaroide Form. Hieraus geht hervor, daß die letztere die beständigere ist und daß Erhitzen mit Salzsäure genügt, um die labile Form in die stabile überzuführen.

2) Ferner wird durch eine jede Substitution, welche an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommen wird, die eine Form in die andere übergeführt, immer aber nur zum Theil. So liefert die fumaroide Hexahydroterephthalsäure bei der Bromirung ein Gemenge von gleichen Theilen der fumaroiden und der maleinoiden Dibromhexahydrosäure, so wird bei der Reduction dieser beiden Säuren mit Eisessig und Zinkstaub stets ein Gemenge der beiden Formen der Hexahydrosäure erhalten.

3) Chemische Veränderungen, welche an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen, bewirken keine Aenderung der geometrischen Form, oder nur in sehr geringem Mafse. Bei der Reduction des Hydrobromids der Tetrahydroterephthalsäure mit Eisessig und Zinkstaub geht die fumaroide β -Monobromhexahydrosäure fast ganz in die fumaroide Hexahydrosäure über. Bemerkenswerth ist, daß bei der Reduction der α -Bromsäuren sehr viel Wärme entwickelt wird, was bei der β -Bromsäure nicht der Fall ist.

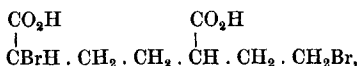
Versucht man diese Umlagerungen in derselben Weise zu erklären, wie dies Wislicenus**) bei dem Uebergang

*) Diese Annalen Suppl. 7, 43.

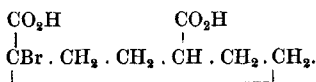
**) Ueber die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1887.

der Maleinsäure in Fumarsäure gethan, so kommt man zu folgendem Resultat.

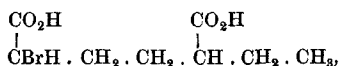
Der Oeffnung der doppelten Bindung in der Maleinsäure entspricht eine Sprengung des Hexamethylenringes in der Hexahydroterephthalsäure, der Wiederherstellung der doppelten Bindung ebenso die Schließung des Hexamethylenringes. Man müfste daher annehmen, dafs bei der Einwirkung von Brom auf die Hexahydroterephthalsäure eine zweifach gebromte Korksäure von folgender Form entsteht :



welche durch sofortige Bromwasserstoffabspaltung in die gebromte Hexahydrosäure übergeht :



Reducirt man diese letztere Verbindung, so müfste sich zunächst eine einfach gebromte Korksäure bilden :



die durch Bromwasserstoffabspaltung in der angedeuteten Weise Hexahydrosäure regeneriren kann. Dasselbe gilt für die Einwirkung der Salzsäure.

Die Bildung der beiden Formen würde sich ferner durch Drehung des Kohlenstoffatoms genau wie bei der Maleinsäure erklären lassen. Dafs endlich die beiden geometrisch Isomeren immer gleichzeitig entstehen und nicht allein die fumaroide Form, könnte auf die gröfsere Länge der Kohlenstoffkette geschoben werden, welche bewirkt, dafs die Drehung der Atome nicht zu einer so bestimmten Gleichgewichtslage führt, wie bei der gebromten Bernsteinsäure.

Diese Erklärung ist, wie man sieht, vollständig der Wislicenus'schen Theorie nachgebildet und unterscheidet

sich von derselben nur dadurch, daß sie an Stelle der doppelten Bindung die einfache im Ringe setzt.

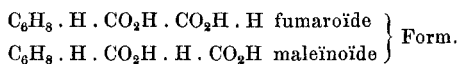
Eine nothwendige Consequenz derselben ist die Forderung, daß es möglich sein muß, die Hexahydroterephthalsäure durch Reduktionsmittel in Korksäure überzuführen, ebenso wie die Maleïnsäure und Fumarsäure in Bernsteinsäure. So lange dies nicht nachgewiesen werden kann, halte ich die Wislicenus'sche Theorie der Fumarsäurebildung nicht für anwendbar auf den vorliegenden Fall und gebe für diesen folgende Erklärung :

Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. In Folge dessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder der anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuches ab.

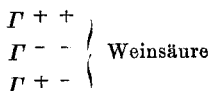
Hierdurch erklärt sich der Uebergang der fumaröiden Hexahydroterephthalsäure in die maleïnoïde, sowie der umgekehrte Vorgang, auf das einfachste. Andererseits wird dadurch aber zweifelhaft, ob Wislicenus Recht hat, wenn er aus der Bildung von Fumarsäure aus Maleïnsäure auf eine relative Drehung der C-Atome schließt, da man eben so gut auch annehmen kann, daß durch die Lösung der doppelten Bindung allein schon eine andere geometrische Gruppierung der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente bewirkt wird.

Zur Nomenclatur geometrisch-isomerer Substanzen.

Van t'Hoff hat in seiner oben angeführten Brochüre den Vorschlag gemacht, die geometrische Isomerie durch die Stellung der einzelnen Bestandtheile in der Formel auszudrücken. Es läßt sich dies auch auf die Hexahydroterephthalsäure anwenden, indem man die beiden Isomeren folgendermaßen schreiben kann :



Dieses Princip ist aber nur bei der Formel und nicht bei dem Namen anwendbar und hat außerdem den Uebelstand, daß man ohne besondere Benachrichtigung nicht wissen kann, ob der Verschiedenheit in der Aufeinanderfolge der Buchstaben eine geometrische Bedeutung beigelegt werden soll, oder nicht. Ich möchte daher vorschlagen, für alle geometrisch isomeren Körper ein gemeinschaftliches Zeichen einzuführen und zwar das große griechische Gamma Γ . Durch einen beigefügten Index kann man dann sehr leicht die Art der Isomerie ausdrücken. Bei Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt es sich, die Zeichen $+$ $-$ anzuwenden; so sind Ausdrücke wie :



ohne weiteres verständlich. Für die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen, welche ganz andere geometrische Folgen hat, dürfte es zweckmäßig sein, auch einen anderen Index zu gebrauchen. Ich schlage dafür die Bezeichnung „cis“ und „trans“ vor, welche andeuten sollen, daß der eine Bestandtheil diesseits und der andere jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Für die Form der Maleinsäure würde daher die Bezeichnung $\Gamma^{\text{cis-cis}}$ oder kürzer Γ^{cis} und für die Fumarsäure $\Gamma^{\text{cis-trans}}$ in Anwendung

kommen. Ist die geometrische Anordnung nicht bekannt, so wird eine bestimmte Form zweckmäfsig durch einen Buchstaben bezeichnet; z. B. Γ^α , Γ^β Dibromid der Tetrahydro-säure würde zwei geometrisch isomere Formen dieser Säure von unbekannter geometrischer Structur bedeuten. Für die Zwecke dieser Abhandlung werde ich die Bezeichnung noch weiter abkürzen und die fumaröide Form der Hexahydrosäure, $\Gamma^{\text{cis/trans}}$ Hexahydrosäure, wegen ihres häufigeren Auftretens schlechtweg „Hexahydrosäure“ nennen, und die maleinöide oder Γ^{cis} Form einfach „Cis-Hexahydrosäure“. Sollte sich später das Bedürfnifs herausstellen, diese Zeichen noch weiter zu vereinfachen, was vielleicht bei complicirten Substanzen wünschenswerth ist, so schlage ich für cis den spiritus lenis⁷ und für trans den spiritus asper⁶ vor. Die geometrisch isomeren Hexahydromellithsäuren könnten dann mit Hülfe dieser Zeichen sehr einfach dargestellt werden, z. B. $\Gamma^{''''''}$, $\Gamma^{''''''}$ u. s. w.

Die Reductionsproducte der Terephtalsäure.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Terephtalsäure.

Zur Darstellung der Terephtalsäure im Grofsen geht man am besten vom Paraxylol aus, verwandelt dasselbe in das Xylylendiacetat und oxydirt letzteres mit alkalischer Permanganatlösung; ein Verfahren, welches in allen ähnlichen Fällen mit Vortheil angewendet werden kann.

100 g Paraxylol wurden in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte auf 150° erhitzt und durch Eintropfenlassen von 2 Moleculen sorgfältig getrocknetem reinen Brom, welches ich der Güte der Fabrik von Wüstenhagen & Co. in Hecklingen bei Stafsfurt verdanke, in Paraxylylenbromid verwandelt. Letzteres wurde darauf mit einer alko-

holischen Lösung von essigsauerm Kali bei Wasserbadtemperatur bis zur Beendigung der Reaction digerirt und das gebildete Acetat nach dem Verjagen des Alkohols ausgeäthert. Zur Oxydation desselben, welche sehr schnell verläuft, erwärmte ich es in einer großen Schale auf dem Wasserbad mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,22 und trug allmählich 4,5 Liter einer 10 procentigen Permanganatlösung ein. Schliesslich wurde, wenn nöthig, noch so viel Permanganat hinzugesetzt, dass die Flüssigkeit violett erschien und diese Farbe auch nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad beibehielt. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats wurde das abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Colirtuch abfiltrirt und wegen seiner sehr feinen Vertheilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, welches das Durchlaufen des Niederschlags verhindert.

Zur Ausfällung der Terephtalsäure aus der alkalischen Lösung erwärmt man die neutralisirte Flüssigkeit zweckmäfsig auf dem Wasserbad und setzt dann die Säure in kleinen Portionen hinzu. Es scheidet sich die Terephtalsäure nämlich unter diesen Umständen in Nadeln aus, während sie sonst immer als amorphes, schwer auszuwaschendes Pulver erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 125 pC. des angewendeten Paraxylois.

Wenn das Paraxylylenbromid nicht durch Umkrystallisiren — z. B. aus Chloroform — gereinigt wird, enthält die nach obiger Vorschrift dargestellte Terephtalsäure immer Spuren von Paratoluylsäure, welche man nur schwer durch Oxydation mit Permanganat entfernen kann, weil auch die erstere bei länger dauernder Digestion davon angegriffen wird. Die Säure muss daher durch Umwandlung in den Methyläther gereinigt werden, der wegen seiner Schwerlöslichkeit zu diesem Zweck ganz besonders geeignet ist.

Terephtalsäuremethyläther.

Die Aetherificirung der Terephtalsäure gelingt wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur sehr unvollkommen durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäuregas, sehr leicht dagegen durch Zusammenbringen des Chlorids mit Holzgeist; eine Methode, die bei allen Säuren dieser Gruppe mit Vortheil angewendet wird.

Fein gepulverte Terephtalsäure wird mit der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor auf dem Wasserbade erwärmt bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit dann in überschüssigen Holzgeist eingetragen. Das Abdestilliren des Phosphoroxychlorids ist nicht vortheilhaft, weil sich das Säurechlorid dabei bräunt und auch einen gefärbten Aether liefert, der nur durch Umkrystallisiren aus Holzgeist farblos erhalten wird; eine Operation, die bei größeren Mengen nur mit Hülfe des Extractionsapparates bewerkstelligt werden kann.

Aus dem Holzgeist scheidet sich der Aether wegen seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab, während der bei 32° schmelzende Paratoluylsäureäther gelöst bleibt. Man wäscht denselben mit Holzgeist und läßt ihn dann an der Luft liegen, bis der Geruch nach Paratoluylsäureäther, welcher den Krystallen anhaftet, verschwunden ist.

Der Terephtalsäuremethyläther ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 140° und verflüchtigt sich ziemlich leicht mit Wasserdämpfen. Er löst sich in ungefähr 300 Theilen heissem Wasser, während er von kaltem so gut wie gar nicht aufgenommen wird. In heissem Holzgeist ist er schwer, in kaltem sehr schwer löslich, Aethylalkohol löst ihn leichter.

Besonderes Interesse bietet bei dieser Untersuchung die krystallographische Bestimmung der einzelnen Substanzen dar, da nur durch sie in vielen Fällen die Einheitlichkeit eines Präparates dargethan werden kann. Ich bin daher Herrn Dr. Muthmann, welcher nicht nur alle Verbindungen soweit es

möglich war gemessen, sondern mich auch in schwierigeren Fragen durch krystallographische Untersuchungen auf das Bereitwilligste unterstützt hat, zu ganz besonderem Danke verpflichtet. Herr Dr. Muthmann wird die Resultate seiner Arbeit in der Zeitschrift für Krystallographie ausführlich veröffentlichen, ich werde daher an dieser Stelle mit seiner Zustimmung nur kurze Notizen mittheilen, welche behufs Identifizirung einer Substanz von Nutzen sein können.

Herr Dr. Muthmann hat zunächst das Paraxylole gemessen, um zu sehen, ob dasselbe eine krystallographische Verwandtschaft zu dem Terephtalsäureäther zeigt. Er theilt mir darüber Folgendes mit :

Paraxylole, Krystalle durch Erkalten in der Winterkälte gewonnen. Monosymmetrisch. Flächen : Orthopinakoide, Prisma, Basis und hinteres Hemidoma.

$$a : b : c = 2,32 : 1 : 2,34; \beta = 69\frac{1}{2}^{\circ}.$$

Terephtalsäuremethyläther, aus Alkohol krystallisirt. Rhombisch. Dünne Täfelchen nach der Basis, die Umrandung wird gebildet durch das Brachypinakoide und die primäre Pyramide.

$$a : b : c = 0,84281 : 1 : 3,0826.$$

Terephtalmethyläthersäure.

Die Aethersäuren der Terephtalsäure und ihrer Derivate lassen sich leicht darstellen und besitzen in einigen Fällen ein praktisches Interesse. In Bezug auf ihre Beständigkeit ist zu bemerken, dass die halogenhaltigen äußerst widerstandsfähig und in saurer Lösung sehr schwer verseifbar sind, während die halogenfreien nicht nur in alkalischer, sondern auch in saurer Lösung leicht gespalten werden können.

Der Terephtalsäuremethyläther löst sich in alkalischer oder saurer Lösung leicht verseifen, indem er zunächst in die Methyläthersäure übergeht. Versetzt man die alkoholische

Lösung desselben in der Kälte mit alkoholischem Kali und verdünnt darauf mit Wasser, so scheidet sich auf Zusatz einer Säure die Aethersäure als amorpher Niederschlag aus, der von der Terephtalsäure leicht dadurch unterschieden werden kann, dafs er sich in heifsem Wasser löst. Denselben Körper erhält man durch Behandlung des Aethers mit dem 15fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Wasser und Eisessig auf dem Wasserbade, bis sich alles in kohlenurem Natron löst. Die Masse wird mit Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von unangegriffen gebliebenem Aether in Soda gelöst, wieder ausgefällt und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Aethersäure scheidet sich daraus bei raschem Erkalten in äufserst feinen Nadeln, bei langsamem in Form gekräuselter Haare ab. Sie schmilzt gegen 230^o unregelmäfsig, sublimirt bei wenig höherer Temperatur und wird beim Erwärmen mit Alkalien sofort verseift.

Δ^{1,5} Dihydroterephtalsäure.

In der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand *) habe ich irrthümlicher Weise angegeben, dafs die Terephtalsäure von Natriumamalgam in der Kälte nicht reducirt wird, während schon Mohs in einer auf meine Veranlassung veröffentlichten Notiz die Dihydroterephtalsäure auf diesem Wege erhalten haben will. Dies Versehen ist dadurch entstanden, dafs die Angabe von Mohs **), die Säure reducire ammoniakalisches Silber, unrichtig ist und wahrscheinlich auf einer Verunreinigung des von ihm angewendeten Materials beruht. Ausserdem ist die Dihydrosäure der Terephtalsäure äufserlich so ähnlich, dafs sie im freien Zustande nicht von ihr unterschieden werden kann.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1805.

**) Zeitschr. f. Chem. f. 1867, 68.

Die Terephtalsäure wird übrigens von Natriumamalgam mit überraschender Schnelligkeit reducirt, so dafs die Reaction unter Umständen schon in wenigen Stunden beendet ist; eine gelinde Erwärmung ist dem Verlaufe förderlich und es empfiehlt sich daher, das Natriumamalgam in gröfseren Portionen zuzusetzen.

In der Regel wurde folgendermafsen verfahren : 50 g Terephtalsäure werden in einem emaillirten eisernen Topf von 20 cm Durchmesser in einem Gemisch von 120 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,22 und 400 g Wasser gelöst und dann mit 3,5 Kilo dreiprocentigem Natriumamalgam in Portionen von etwa einem halben Kilo ohne abzukühlen versetzt, während zu gleicher Zeit durch Zusatz der grade nöthigen Wassermenge die Ausscheidung von Natronsalzen verhindert wird. Nach 6 Stunden ist die Reaction fast vollständig beendet, was leicht durch die weiter unten beschriebene Permanganatprobe festgestellt werden kann; zur Entfernung der letzten Spuren von Terephtalsäure empfiehlt es sich, die Flüssigkeit mit dem Natriumamalgam auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis die genannte Probe die Abwesenheit von Terephtalsäure anzeigt.

Merkwürdigerweise werden kleine Mengen der Terephtalsäure auch in der Kälte stets bis zu Paratoluylsäure reducirt, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht direct von der Dihydrosäure trennen läfst. Man mufs die rohe Säure daher stets in den Aether verwandeln, der wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von dem Aether der Paratoluylsäure und auch von dem der Tetrahydrosäure getrennt werden kann. Durch Verseifung des Aethers mit wässerigem Kali unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol — alkoholisches Kali wirkt auf denselben zersetzend ein unter Bildung von Terephtalsäure — läfst sich die Dihydrosäure ganz rein darstellen.

Sie gleicht im Aeußeren der Terephtalsäure vollkommen und zeigt ganz ähnliche Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse. Aus kalten nicht äußerst verdünnten Lösungen ihrer Salze wird sie als weißer, amorpher, in Aether fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Krystallisirt und zwar in der Regel in feinen Nadeln erhält man sie unter folgenden Bedingungen: Beim Abkühlen einer heißen wässerigen Lösung, beim Ausfällen aus einer sehr verdünnten Lösung eines Salzes, beim Einkochen einer wässerigen Lösung, bei langsamem Zusatz einer Säure zu einer heißen Lösung eines Salzes, alles genau wie bei der Terephtalsäure. Scharf unterscheidet sie sich dagegen von dieser durch Schmelzpunkt und Krystallform des Aethers, sowie durch ihr Verhalten bei der Permanganatprobe. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern sublimirt wie die Terephtalsäure, indem sie dabei zum Theil in letztere übergeht. Ebenso kann sie durch gelinde Oxydationsmittel, wie z. B. durch Kochen mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung, in Terephtalsäure übergeführt werden.

Dihydroterephtalsäuremethylether.

Zur Darstellung dieses Aethers erwärmt man die feingepulverte rohe Dihydrosäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, bis alles gelöst ist, und trägt die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Holzgeist ein. Beim Erkalten scheidet sich der dem Terephtalsäureäther außerordentlich ähnlichsehende Körper fast vollständig ab und braucht nur mit Holzgeist gewaschen zu werden, um vollständig rein zu sein, falls die Säure keine Terephtalsäure enthält. Die Aether der letzteren Säure und der Dihydrosäure lassen sich durch Umkrystallisiren nicht von einander trennen, die Mischkrystalle besitzen nach Dr. M u t h m a n n eigenthümliche Formen. Der Aether löst sich wenig in heißem Wasser, leichter in heißem Holzgeist oder Alkohol, aus denen er sich beim Erkalten in

Blättchen oder Nadeln abscheidet. Chloroform, Aether und Eisessig lösen ihn noch leichter. Er schmilzt bei 130° , also 10° niedriger als der Terephtalsäureäthyläther und sublimirt leicht.

Am schönsten krystallisirt er aus Essigäther. Dr. Muthmann beschreibt die so erhaltenen Krystalle folgendermassen :

Monosymmetrisch. Die Krystalle bilden dicke Tafeln nach dem Orthopinakoïd; ausserdem tritt immer das Prisma und das vordere Hemidoma, seltener Basis, hinteres Hemidoma und ein abgeleitetes Klinodoma auf.

Axenverhältnifs : $a : b : c = 1,52 : 1 : 2,79$; $\beta = \text{circa } 74^{\circ}$.

Aus Holzgeist umkrystallisirt lieferte die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2327 g Substanz lieferten 0,5221 CO_2 und 0,1303 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	61,22	61,15
H	6,12	6,18.

Der Aether der Dihydrosäure zeigt gegen alkoholisches Kali ein merkwürdiges Verhalten. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben in der Kälte mit alkoholischem Kali, so bleibt die Lösung farblos, erwärmt man aber, so tritt eine intensive Gelbfärbung ein, welche so charakteristisch ist, dass man dadurch den Dihydroäther von den andern Aethern dieser Gruppe unterscheiden kann, indem zugleich eine beträchtliche Menge von Terephtalsäure gebildet wird. Freie Dihydrosäure zeigt dieses Verhalten nicht und man ist daher wohl berechtigt, die vorliegende Erscheinung der zuerst von Purdie bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Maleïnsäureäther beobachteten Reaction an die Seite zu stellen.

Wenn übrigens hierdurch auch die Leichtbeweglichkeit der beiden addirten Wasserstoffatome dargethan wird, so eignet sich diese Methode doch nicht zur Ueberführung der Dihydrosäure in die Terephtalsäure. Will man diese erreichen,

so empfiehlt es sich, nach der unten gegebenen Vorschrift zwei Atome Brom hinzuzuaddiren und dann mit alkoholischem Kali zu behandeln.

Dihydroterephthyläthersäure.

Der Aether der Dihydrosäure verseift sich etwas schwerer als der der Terephthalsäure. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit alkoholischem Kali, so entsteht auf Zusatz von etwas Wasser eine Trübung, die bald wieder verschwindet. Auf wiederholten Zusatz kleiner Mengen von Wasser erhält man schliesslich eine klare Flüssigkeit, die durch weitere Verdünnung nicht mehr getrübt wird.

Säuren scheiden daraus die Aethersäure ab. Man kann letztere auch nach der bei der Terephthyläthersäure gegebenen Vorschrift mit Essigsäure und Schwefelsäure darstellen. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet sie sich beim schnellen Erkalten in äusserst feinen, beim langsamen in breiten Nadeln ab, aus Alkohol wird sie in letzterer Form erhalten. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien wird die Aethersäure augenblicklich verseift, sie schmilzt bei 225° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen.

0,2485 g Substanz gaben 0,5319 CO₂ und 0,1245 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	59,34	59,15
H	5,49	5,63.

Methode, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden.

Wenn es sich darum handelt den Grad der Empfindlichkeit einer Substanz gegen eine alkalische Permanganatlösung festzustellen, ist es zweckmäßiger, anstatt des gewöhnlich

gebrauchten Aetzkalis oder Aetznatrons eine Lösung von Natriumcarbonat oder Dicarbonat anzuwenden, weil dabei der Uebergang des Permanganats in ein braunes Oxyd des Mangans ohne die die Beobachtung störende Zwischenstufe des Manganats direct stattfindet. Trägt man eine Permanganatlösung tropfenweise in eine verdünnte Sodalösung ein, die mit einer ungesättigten Säure versetzt ist, so beobachtet man einen momentanen Uebergang der Farbe in Kaffeebraun. Diese klare Lösung gelatinirt darauf nach längerer oder kürzerer Zeit unter Abscheidung eines Manganhydroxyds, von dem ich es unentschieden lassen muß, ob es dem Dioxyd oder dem Oxyd entspricht. Die geringsten Spuren von überschüssigem Permanganat lassen sich dann mit dem Spectroskop auf das deutlichste erkennen. Ist die angewendete Substanz nicht sauer, so scheidet sich das Manganoxyd gleich in Flocken aus.

Prüft man nun mittelst dieses Reagens die Terephtalsäure und ihre Reductionsproducte, so ergibt sich Folgendes :

Terephtalsäure wird in der Kälte gar nicht, in der Wärme sehr langsam angegriffen.

Dihydro- und Tetrahydroterephtalsäure werden in der Kälte momentan oxydirt.

Hexahydroterephtalsäure wird in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schnell angegriffen.

Da nun die halogenhaltigen Säuren sich in derselben Weise verhalten, indem die Substitutionsproducte der Tetrahydro- in der Kälte zerstört werden, die der Hexahydro- säure dagegen nicht, so bietet diese Methode ein sehr werthvolles Hülfsmittel nicht nur für die Erkennung, sondern auch für die Trennung dieser Säuren dar.

Handelt es sich z. B. darum zu untersuchen, ob die Dihydrosäure noch Terephtalsäure enthält, so löst man eine geringe Menge davon in kalter Sodalösung, fügt Permanganat

bis zur bleibenden Rothfärbung hinzu und entfärbt die Flüssigkeit durch Zusatz von schwefliger Säure und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure. Ist viel Terephtalsäure vorhanden, so scheidet sich dieselbe gleich aus, beim Vorhandensein geringer Spuren trübt sich die Flüssigkeit erst nach einiger Zeit durch Abscheidung von Nadelchen.

Ein anderes Beispiel ist die Untersuchung, ob bei der Reduction eines Bromsubstitutionsproducts der Hexahydrosäure Tetra- oder Hexahydrosäure entsteht. Man verfährt dabei genau ebenso und extrahirt nur schliesslich der Leichtlöslichkeit der Säure halber mit Aether, welcher bei ausschliesslicher Anwesenheit der Tetrahydrosäure nur einen geringen, in Wasser leicht löslichen Rückstand hinterlässt. Ist derselbe bedeutender, so nimmt man ihn mit einer Spur heissen Wassers auf, um zu sehen, ob die Hexahydrosäure mit ihren charakteristischen Formen auskrystallisirt.

Da diese Methode ein ausgezeichnetes Mittel darbietet um alle ungesättigten Säuren von gesättigten und von Benzolcarbonsäuren zu trennen, so habe ich einige vergleichende Versuche vorgenommen, die ich der Uebersicht halber tabellarisch zusammenstellen will.

Momentan oxydirt.

Nicht momentan oxydirt.

Offene Formen.

Ameisensäure.

Die ungesättigten Säuren, z. B. Fumarsäure, Citra-, Ita- und Mesakonsäure. Bromacrylsäure, Propiolsäure, Zimmtsäure, Naphtylacrylsäure, Oelsäure wird oxydirt, aber etwas langsamer.

Die gesättigten Säuren der Fettreihe mit Ausnahme der Ameisensäure, z. B. Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure u. s. w. Merkwürdiger Weise wird der Malonsäureäther dagegen momentan oxydirt und verhält sich auch in dieser Beziehung wie der Acetessigäther.

Ringförmig geschlossene Formen.

Die ungesättigten Wasserstoffadditionsproducte der Benzolcarbonsäuren, z. B. Di- und Tetrahydroterephtalsäure, Di- und Tetrahydrophthalsäure. Dibromid der Dihydroterephtalsäure.

Benzol- und Naphtalincarbonsäuren.

Die mit Wasserstoff gesättigten Benzolcarbonsäuren, z. B. Hexahydrophthal- und Terephtalsäure, ferner Dibromid der Tetrahydroterephtalsäure, Hydrobromid der Tetrahydroterephtalsäure u. s. w.

Bei diesem Anlasse habe ich auch das Verhalten anderer Körper gegen das Reagens versucht. Methyl- und Aethylalkohol werden wie bekannt erst nach längerem Stehen oxydirt, Glycerin sehr schnell, Mannit langsamer, Phenol momentan. Die Aldehyde wie Bittermandelöl, Chloralhydrat werden sehr schnell, aber doch langsamer als die ungesättigten Säuren oxydirt, was mir sehr auffallend erscheint.

Aceton und Acetophenon verhalten sich wie die Aldehyde. Das Verhalten des Acetons gestattet den Nachweis desselben im Holzgeist auf die einfachste Weise.

Man versetzt einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung, fügt mit einem Glasstab eine Spur Permanganatlösung hinzu und läßt stehen, indem man das Verhalten einer ganz gleichen, mit reinem Holzgeist hergestellten Flüssigkeit als Controle beobachtet. Traubenzucker und Milchzucker werden momentan, Rohrzucker langsamer oxydirt. Die Oxysäuren werden verhältnißmäßig sehr langsam angegriffen und lassen sich dadurch sehr leicht von den ungesättigten und den α -Ketonsäuren unterscheiden, so Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Chinasäure; selbst Schleimsäure wird zwar rasch, aber nicht momentan oxydirt. Von den Ketonsäuren verhalten sich die α -Säuren wie das Aceton, Acetessigäther, Benzoylessigsäure und ihr Aether. Brenztraubensäure wird momentan zerstört, Lävulinsäure ist dagegen beständig. Brenzschleimsäure wird ferner beinahe momentan angegriffen, was eigenthümlich mit dem Verhalten der Thiophencarbonsäuren contrastirt.

Aus diesen Daten kann man ersehen, dafs wenn auch das Verhalten der sauerstoffhaltigen Säuren nicht so scharf ausgesprochen ist, wie das der sauerstofffreien, doch dadurch manche Fingerzeige für die Erkennung und Trennung derselben gegeben werden, die ohne weitere Auseinandersetzung deutlich sein dürften.

Dihydrobromid der $\Delta^{1,5}$ Dihydroterephthalsäure.

Die Dihydroterephthalsäure verhält sich der Bromwasserstoffsäure gegenüber wie eine ungesättigte Säure der Fettreihe mit zwei äthylenartigen Bindungen, indem sie zwei Molecule Bromwasserstoff aufnimmt. Die Darstellung des Additionsproducts mit *einem* Molecul Bromwasserstoff, welche von theoretischem Interesse gewesen wäre, gelang leider nicht.

Bei gewöhnlicher Temperatur greift wässerige Bromwasserstoffsäure die Dihydrosäure nicht an, auch bei höherer Temperatur ist die Einwirkung des Reagens wegen der Schwerlöslichkeit der Säure eine sehr unvollkommene. Dagegen erhält man bei Anwendung des Aethers und einer Eisessiglösung von Bromwasserstoff ein günstiges Resultat. 3 g Aether wurden mit 15 ccm einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erwärmt und der Inhalt des Rohres darauf mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene weisse Pulver besteht aus einem Gemisch des Dihydrobromids mit Dihydrosäure, weil die Verseifung zwar vollständig, die Addition dagegen nicht vollständig vor sich geht. Zur Reinigung wurde der Niederschlag daher in Soda gelöst, die Dihydrosäure mit Permanganat zerstört und eine Säure zugesetzt, wodurch das Dihydrobromid ausgefällt wird. Die so erhaltene Substanz ist noch mit Terephthalsäure verunreinigt, von der sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur unvollkommen getrennt werden kann. Es wurde daher der Methyläther dargestellt, welcher sich leicht rein erhalten läßt und dieser durch 12 stündiges Erhitzen auf 100° oder 3 stündiges auf 120° mit bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure verseift. Die Säure ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in Alkohol.

Aus einer alkalischen Lösung wird sie durch Säuren in Form eines Krystallpulvers gefällt. sie scheidet sich aber nur

sehr langsam vollständig aus. Beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub liefert sie Hexahydrosäure, kenntlich an dem Verhalten gegen Permanganat; mit alkoholischem Kali Dihydrosäure, welche durch den Schmelzpunkt des Methyläthers identificirt wurde.

Sehr merkwürdig ist ihr Verhalten gegen Silberoxyd. Erwärmt man nämlich die in Wasser vertheilte Säure mit letzterem, so findet eine sehr reichliche Kohlensäureentwicklung statt, unter Bildung einer bei etwa 115° schmelzenden, mit Wasserdampf leicht flüchtigen und der Benzoësäure ähnlich riechenden Säure, welche wahrscheinlich Dihydrobenzoësäure ist.

Die Constitution des Dihydrobromids läßt sich weder aus seiner Bildung aus der Dihydrosäure, noch aus der Rückbildung der letzteren beim Behandeln des Dihydrobromids mit Alkalien mit Sicherheit ableiten. Denn wenn auch das Verhalten der Tetrahydrosäure gegen Bromwasserstoff beweist, daß sich ein Bromwasserstoff so anlagert, daß das Bromatom in die β -Stellung zum Carboxyl tritt, so kann doch über die Stellung des zweiten Bromatoms nichts ausgesagt werden. Demgemäß kann man zweifelhaft sein, ob das Dihydrobromid die 2,5 oder die 2,6 Dibromhexahydrosäure ist. Vielleicht läßt sich indessen die Constitution dieser Säure aus dem Verhalten derselben gegen Silberoxyd ermitteln, da wahrscheinlich nur im Falle der β -Stellung des Broms Kohlensäure abgespalten wird. Da nun das Dihydrobromid nur eine Kohlensäure verliert, ist die 2,6 Stellung wahrscheinlicher.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das Hydrobromid der Tetrahydrosäure, während die andern Bromsubstitutionsproducte der Hexahydrosäure größtentheils leicht lösliche Oxysäuren ohne Kohlensäureabspaltung liefern.

Die Analyse der Substanz gab Zahlen, die auf die Formel $C_8H_{10}Br_2O_4$ stimmen :

0,2108 g Substanz gaben 0,2408 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	48,48	48,57.

Methyläther des Dihydrobromids der Dihydroterephthalsäure.

Die rohe noch Terephtalsäure haltende Säure wurde in der gewöhnlichen Weise durch successives Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Holzgeist in den Methyläther verwandelt und dieser so oft aus Holzgeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 166° erreicht war. Aus den Mutterlaugen schieden sich Krystalle von reinem Terephtalsäureäther ab, was einigermaßen auffallend ist, da Dihydro- und Terephtalsäureäther immer zusammen krystallisiren. Der Aether krystallisirt am schönsten aus Essigäther.

Herr Dr. Muthmann beschreibt die aus diesem Lösungsmittel gewonnenen Krystalle folgendermaßen: Monosymmetrisch. Dicke Tafeln nach der Basis; die Randflächen werden durch das Orthopinakoïd und die primären Hemipyramiden gebildet: $a : b : c = 1,5477 : 1 : 3,0027$; $\beta = 85^{\circ}17'$.

Auffallend ist dabei, daß das erhaltene Bromid durchaus einheitlich erschien, während eine jede denkbare Form der Dihydrosäure mit zwei äthylenartigen Bindungen mindestens zwei verschiedene Additionsproducte zweier Molecule Bromwasserstoff zu liefern im Stande ist.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	33,51	33,24
H	3,91	3,95
Br	44,69	44,53 *) und 45,06 **).

Die Bromatome sind in dem Aether viel fester gebunden

*) Nach Carius.

***) Mafsanalytisch und mit Kalk verbrannt.

als in der Säure, da derselbe beim Erhitzen mit Eisessig und essigsauerm Silber selbst bei 130° kaum angegriffen wird. Nach 6 stündigem Erwärmen auf 160° wurde Dihydroäther gebildet, es war also auch bei dieser Temperatur keine Ersetzung des Broms durch Sauerstoff, sondern nur eine Bromwasserstoffabspaltung eingetreten.

Gegen Eisessig und Zinkstaub verhält sich der Aether wie die Säure, indem Hexahydroäther gebildet wird vom Schmelzpunkt 71°. Dabei scheint erst das eine und dann das andere Bromatom durch Wasserstoff erhitzt zu werden, da nach 10 Minuten langem Kochen ein bromhaltiger Aether erhalten wurde, der beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge ein Gemenge von Hexahydro- und Tetrahydrosäure lieferte, während bei der gleichzeitigen Herausnahme der Bromatome ein Gemisch von Hexahydroäther und dem ursprünglichen Körper vorhanden sein mußte, aus dem beim Verseifen Hexahydro- und Dihydrosäure entstehen. Alkoholische Kalilauge wirkt nämlich auf den Aether des Dihydrobromids ebenso ein wie auf die Säure, indem es durch Abspaltung von zwei Bromwasserstoff die Dihydrosäure regenerirt, wobei nur noch zu bemerken ist, daß sich dabei, wie bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dihydroäther, unter Gelbfärbung etwas Terephtalsäure bildet.

Dibromid des Dihydroterephtalsäuremethyläthers.

Dihydroterephtalsäure nimmt im freien Zustande Brom nicht auf, leicht dagegen in Form des Aethers oder des Chlorids. Bemerkenswerth ist dabei, daß der Aether das erste Molecul Brom viel leichter addirt als das zweite, so daß die Isolirung des Zwischenproducts möglich wurde, was bei der Addition von Bromwasserstoff nicht gelang. Die Reindarstellung desselben ist indessen mit einigen Schwierigkeiten verbunden, was daher rührt, daß das gebildete Dibromid eine

lockere Verbindung mit freiem Brom eingeht, wodurch man genöthigt ist mehr als die berechnete Menge Brom zuzusetzen, während andererseits bei längerer Einwirkung die Addition weitergeht. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren.

20 g Dihydroäther wurden in 200 g Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 35 g Brom in 100 g Chloroform mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht zu sehr stieg, in drei Portionen hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich von 10 auf 23°, nach $\frac{1}{4}$ Stunde wurde abgekühlt, mit schwefliger Säure entfärbt und das Chloroform zuerst mit wässrigem kohlen-sauren Kali gewaschen und dann mit festem getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur hinterblieb eine Krystallmasse, welche zur Reinigung zweimal aus Holzgeist umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab indessen, daß dies Product zu wenig Brom enthielt; es wurden anstatt 44,94 pC. nur 43,65 pC. Br gefunden, auch war der Schmelzpunkt nicht scharf — 83 bis 88°. — Da eine Verunreinigung, welche den Bromgehalt verringert, nur aus Dihydro- oder Terephtal-säureäther bestehen kann, wurde der Aether zur Entfernung derselben mit Schwefelsäure und Essigsäure verseift, da hierbei die bromfreien Aether die entsprechende Säure geben, während die viel beständigere bromhaltige nur bis zur Aethersäure gespalten wird.

1 Th. Aether wurde mit einem Gemisch von 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, 1 Th. Eisessig und 1 Th. Wasser auf dem Wasserbad $\frac{3}{4}$ Stunden digerirt, bis die breiige Masse sich ganz in Soda löste. Das Product wurde darauf durch Waschen mit Wasser von der Schwefelsäure und der Essigsäure befreit, dann in Soda gelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Ansäuern ein Niederschlag ab, der aufser der Aethersäure geringe Mengen von Dihydro-

säure und Terephtalsäure enthielt. Zur Entfernung der letzteren wurde die getrocknete Substanz mit Chloroform ausgezogen und das Extract aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Die *Methyläthersäure des Dibromids der Dihydroterephthalsäure* wird so in Form farbloser Blättchen und breiter Nadeln gewonnen. Mit Eisessig und Zinkstaub giebt sie unter Abspaltung der beiden aufgenommenen Bromatome die Methyläthersäure der Dihydroterephthalsäure; mit Permanganat in Sodalösung behandelt wirkt sie momentan reducirend, entsprechend ihrer ungesättigten Natur. Es entsteht dabei eine leicht lösliche Substanz, welche von Aether aufgenommen wird, was insofern beachtenswerth ist, als die Dihydro- und Tetrahydrosäure bei der Oxydation mit Permanganat so gut wie nichts mit Aether Extrahirbares liefern. Das Oxydationsproduct ist eine starke Säure, die sich in Wasser sehr leicht löst und von Alkalien gelb gefärbt wird. Sie enthält viel Brom und giebt beim Erhitzen ein Sublimat, welches Eisenchlorid grün färbt. Bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub wurde nichts Fafsbares erhalten.

Um nun aus dieser Aethersäure den Aether zu regeneriren, wurde dieselbe mit Holzgeist und Salzsäure behandelt und das Product aus Holzgeist umkrystallisirt. Herr Dr. Muthmann beschreibt die so erhaltenen schönen Krystalle als sehr flächenreich, wahrscheinlich asymmetrisch, mit grofser Annäherung an das monosymmetrische System. Vorherrschend sind die dem Klinodoma und den beiden Hemidomen entsprechenden Formen, auferdem treten die Hemipyramiden und die Basis auf.

Die Substanz schmilzt bei 90° und enthält die der Formel $C_{10}H_{12}Br_2O_4$ entsprechende Menge Brom.

0,1507 g Substanz gaben nach Carius 0,1584 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	44,94	44,72.

Der Aether giebt mit Eisessig und Zinkstaub den bei 130° schmelzenden Dihydroäther, mit alkoholischem Kali in der Kälte Terephtaläthersäure, in der Wärme Terephtalsäure, mit essigsauerm Kali in alkoholischer Lösung Terephtalsäureäther.

Dibromid der Dihydroterephtalsäure.

Die vollständige Verseifung des Aethers und der Aethersäure gelingt in diesem Falle durch 8 bis 10stündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure im Wasserbad. Die Reaction ist indessen nicht ganz glatt, indem Spuren von freiem Brom und von Terephtalsäure gebildet werden. Als die Säure zur Entfernung der letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde, schied sie sich daraus langsam in kleinen Rhomboëdern ab. Dafs die vorliegende Säure dem oben beschriebenen Aether entspricht, geht aus dem vollständig analogen Verhalten hervor, indem sie mit Eisessig und Zinkstaub Dihydrosäure regenerirt und mit alkoholischem Kali Terephtalsäure giebt. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali, so fällt in der Kälte das Salz der unveränderten Säure aus, erwärmt man, so bildet sich quantitativ Terephtalsäure. Diese beiden Reactionen, welche von grossem theoretischen Interesse sind, wurden in der theoretischen Betrachtung ausführlicher besprochen.

Die Säure giebt ferner mit Silberoxyd eine in Wasser leicht lösliche Säure, sie addirt nicht Bromwasserstoff, wohl aber, in Form des Aethers, freies Brom.

Tribromlactonäther der Hexahydroterephtalsäure.

Uebergiefst man das Dibromid des Dihydroterephtalsäureäthers mit überschüssigem Brom, so findet nach eintägigem Stehen die Ausscheidung einer beträchtlichen Menge grosser

Krystalle von der Farbe des Broms statt. Nach dem Verdunsten des Broms wurde eine orangefarbene krystallinische Masse erhalten, die nach Entfernung des fest anhaftenden Broms mittelst schwelliger Säure aus Holzgeist mehrfach umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 187 bis 188° schmelzen und in Aether schwer, in Holzgeist und Alkohol etwas leichter löslich sind, noch leichter in warmem Chloroform und Eisessig.

Der Analogie nach hätte man erwarten sollen, dafs dieser Körper das Tetrabromid des Dihydroterephthalsäureäthers ist, die Analyse führte aber auf die Formel $C_9H_9Br_3O_4$, welche um die Elemente von CH_3Br ärmer ist.

Die Brombestimmungen ergaben nach Carius bei verschiedenen Präparaten :

Br gef. 57,14 pC.; 57,18 pC.; 57,35 pC.; 57,32 pC.;

mit Kalk geglüht gewichtsanalytisch :

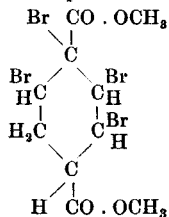
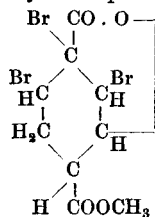
Br gef. 57,03;

mit Kalk geglüht mafsanalytisch :

Br gef. 57,02.

Das Tetrabromid erfordert 62,01 pC. Br; das Tribromlacton $C_9H_9Br_3O_4$ dagegen 57,0 pC., die analysirte Substanz hat daher die letztere Zusammensetzung.

Um sich von der Constitution dieser Verbindung eine Vorstellung machen zu können, ist es nothwendig, die in dem theoretischen Kapitel Seite 118 aufgestellte Formel der Dihydro- säure zu Grunde zu legen und davon die des entsprechenden Tetrabromids des Dihydroäthers abzuleiten. Diesem letzteren Körper kommt danach folgende Formel zu :

Tetrabromid des
DihydroterephthalsäureäthersTribromlactonäther der
Hexahydroterephthalsäure

Es ist bei dieser Formulirung angenommen, dafs sich zunächst das Tetrabromid bildet, welches sich in einer zweiten Phase der Reaction unter Verlust von Brommethyl in ein γ -Lacton verwandelt.

Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht ergab das Verhalten des Tribromlactonäthers.

Bredt*) hat gezeigt, dafs sich Lactonringe vermittelt Alkohol und Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung halogenhaltiger Aether öffnen lassen. Als nun der Tribromlactonäther in methylalkoholischer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt wurde, verwandelte er sich allmählich in ein in Alkohol leicht lösliches Oel, welches wegen seiner Eigenschaften zwar nicht analysirt wurde, von dem aber constatirt werden konnte, dafs es durch Phosphorpentachlorid in den ursprünglichen Körper zurückgeführt wird. Das Oel ist daher wahrscheinlich ein Tribromoxyäther der Hexahydrosäure gewesen.

Ferner wurde durch Reduction des Tribromlactonäthers mit Zinkstaub und Eisessig die Aethersäure der Dihydroterephthalsäure erhalten, was beweist, dafs in der Verbindung nur ein Methyl enthalten ist, da der Dimethyläther des Dibromids unter diesen Bedingungen auch den Dimethyläther der Dihydrosäure liefert. Andererseits ist bei dieser Reaction zu bemerken, dafs sich der Tribromlactonäther ganz so verhält, wie man es von einem Tetrabromadditionsproduct

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 513.

erwarten sollte, da er ebenso wie das Dibromid in das Ausgangsmaterial — die Dihydrosäure — zurückverwandelt wird. Aus alle dem kann man schliessen, dafs die Dihydrosäure nicht nur zwei, sondern auch vier Bromatome aufzunehmen im Stande ist.

Der Umstand, dafs das Tetrabromid nicht isolirt werden konnte, verliert bei Vergleichung mit dem bekannten Verhalten der γ -Br-Substitutionsproducte der Fettreihe alles Auffallende.

Ferner sei noch bemerkt, dafs es nicht gelingt, den Lactonäther mit Schwefelsäure und Eisessig zu verseifen, dafs derselbe mit wässriger Bromwasserstoffsäure unter Bromabspaltung eine leicht lösliche Säure und mit alkoholischem Kali Terephtalsäure liefert. Versuche, die dem Lacton zu Grunde liegende Säure zu isoliren, dürften nicht aussichtslos sein, da beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung des Tribromlactonäthers in heifse wässrige Sodalösung eine leicht lösliche Säure gebildet wird.

Nachdem nun experimentell nachgewiesen worden ist, dafs die Dihydroterephtalsäure zwei äthylenartige Bindungen enthält, soll nun gezeigt werden, dafs sie durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in eine Säure mit nur *einer* derartigen Bindung übergeht.

Δ^1 -Tetrahydroterephtalsäure.

Die Dihydroterephtalsäure wird von Natriumamalgam in der Kälte nur sehr langsam weiter reducirt, sehr schnell dagegen in der Wärme. Die Geschwindigkeit der Reaction ist in auffallendem Grade von der Menge der angewendeten Substanz abhängig, indem 5 g $2\frac{1}{2}$ Stunden, 10 g dagegen mindestens 3 Stunden zur vollständigen Ueberführung in Tetrahydroterephtalsäure erfordern.

Die Darstellung der Säure wurde in der Regel folgendermassen ausgeführt : 10 g Terephtalsäureäther wurden mit

einem Gemisch von 25 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,22 und 75 g Wasser in einem Rundkolben erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten und der Holzgeist verjagt war. Die Eintragung des Natriumamalgams erfolgte in Portionen von 50 g bis zu einem Verbrauch von circa 400 g, während der Inhalt des mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kolbens bis zum Kochen erhitzt wurde. Wenn der Zusatz des Natriumamalgams immer rechtzeitig kurz vor Verschwinden des Natriums erfolgt und durch Zusatz von wenig Wasser dafür gesorgt wird, daß kein festes Salz sich ausscheidet, löst sich die aus einer herausgenommenen Probe abgeschiedene Säure nach 3 bis 4 Stunden leicht in kochendem Wasser, was die Beendigung der Reaction anzeigt. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird zur Entfernung der Kieselsäure mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt und in der Wärme angesäuert, worauf sich die Tetrahydrosäure als körnig-krySTALLINISCHER Niederschlag abscheidet. Die so erhaltene Säure ist mit etwas Paratoluylsäure verunreinigt, welche der Reduction einer Carboxylgruppe ihren Ursprung verdankt. Diese Reduction der Seitenkette findet übrigens in saurer Lösung noch leichter statt, da bei der Behandlung des Terephtalsäureäthers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure zwar auch die Bildung von Tetrahydrosäure, in überwiegendem Mafse aber die von Reductionsproducten der Carboxylgruppen beobachtet wird. Zur Entfernung der Paratoluylsäure wird das Rohproduct mit Holzgeist und Salzsäure ätherificirt, das Product bis zum Verschwinden des fenchelähnlichen Geruches des Paratoluylsäureäthers mit Wasserdämpfen behandelt und der zurückbleibende Aether aus heißem Wasser umkrystallisirt.

Durch Verseifung des letzteren erhält man die Tetrahydrosäure rein, welche in diesem Zustande aus heißem Wasser in gut ausgebildeten kurzen dicken Prismen auskrystallisirt. Sie löst sich in Wasser viel leichter als die Dihydro-

und die Terephtalsäure, ein Theil nämlich bei $16,5^{\circ}$ in etwa 980 Theilen, in der Siedehitze in etwa 120 Theilen. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_8H_{10}O_4$, wie aus der in der ersten Abhandlung *) mitgetheilten Analyse hervorgeht. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimirt. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Baryumsalz krystallisirt beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in charakteristischen Formen. Herr Dr. Muthmann beschreibt es folgendermaßen.

„Krystallsystem asymmetrisch; es wurden die drei Pinaköide und (selten) ein Hemiprisma beobachtet. Tafelförmig nach (100); meist nach der Verticalaxe gestreckt.

$$(100) : (110) 82^{\circ}56'.$$

$$(110) : (010) 30^{\circ}40'.$$

$$(100) : (001) 89^{\circ}33'.$$

Durch (100) tritt eine Bisectrix unter einem Winkel von etwa 30° aus; doch liegt die Axenebene der Längsrichtung fast genau parallel“.

Das noch schwerer lösliche Kalksalz scheidet sich in spiefsigen Krystallen aus, wenn man die Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium versetzt. Das Silbersalz ist ein weißer amorpher Niederschlag. Die in Soda gelöste Säure wird von Permanganat momentan unter Bildung einer kaffeebraunen Lösung oxydirt. Aether nimmt aus der angesäuerten Flüssigkeit so gut wie nichts auf.

Methyläther der Tetrahydroterephtalsäure.

Der in der oben angegebenen Weise dargestellte Aether löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in Oeltropfen aus, welche sich bald in lange seideglänzende, dem Caffein ähnliche Nadeln verwandeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 39° . Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich und äußerst schwer in gut

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1805.

ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Einmal schieden sich beim Stehenlassen der Ligroönlösung in der Winterkälte große schöne Prismen ab, welche von Herrn Dr. Muthmann gemessen worden sind.

„Wahrscheinlich asymmetrisch. Die Krystalle stellen Täfelchen dar mit drei zu einander schiefen Flächenpaaren, welche am Goniometer gute Reflexe gaben. Fasst man dieselben als Pinakoïde auf, so sind die Winkel folgende :

$$A (010) : (001) \quad 86^{\circ}14',$$

$$B (100) : (001) \quad 57^{\circ}20',$$

$$C (010) : (100) \quad 108^{\circ}49'.$$

(100) vorherrschend, die Krystalle sind nach der Verticalaxe gestreckt. Was die optischen Eigenschaften anbelangt, so ist die Auslöschung der Längsrichtung parallel, und zwar steht die Axenebene senkrecht zur Verticalaxe.“

Der Aether ist im festen Zustand geruchlos und zeigt bei der Verflüchtigung mit Wasserdämpfen einen schwachen, an Malonsäureäther erinnernden Geruch. Der a. a. O. angegebene Geruch nach Fenchel rührt von einer Verunreinigung mit Paratoluylsäureäther her, ebenso ist die damals beobachtete Fluorescenz der Lösungen einer Verunreinigung zuzuschreiben, sowie die rosenrothe Fällung mit Natriumalkoholat, da letzteres in der ätherischen Lösung der reinen Substanz einen rein weißen Niederschlag hervorruft. Die Analyse befindet sich a. a. O.

Die Tetrahydroterephthalsäure verbindet sich mit Brom und mit Bromwasserstoff leichter als die Dihydrosäure, die Aether beider verhalten sich in dieser Beziehung ziemlich gleich.

Dibromid der Tetrahydrosäure.

Die feste Tetrahydrosäure verbindet sich mit Brom, wahrscheinlich in Folge ihrer Unlöslichkeit, nur sehr unvollkommen, während ihre ätherische Lösung das Halogen sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt. Da aber die hierauf gegründete und in der angeführten Abhandlung

in den Berichten d. d. chem. Ges. beschriebene Methode wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in Aether unbequem ist, wendet man besser das Säurechlorid an, welches das Brom momentan addirt. Die Tetrahydrosäure wird mit Phosphorpentachlorid bei der Temperatur des Wasserbades bis zur Lösung behandelt und der abgekühlten Flüssigkeit Brom zugefügt. Nach der Behandlung des Productes mit schwefliger Säure und warmem Wasser erhält man das Dibromid mit den Eigenschaften, welche a. a. O. beschrieben sind. Die Analyse ergab ebenfalls die schon früher gefundenen Zahlen, aus denen hervorgeht, daß die Säure mit einem Molecul Krystallwasser krystallisirt. Die Formel $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$ verlangt :

	Berechnet	Mit Aether dargestellt	Aus dem Chlorid
C	27,5	27,7	—
H	3,4	3,7	—
Br	46,0	45,8	46,3 *).

Die Säure ist in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Salzsäure fällt dieselbe aus der Lösung eines Salzes in Form von würfelförmigen Krystallkörnern, mit Wasser kann sie kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden. Charakteristisch für das Dibromid ist die Bildung von Dihydrosäure beim Kochen mit wässrigem Kali und die von Tetrahydrosäure bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub.

Kocht man die Säure mit wässriger Natronlauge vom spec. Gew. 1,22, so scheiden Säuren eine in Wasser sehr schwer lösliche Säure ab, welche einen bei 127 bis 130° schmelzenden Methyläther ergab. Herr Dr. Muthmann hat durch die krystallographische und optische Untersuchung dieser Krystalle die Identität derselben mit dem gewöhnlichen Dihydroäther bestätigt. Erhitzt man dieselbe dagegen mit Eisessig und Zinkstaub auf dem Wasserbad, so bildet sich Tetrahydroterephthalsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften zurück.

*) Mit Kalk geglüht, malsanalytisch.

Um die Stellung der beiden Bromatome in dem Dibromid zu ermitteln, wurde die demselben entsprechende Oxysäure mit Brom behandelt, in der Voraussetzung, daß die Hydroxylsauerstoffatome auch bei dem Uebergang in Benzolverbindungen ihre Plätze beibehalten würden.

Behandelt man das Dibromid mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme, bis alles Brom als Bromsilber ausgeschieden, und dampft dann nach Entfernung des gelösten Silbers mit Salzsäure ein, so erhält man ein Gemisch einer sehr leicht löslichen mit schwerer löslichen Säuren. Erstere wurde mit wenig Wasser aufgenommen und dann nach dem Trocknen mit einem großen Ueberschuß von Brom im Rohr auf 200° erhitzt. Das Product lieferte aus Wasser umkrystallisirt Nadeln vom Schmelzpunkt 187°, den Stenhouse *) für das Tetra-brombrenzcatechin angiebt, das er durch Behandlung der Protocatechusäure mit Brom bei einer Temperatur von 100° erhalten hatte. Damit stimmte auch der Bromgehalt :

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_2Br_4O_2$	
Br	75,1	74,9,

sowie die Eigenschaft, in alkoholischer Lösung eine intensiv blaue Färbung mit Eisenchlorid zu geben. Eine Vergleichung der Substanz mit einem aus Brenzcatechin gewonnenen Tetra-brombrenzcatechin ergab die vollständige Identität beider.

Methyläther des Dibromids der Tetrahydroterephthalsäure.

Dieser Aether wurde, wie in der angeführten Abhandlung in den „Berichten“ beschrieben, durch Zusammenbringen der berechneten Menge Brom mit dem Tetrahydroäther bereitet. Die Analyse ist a. a. O mitgetheilt. Herr Dr. Muthmann hat gefunden, daß dieses Bromid kein einheitlicher Körper ist, da es sich durch Umkrystallisiren in zwei Substanzen zerlegen liefs, von denen die eine, in kleinerer Menge vor-

*) Diese Annalen 133, 187.

handene, in Nadeln, die andere in großen Krystallen krystallisirt. Letzterer bei etwa 81° schmelzende Antheil bildet kurze, dicke, asymmetrische Krystalle, die meist aufer den Pinakoïden zwei in einer Zone liegende Tetartopyramidenflächen zeigen. Wahrscheinlich liegen hier zwei geometrische Isomere des Dibromids vor.

Mit Eisessig und Zinkstaub liefert der Aether ebenso wie die Säure das Ausgangsmaterial, den Tetrahydroäther, zurück. Ebenso entsteht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali Tetrahydrosäure. Das Dibromid der freien Säure giebt mit diesem Reagens gleichfalls Tetrahydrosäure, der sich nur bei Anwendung einer sehr concentrirten alkoholischen Kalilösung etwas Dihydrosäure beimengt.

Vergleicht man hiernach das Verhalten der Dibromide der Dihydro- und der Tetrahydroterephthalsäure, so ergibt sich in Bezug auf die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub vollkommene Uebereinstimmung, indem die ursprünglichen Säuren regenerirt werden. Dasselbe ist bei der Behandlung mit wässriger Natronlauge der Fall; unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff liefert die eine Terephthalsäure, die andere Dihydroterephthalsäure. Alkoholisches Kali dagegen wirkt auf das Dibromid der Dihydrosäure wie wässriges, während es aus dem Dibromid der Tetrahydrosäure das Brom nach Art des Zinkstaubs in Eisessiglösung einfach eliminirt.

Hydrobromid der Tetrahydroterephthalsäure.

Die Tetrahydrosäure nimmt Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, bei 100° dagegen leicht auf. Erhitzt man die fein gepulverte Säure mit 7,5 ccm bei 0° gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure auf 1 g Säure erst einen Tag auf 100° , dann einen zweiten auf 125° , so ist beinahe die ganze Quantität in das Additionsproduct verwandelt. Zur Entfernung der kleinen noch unveränderten Menge

Tetrahydrosäure löst man die aus der mit Wasser versetzten Masse nach eintägigem Stehen abgeschiedene Säure in Soda und behandelt schnell mit Permanganat in der oben beschriebenen Weise. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich das Hydrobromid in würfelförmlichen Krystallkörnern ab, aus verdünnten Lösungen sehr langsam. In heißem Wasser ist sie ungefähr so löslich wie Tetrahydrosäure, in Aether dagegen sehr viel leichter. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{11}BrO_4$ übereinstimmen.

0,2731 g Substanz gaben mit Kalk geglüht 0,2066 AgBr.

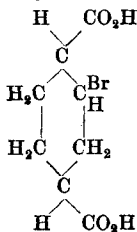
	Berechnet	Gefunden
Br	31,87	32,18.

Charakteristisch für das Hydrobromid ist die Bildung von Tetrahydrosäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, und die von Hexahydrosäure bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub.

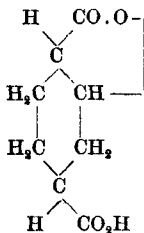
Die Abspaltung von Bromwasserstoff gelingt sehr leicht sowohl mit wässrigem als mit alkoholischem Kali. Die Tetrahydrosäure wurde durch die Darstellung des Aethers identificirt. Die Bildung von Hexahydrosäure bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub dient zur Darstellung dieser Säure und ist unten ausführlich beschrieben.

Erwärmt man das Hydrobromid mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd so wird Bromsilber ausgeschieden und es findet gleichzeitig eine Kohlensäureentwicklung statt. Als Producte dieser Reaction wurde neben einer in Wasser leicht löslichen Substanz, die wahrscheinlich die entsprechende Oxysäure ist, eine leichtflüchtige ölige, auch in Wasser leicht lösliche Säure beobachtet, die ihrem starken Geruch nach wahrscheinlich Tetrahydrobenzoësäure ist. Dies Verhalten stimmt ganz mit dem oben beschriebenen Vorgang bei der Behandlung des Dihydrobromids der Dihydrosäure überein, und läßt sich leicht erklären, wenn man eine vorübergehende

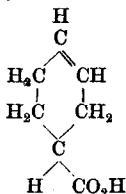
Lactonbildung annimmt. Da nämlich das Hydrobromid das Bromatom dem Carboxyl gegenüber in der β -Stellung enthält, wie im theoretischen Kapitel gezeigt wird, so kann sich auch nach Analogie des Tribromlactonäthers ein β -Lacton bilden, welches bekanntlich leicht in CO_2 und eine Kohlenwasserstoffgruppe zerfällt :

Hydrobromid der
Tetrahydroterephthalsäure

Lactonsäure



Tetrahydrobenzoëssäure



Versuche, die Oxysäure durch Kochen der wässrigen Lösung von Hydrobromid mit Silbersulfat darzustellen, hatten einen negativen Erfolg, indem neben Hydrobenzoëssäure Tetrahydroterephthalsäure gebildet wurde, welche Herr Dr. Muthmann durch die krystallographische Untersuchung des Barytsalzes identificirt hat.

Methyläther des Hydrobromids der Tetrahydroterephthalsäure.

Der Aether wurde durch Behandlung der Säure mit Holzgeist und Salzsäure dargestellt.

Er ist ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroin und krystallisirt sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 95°. Herr Dr. Muthmann beschreibt die aus Aether ge-

wonnenen Krystalle wie folgt : „Monosymmetrisch. $a : b : c = 2,9050 : 1 : 1,3694$. Habitus genau wie beim Methyläther des Dihydrobromids der Dihydroterephthalsäure.“

0,3231 g Substanz gaben 0,218 AgBr nach Carius.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,67	28,69.

Bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub erhält man den Aether der fumaroiden Hexahydroterephthalsäure.

Geometrisch isomere Hydrobromide der Tetrahydroterephthalsäure.

Bei der Darstellung des Hydrobromids der Tetrahydro-säure nach der oben gegebenen Vorschrift bleibt in der Mutterlauge eine beträchtliche Menge einer in Wasser leicht löslichen Säure zurück, welche beim Abdestilliren der Bromwasserstoffsäure in Tetrahydro-säure zurückverwandelt wird. Da die Säure Brom enthält und das gewöhnliche Hydrobromid beim Kochen der wässerigen Lösung ebenfalls Tetrahydro-säure giebt, so liegt hier offenbar ein geometrisch isomeres Hydrobromid vor. Zur Isolirung desselben wurde die stark saure Flüssigkeit zu neun Zehntel mit Soda neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine syrupöse, nach einigem Stehen krystallinisch erstarrende Masse hinterliefs.

In Bezug auf die Constitution dieser Säure, welche übrigens nicht näher untersucht wurde, ist zunächst die Frage zu beantworten, ob das Brom dieselbe Stellung — „ β “ — einnimmt, wie im gewöhnlichen Hydrobromid. Dies ist unzweifelhaft, da sie von den beiden möglichen Formen der α -Monobromsäure durchaus verschieden ist. Eine weitere Ueberlegung zeigt dann, dafs vier geometrisch isomere Formen der β -Monobromsäure existiren können, von denen sich zwei von der fumaroiden, zwei von der maleinoiden Hexahydro-säure ableiten :

<i>Cis</i> :	<i>Trans</i> :
(2)-Br (1)-CO ₂ H	(4)-CO ₂ H
(2)-Br (4)-CO ₂ H	(1)-CO ₂ H
(2)-Br (1,4)-(CO ₂ H) ²	
(2)-Br	(1,4)-(CO ₂ H) ² .

Die Beobachtung hat nun gezeigt, daß die vorliegende Säure sich von der maleinöiden Hexahydrosäure ableitet und also entweder die dritte oder die vierte Formel besitzt, oder ein Gemenge beider Substanzen darstellt. Behandelt man sie nämlich mit Eisessig und Zinkstaub, so bekommt man fast nur Cis-Hexahydrosäure, während das gewöhnliche Hydrobromid unter denselben Bedingungen fast nur gewöhnliche Hexahydrosäure liefert.

Hexahydroterephthalsäure.

(Fumaroide Hexahydroterephthalsäure.)

Die Hexahydroterephthalsäure tritt in zwei geometrisch isomeren Formen auf, welche man wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Fumarsäure und der Maleinsäure als „fumaroide“ und „maleinöide“ bezeichnen kann. Bei der fumaroïden Form lasse ich diesen Zusatz in der Regel fort, bei der maleinöiden gebrauche ich die kürzere Bezeichnung „Cis“; vergl. den Abschnitt über Nomenklatur, Seite 137.

Die Hexahydroterephthalsäure läßt sich durch directe Reduction mit Natriumamalgam aus der Tetrahydrosäure darstellen, wenn man eine geringe Menge der letzteren, z. B. 0,1 g, mit sehr viel Natriumamalgam und wenig Wasser etwa 20 Stunden kocht.

Leichter gelingt die Reduction mit Jodwasserstoffsäure, wie ich schon früher *) angegeben habe; zur Darstellung größerer Mengen eignet sich indessen nur die Reduction des Hydrobromids der Tetrahydroterephthalsäure.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1806.

Das Hydrobromid wird mit der fünffachen Menge Eisessig auf dem Wasserbad allmählich erwärmt und Zinkstaub in kleinen Portionen hinzugefügt, bis die Säure vollständig gelöst ist, was bei Mengen von 25 g Hydrobromid etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Darauf wird aufgeköcht, die Flüssigkeit abgossen und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle gesammelt. Zur Gewinnung der in der Mutterlauge und dem Zinkstaub zurückbleibenden nicht unbeträchtlichen Quantität wird der Zinkstaub mit Wasser und etwas Schwefelsäure ausgeköcht und die resultirende Flüssigkeit zusammen mit der Eisessiglösung auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft. Zuletzt fügt man dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft ab bis der Geruch nach Essigsäure fast verschwunden ist und nimmt die Masse mit Wasser auf, welches die Hexahydrosäure ungelöst zurückläßt. Zur Reinigung wird die Säure mit Natronlauge gekocht, um etwa unverändert gebliebenes Hydrobromid zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt, mit Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt und schließlicly mit schwefliger Säure und verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Hexahydrosäure ist dann nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein.

Die Analyse der mit Jodwasserstoffsäure dargestellten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_{12}O_4$ stimmen *) :

	Berechnet	Gefunden
C	55,81	55,9
H	6,97	6,8.

1 Th. der Säure löst sich in 75 Th. siedendem Wasser und in 1162 Th. Wasser von $16,5^{\circ}$, sie ist also in heißem Wasser leichter, in kaltem dagegen schwerer löslich als die Tetrahydrosäure. In Alkohol und Aceton ist sie leicht, in

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1806.

Aether ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten einer wässrigen Lösung scheidet sich die Säure in salmiakähnlich gruppirten Prismen aus, beim Einkochen in isolirten, gut ausgebildeten, aber kleinen Krystallen. Beim Erhitzen sublimirt sie ganz ähnlich wie Fumarsäure und schmilzt erst gegen 300° .

Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, ebenso das Barytsalz, während das Kalksalz schwerer löslich ist und sich beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium in der Kälte in langen Prismen, in der Wärme in bergkrystall-ähnlichen gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Kupfer-, Blei- und Silbersalz sind sehr schwer lösliche Niederschläge.

Die Leichtlöslichkeit des Barytsalzes macht es möglich, die Tetrahydrosäure, welche ein schwer lösliches Salz giebt, von beigemengter Hexahydrosäure zu trennen.

Hexahydroterephthalsäuredimethyläther.

Die Darstellung des Methyläthers geschah in der gewöhnlichen Weise durch Eintragen der mit Phosphorpentachlorid behandelten Säure in Holzgeist. Der Aether ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt nur einen schwachen, an Malonsäureäther erinnernden Geruch. Er löst sich in etwa 200 Th. heissem Wasser und krystallisirt daraus in gestreiften Prismen, welche eine Länge von 6 cm erreichen. Herr Dr. Muthmann theilt mir über die Krystallform des Aethers Folgendes mit: „Der Hexahydroterephthalsäuremethyläther krystallisirt aus Aether in asymmetrischen Tafeln oder Prismen, welche nur von 3 Flächenpaaren (den Pinakoïden) begrenzt sind:

$$\alpha = 81^{\circ}24'; \quad \beta = 126^{\circ}25'; \quad \gamma = 77^{\circ}10' 4.$$

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{10}(CO_2CH_3)_2$ stimmen:

0,1875 g Substanz gaben 0,4131 CO₂ und 0,135 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	60,0	60,08
H	8,0	8,0.

Cis-Hexahydroterephthalsäure.

(Maleïnoïde Hexahydroterephthalsäure.)

Es sind bis jetzt zwei Wege bekannt, welche zu Substitutionsproducten der Cis-Hexahydrosäure führen, nämlich die Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure und die Einführung von Brom in die gewöhnliche Hexahydrosäure durch Substitution. In dem letzteren Falle wird die Hälfte der fumaröiden Form in maleïnoïde übergeführt, im ersteren nur ein kleinerer Bruchtheil, was wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben ist, dafs Bromwasserstoff die maleïnoïde Säure in die fumaröide überführt, wie dies bei der Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen worden ist.

Die grösste Ausbeute an der Cis-Hexahydrosäure erhält man aus dem oben beschriebenen leicht löslichen Hydrobromid. Es wird in der gewöhnlichen Weise mit Eisessig und Zinkstaub reducirt, die Essigsäure unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure vollständig verjagt und die in Wasser gelöste Masse nach dem Sättigen mit Kochsalz so lange mit Aether extrahirt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Aether wurde darauf mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Lösung zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Hydrobromids gekocht, wodurch dieses in Tetrahydrosäure verwandelt wird. Zur Zerstörung der letzteren wurde die Flüssigkeit neutralisirt, mit Soda und Permanganat in der bekannten Weise behandelt und schliesslich mit Aether extrahirt. Die so gewonnene Säure enthält Spuren der gewöhnlichen Hexahydrosäure, welche durch Chloroform, in dem die letztere unlöslich ist, beseitigt werden können. Beim Verdunsten des Chloroforms scheidet sich die Cis-Hexahydrosäure

in blumenkohlähnlichen Formen ab, welche vor dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels gesammelt werden.

Zur Darstellung dieser Säure aus den beiden durch Substitution erhaltenen Dibromhexahydrosäuren wurden letztere genau ebenso behandelt. Es bildet sich bei dieser Reaction eine beträchtliche Menge der fumaroiden Hexahydrosäure und es empfiehlt sich deshalb, die nach dem Behandeln mit Permanganat angesäuerte Flüssigkeit von der ausgeschiedenen fumaroiden Säure abzufiltriren, welche übrigens bei mäßiger Verdünnung etwas maleinoide enthält und deshalb auch noch mit Chloroform behandelt werden kann.

Die Cis-Hexahydrosäure ist in heißem Wasser äußerst leicht, in kaltem schwerer löslich, aber doch immer noch viel leichter als die fumaroide. Beim Erkalten der heißen Lösung scheidet sie sich in Blättchen ab. In Aether, Chloroform und Alkohol löst sie sich leicht.

Auch die Salze derselben zeigen eine größere Löslichkeit und geringere Neigung zum Krystallisiren, wie die der gewöhnlichen Hexahydrosäure. So trocknet das Barytsalz z. B. zu einem Gummi ein. Ferner konnte auch der Methyläther nicht zum Krystallisiren gebracht werden, während der Methyläther der Hexahydrosäure sehr krystallisationsfähig ist und erst bei 71° schmilzt.

Die Cis-Hexahydrosäure repräsentirt endlich die labilere Form, da sie bei dreistündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die gewöhnliche übergeführt werden kann. Es ist dies genau dasselbe Verhalten, welches ich bei der durch Natriumamalgam erhaltenen Hexahydromellithsäure beobachtet habe*), die unter denselben Bedingungen aus der leicht löslichen Form in die schwerlösliche Isohydromellithsäure übergeht.

*) Diese Annalen Suppl. 7, 43.

Der Schmelzpunkt der Cis-Hexahydrosäure liegt bei 161 bis 162°. Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_8H_{12}O_4$ stimmen :

0,171 g Substanz gaben 0,3492 CO_2 und 0,1098 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	55,81	55,69
H	6,97	7,13.

Da die Cis-Hexahydrosäure, wie in dem Abschnitt über geometrische Isomerie gezeigt wurde, in ihrer räumlichen Anordnung ganz der Maleinsäure entspricht, war es von grossem Interesse zu untersuchen, ob sie ein inneres Anhydrid bildet. Beim Erhitzen der Säure war keine Wasserbildung zu bemerken. Als sie mit Acetylchlorid erwärmt wurde, bildete sich eine schmierige Masse, die in Soda schwer löslich war und durch Erwärmen mit Natronlauge in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt werden konnte. Es hatte sich also ein äufseres Anhydrid gebildet, woraus hervorgeht, dafs die Cis-Hexahydrosäure keine Neigung zur Bildung eines inneren Anhydrides besitzt.

Bromsubstitutionsproducte der Hexahydroterephthalsäure.

Die Hexahydroterephthalsäure verhält sich dem Brom gegenüber wie eine gesättigte Säure der fetten Reihe, indem beim Erwärmen der beiden Substanzen Substitutionsproducte gebildet werden, ohne dafs der Ring gesprengt würde. Auch in Bezug auf die Art der Substitution zeigt sich vollständige Analogie; die freie Säure wird schwer angegriffen, das Säurechlorid dagegen besonders bei Gegenwart von Phosphorverbindungen leicht und das Brom tritt in die α -Stellung zur Carboxylgruppe.

Dabei findet mit Vorliebe die Bildung des Dibromsubstitutionsproductes statt, was bei der symmetrischen Natur der Hexahydroterephthalsäure nicht auffallen kann. Sehr bemerkens-

werth ist dagegen das Auftreten dieser Substanz in zwei geometrisch isomeren Formen, welche so verschiedene Eigenschaften besitzen, dafs ihre Trennung ohne Mühe gelang.

Das α -Monobromsubstitutionsproduct erscheint ebenfalls in zwei geometrisch isomeren Formen, deren Eigenschaften nur wenig von einander differiren. Hierdurch und durch den Umstand, dafs die Monobromsubstitutionsproducte in geringer Menge gebildet werden und sehr leicht veränderlich sind, wurde das Studium derselben sehr erschwert.

Zur Darstellung der *Dibromsäuren* wurde eine abgewogene Menge — 2 bis 3 g — Hexahydrosäure mittelst Fünffach-Chlorphosphor in das Chlorid verwandelt und das so erhaltene Gemisch des Säurechlorides mit Phosphoroxychlorid mit der berechneten Menge Brom erhitzt. Da das genaue Abwägen des Broms in berechneter Menge eine sehr unangenehme Operation ist, wurde zunächst eine Quantität von 4 bis 5 g Brom in einem Glaskügelchen genau gewogen, dann die hierauf berechnete Menge Hexahydrosäure in einem Einschmelzrohr mit Fünffach-chlorphosphor gemischt und bis zur Beendigung der Reaction erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Bromkügelchen in das Rohr gethan, dieses nach dem Zertrümmern des Kügelchens zugeschmolzen und drei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren wird der aus dem krystallisirten Säurechloride und Phosphoroxychlorid bestehende Inhalt in Wasser gebracht, wobei sich nur das letztere löst. Die Säurechloride sind äußerst beständig und müssen zu ihrer Zersetzung mit wenig Wasser längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt werden, bis die anfangs geschmolzene Masse vollständig fest geworden ist. Das Product besteht aus zwei isomeren Säuren, von denen die eine selbst in heifsem Wasser so gut wie unlöslich ist, während die andere sich darin leicht löst und beim Erkalten

in äußerst feinen Nadeln auskrystallisirt, wodurch die Flüssigkeit zu einer kleisterartigen Masse erstarrt.

(1,4) *Dibromhexahydroterephthalsäure.*

Die bei der Digestion des rohen Säurechlorids ungelöst bleibende Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht, bis sich aus dem Filtrat beim Erkalten nicht mehr Nadeln ausscheiden und dann in Soda gelöst. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz einer Säure die Dibromsäure in Form eines körnig-krystallinischen Niederschlags ab.

Die Säure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem äußerst wenig löslich, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol. Mit Natriumamalgam oder mit Eisessig und Zinkstaub behandelt liefert sie beide Hexahydrosäuren, mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure, welche später beschrieben werden wird. Permanganat wirkt auf die mit Soda hergestellte Lösung der Säure nicht ein.

Dimethyläther der (1,4) Dibromhexahydroterephthalsäure.

Trägt man die mit Fünffach-chlorphosphor in der Wärme behandelte Säure in Holzgeist ein, so scheidet sich der darin sehr schwer lösliche Aether sofort in Krystallen ab.

Zur vollständigen Reinigung wurde derselbe mehrmals aus Alkohol, in welchem er leichter als in Holzgeist löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Der Aether schmilzt bei 150° und krystallisirt in ziemlich großen, stark lichtbrechenden Prismen. Ueber die Krystallform desselben theilt mir Herr Dr. Muthmann Folgendes mit :

„Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2,2742 : 1 : 0,89288; \beta = 87^{\circ}54'.$$

Vorherrschend das Orthopinakoïd $\infty P \infty$ und das Prisma ∞P ; außerdem tritt auf die Basis OP , die negative Hemi-

pyramide — P und (selten) das vordere Hemidoma — $P\infty$ und ein abgeleitetes Prisma $\infty P6$.

Optisch zeichnen sich die Krystalle durch starkes Lichtbrechungsvermögen und nur ganz schwache Doppelbrechung aus. Zu bemerken ist, daß sich die Aetherelasticität in der Richtung der Verticalaxe sehr stark verändert.“

0,2399 g Substanz mit Kalk verbrannt erforderten 13,25 cbcm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	44,18	44,69.

Mit Eisessig und Zinkstaub behandelt liefert die Substanz einen zum Theil flüssig bleibenden Aether, welcher bei der Verseifung beide Hexahydroterephthalsäuren giebt. Mit concentrirtem alkoholischen Kali entsteht ziemlich glatt die $A^{1,3}$ Dihydrosäure, fügt man indessen zu der heißen alkoholischen Lösung alkoholisches Kali tropfenweis hinzu, so bildet sich ein schön krystallisirendes Kalisalz einer in Wasser sehr leicht löslichen Säure, welche wahrscheinlich die entsprechende Dioxysäure ist. Diese Säure liefert ein in Essigsäure sehr schwer lösliches Kalksalz, ihre wässerige Lösung färbt sich mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung gelb.

(1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure.

Die bei der Digestion des rohen Säurechlorids mit Wasser und beim Auskochen des Rückstandes erhaltenen Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu einer kleisterartigen, aus äußerst feinen Nadeln bestehenden Masse. Durch Umkrystallisiren aus Wasser liefs sich die Säure nicht vollständig reinigen: der Bromgehalt wurde bei der Analyse immer etwas zu niedrig gefunden, obgleich unter dem Mikroskop keine Beimengung zu erkennen war. Die vollständige Befreiung von Beimengungen gelingt erst durch die Darstellung des Aethers, wie dies überhaupt bei allen Säuren dieser Gruppe der Fall ist.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heißem sehr leicht löslich. Gegenwart von Salzen verringert die Löslichkeit bedeutend, so daß man sie mit Kochsalz z. B. aus den verdünntesten Lösungen abscheiden kann. Sie erscheint hierbei immer in den charakteristischen äußerst feinen Nadeln. In Alkohol, Aether und Aceton ist sie sehr leicht löslich. Mit alkoholischem Kali liefert sie die $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure, mit Eisessig und Zinkstaub ein Gemenge der beiden Hexahydrosäuren.

Dimethyläther der (1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure.

Dieser Aether wurde auf die gewöhnliche Weise durch Eintragen des Gemisches des Säurechlorids mit Phosphoroxychlorid in Holzgeist und auch durch Behandlung der Lösung der Säure in Holzgeist mit Salzsäure bereitet. Zur Reinigung wurde derselbe aus Ligroin umkrystallisirt, aus welchem er sich in sehr feinen Nadeln abscheidet, welche die größte Aehnlichkeit mit der freien Säure besitzen.

Die zuerst auskrystallisirende Portion erwies sich als rein. Die Brombestimmung ergab nämlich folgende Zahlen :

0,2506 g Substanz mit Kalk verbrannt erforderten 13,87 cbcm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung.

	Berechnet	Gefunden
Br	44,69	44,27.

Der Aether schmilzt bei 68°. Er ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroin etwas schwieriger löslich und konnte aus keinem Lösungsmittel in compacten, meßbaren Krystallen erhalten werden, sondern immer nur in den haarfeinen Nadeln. Bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub liefert er ein Gemenge der Aether der beiden Hexahydrosäuren, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali die $\Delta^{1,3}$ Dihydrosäure.

Anilid der (1,4)-Dibrom-cis-hexahydroterephthalsäure.

Zur Darstellung des Anilids wurde das durch Behandeln der Säure mit Fünffach-Chlorphosphor erhaltene Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid zur Entfernung des letzteren mit Wasser behandelt und das Chlorid mit Ligroin aufgenommen. Fügt man zu der mit Chlorcalcium getrockneten Flüssigkeit eine ätherische Anilinlösung, so scheidet sich ein Gemenge von salzsaurem Anilin und dem Anilid ab. Letzteres wird nach dem Waschen mit Wasser aus heissem Eisessig umkrystallisirt, aus dem es sich beim Erkalten in langen Prismen abscheidet. Spritzt man dagegen die heisse Eisessiglösung mit Wasser aus, so wird die Substanz in schönen, dem octaëdrischen Schwefel täuschend ähnlichen Krystallen gewonnen. Manchmal scheidet es sich übrigens auch in haarfeinen Nadeln ab. Das Anilid schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

Die auf entsprechende Weise dargestellten Anilide der Terephthalsäure, Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydroterephthalsäure, des Tetrahydrohydrobromids und der 1,4-Dibromhexahydrosäure sind alle sehr schwer lösliche, in kleinen Nadeln krystallisirende Substanzen, die sich sehr ähnlich sehen, während das Anilid der (1)-Monobrom-cis-hexahydrosäure in seinem Verhalten in der Mitte steht.

(1)-Bromhexahydroterephthalsäure.

Zur Isolirung dieser Säure ist es zweckmäfsig, etwas mehr Brom als zur Bildung der Monobromverbindung nothwendig ist anzuwenden, weil sonst die grofse Menge unangegriffen bleibender Hexahydrosäure die Trennung dieser beiden Säuren erschwert. Ferner ist zu beachten, dafs die wässerigen Lösungen niemals erwärmt werden dürfen, da die beiden isomeren Monobromsäuren durch heisfes Wasser leicht in Tetrahydroterephthalsäure übergeführt werden.

Die Darstellung geschah genau so wie bei den Dibromsäuren, nur dafs anstatt 4 Atomen Brom $2\frac{1}{4}$ Atome angewendet und die Röhren nur im Wasserbad 5 Stunden erwärmt wurden. Nach dem Verschwinden des Broms wurde das Reactionsproduct mit Wasser zusammengebracht und das Gemisch der Säurechloride durch längeres Erhitzen mit wenig Wasser auf dem Wasserbad in der oben beschriebenen Weise zersetzt. Das so erhaltene Gemenge besteht aus 5 Säuren, nämlich : unzersetzte Hexahydrosäure,

Dibrom-	}	hexahydrosäure.
Dibrom-cis-		
Monobrom-		
Monobrom-cis-		

Zur Entfernung der fumaröiden Dibromsäure wird die rohe Substanz in Sodalösung gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und bei Anwendung von 6 g Hexahydrosäure mit so viel Wasser versetzt, dafs das Volum ein Liter beträgt. Hierauf wird angesäuert und 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich die fumaröide Dibromsäure fast vollständig nebst geringen Mengen der anderen Säuren abscheidet. Das Filtrat wird darauf mit Kochsalz gesättigt und mit Aether vollständig extrahirt, was in der Regel erst nach 10 maligem Ausschütteln gelang. Der Aether wird darauf mit Sodalösung ausgeschüttelt und die letztere, nach dem Entfernen des gelösten Aethers durch einen Kohlensäurestrom, angesäuert. Es entsteht hierbei zuerst ein körniger, aus fumaröider Monobromsäure bestehender Niederschlag und nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei in Folge der Ausscheidung der Cis-Dibromsäure. Wenn die Menge derselben nicht mehr zunimmt, saugt man schnell ab, um zu verhindern, dafs die zum gröfsten Theil noch in Lösung befindliche Cis-Monobromsäure sich abscheidet. Der Niederschlag wird darauf so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis im Filtrat

nicht mehr auf Zusatz von Kochsalz die feinen Nadeln der Cisdibromsäure zu erkennen sind. Der Rückstand enthält jetzt neben fumaröider Monobromsäure noch Cis-Monobromsäure und Hexahydroterephthalsäure. Man überzeugt sich jetzt durch Kochen einer Probe mit alkoholischem Kali und Behandeln mit Permanganat, wie viel Hexahydrosäure vorhanden ist, löst dann bei Anwendung von 6 g Hexahydroterephthalsäure in etwa 40 g Wasser mittelst Soda und fällt durch eine Säure. Diese Operation muß so oft wiederholt werden, bis alle Hexahydrosäure entfernt ist, da dieselbe auf dem eingeschlagenen Wege nicht anders beseitigt werden kann. Es gelingt dies übrigens beim genauen Einhalten obiger Vorschrift schon nach zweimaliger Fällung. Das jetzt erhaltene körnig-krystallinische Pulver enthält neben viel fumaröider Monobromsäure noch etwas Cis-Monobrom- und fumaröide Dibromsäure, welche durch Aetherificirung zu beseitigen sind, da der Cis-Monobromäther flüssig und der fumaröide Dibromäther sehr viel schwerer löslich ist. Der Methyläther wird durch Behandeln mit Chlorphosphor und Holzgeist erhalten und bildet eine krystallinische, mit etwas Oel durchtränkte Masse. Dieselbe wird in Ligroïn gelöst; aus dieser Lösung schiefen grofse, schief abgeschnittene flache Prismen an, während der ölige Aether in der Mutterlauge bleibt. Die Krystalle, welche jetzt nur noch durch den Aether der fumaröiden Dibromsäure verunreinigt sind, werden in Holzgeist gelöst. Beim Verdunsten der Flüssigkeit scheidet sich nun der fumaröide Dibromäther zuerst ab und kann durch zweimaliges Behandeln mit Holzgeist vollständig entfernt werden. Darauf wird endlich der gereinigte Aether in wenig Holzgeist gelöst, der Winterkälte ausgesetzt, wobei sehr grofse compacte und gut ausgebildete Krystalle des reinen fumaröiden Monobromäthers anschiefsen. Die Krystallform beschreibt Herr Dr. M u t h m a n n folgendermassen :

„Krystallsystem : monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0,34742 : 1 : 0,46944; \beta = 82^{\circ}50'.$$

Tafeln nach der Basis OP; außerdem treten auf : das positive Hemidoma $+P\infty$; die positive Hemipyramide $+P$, sowie die Symmetrieebene $\infty P\infty$, zuweilen auch schmal die negative Hemipyramide $-P$ und zwei Klinodomen $P\infty$ und $\frac{1}{2}P\infty$.“

Der Schmelzpunkt liegt bei 70 bis 71°.

Zur Analyse wurde wegen Mangel an Material eine Probe gewählt, welche noch eine geringe Menge von fumaroïdem Dibromäther enthielt, der Bromgehalt ist daher auch etwas zu hoch ausgefallen.

0,19675 g Substanz mit Kalk geglüht lieferten gewichtsanalytisch
0,1385 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	28,67	29,93.

Die Eigenschaften der ganz reinen Säure können nicht angegeben werden; in dem verunreinigten Zustand, wie sie zur Darstellung des Aethers benutzt wurde, gleicht dieselbe durchaus der fumaroïden (2)-Monobromhexahydrosäure, d. h. dem Hydrobromid der Tetrahydrosäure. Auf Zusatz einer Säure zu ihrer Lösung in Soda scheidet sie sich schnell in kleinen körnigen Krystallen ab, die von kaltem Wasser sehr langsam gelöst werden.

Für die Theorie von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, dafs sie beim Kochen mit Natronlauge dieselbe Tetrahydrosäure liefert wie die fumaroïde (2)-Monobromsäure. Zur Identificirung wurde dieselbe in das Barytsalz verwandelt. Die in der Wärme ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach Herrn Muthmann dieselben krystallographischen Eigenschaften wie die aus der gewöhnlichen Tetrahydrosäure gewonnenen.

(1)-Monobrom-cis-hexahydroterephthalsäure.

Diese Säure ist ausgezeichnet durch die Langsamkeit, mit

der sie sich aus der wässerigen Lösung ausscheidet und kann daher auch leichter als ihre fumaroide Form von den anderen Säuren getrennt werden. Zur Darstellung verwendet man zweckmäfsig die genau berechnete Menge Brom, d. h. 2 At. auf 1 Mol. Hexahydrosäure. Nach 5 stündigem Erhitzen der Röhren im Wasserbad wird der Inhalt derselben genau so verarbeitet, wie im Vorigen angegeben worden ist. Die nach dem Abfiltriren des aus fumaroïder Monobrom-, Cis-Dibrom- und Hexahydroterephthalsäure bestehenden Niederschlages erhaltene Flüssigkeit scheidet nach 24 stündigem Stehen eine aus zusammengewachsenen kurzen spiefsförmigen Krystallen gebildete Kruste ab, welche aus beinahe reiner Monobromsäure besteht, wie die Analyse zeigte :

0,2524 g Substanz mit Kalk geglüht gaben gewichtsanalytisch
0,1945 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	31,87	32,76.

Die Substanz schmilzt gegen 205°.

Vollständig gereinigt konnte die Säure nicht werden, da der Methyläther nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Das *Anilid*, welches auf dieselbe Weise wie die entsprechende Dibromverbindung bereitet wurde, ist in heifsem Eisessig ziemlich löslich, krystallisirt aber sowohl aus diesem Lösungsmittel wie auch aus Alkohol und Aceton immer nur in haarfeinen Nadeln aus, so dafs eine krystallographische Bestimmung unmöglich war. Ebenso wenig war eine Bestimmung des Schmelzpunktes ausführbar, da das Anilid sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzt.

Wenn somit auch keine physikalischen Constanten für die Monobrom-cis-hexahydrosäure beigebracht werden können, so ist ihr Verhalten doch so charakteristisch und von dem der fumaroïden Modification verschieden, dafs keinen Augenblick an der Isomerie dieser beiden gezweifelt werden kann. Die fumaroïde Modification scheidet sich beim Ansäuern einer

alkalischen Lösung sofort in körnigen Krystallen, beim Aus-salzen einer wässerigen Lösung in Prismen ab, die maleïnoïde wird in alkalischer Lösung nur im höchst concentrirten Zu-stand sofort gefällt und aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz in zugespitzten Blättchen abgeschieden. Ebenso ist es keinem Zweifel unterworfen, dafs die beiden Säuren den Ausgangspunkt für die fumaroïde und die maleïnoïde Dibrom-säure bilden, da bei Anwendung von 4 At. Brom die Hexa-hydrosäure vollständig in die beiden letzteren übergeführt wird. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge liefert die Cis-Monobromsäure eine Säure, deren Baryumsalz dem der gewöhnlichen Tetrahydrosäure sehr ähnlich sieht.

Einwirkung von Brom auf die (2)-Bromhexahydroterephthal-säure.

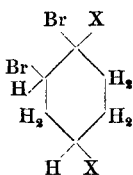
Um festzustellen, dafs das Brom bei der Addition von Bromwasserstoff zu Tetrahydrosäure an eine andere Stelle tritt als bei der Substitution, wurde das Hydrobromid der Tetrahydrosäure der Einwirkung von Brom unterworfen. Es zeigte sich dabei, dafs die entstandene Dibromhexahydrosäure ganz andere Eigenschaften besitzt, als irgend eines der durch Substitution aus der Hexahydrosäure gewonnenen Producte, woraus hervorgeht, dafs das Hydrobromid der Tetrahydrosäure das Brom an einer andern Stelle enthält, als die durch Substi-tution erhaltene Monobromsäure.

Das Hydrobromid wird durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid übergeführt und mit der einem Molecul entspre-chenden Menge Brom versetzt. Nach 15 stündigem Erhitzen im Wasserbad ist alles Brom verschwunden. Das Chlorid wird durch Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad zer-setzt, die Säure in Soda gelöst, filtrirt und durch eine Mineral-säure wieder ausgefällt. Man erhält so eine Säure, welche dem Dibromid der Tetrahydrosäure sehr ähnlich sieht, aber

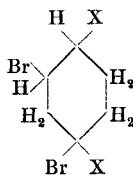
mit diesem nicht identificirt werden konnte, da der Methyläther nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Nichts destoweniger ist die Substanz doch ein Dibromid der Tetrahydrosäure, da sie beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub eine Säure liefert, deren Barytsalz nach der krystallographischen Untersuchung von Herrn Muthmann vollständig mit dem der Tetrahydrosäure identisch ist. Dies Resultat wurde weiter dadurch bestätigt, dafs die Substanz beim Kochen mit wässriger Natronlauge die $\Delta^{1,5}$ Dihydrosäure liefert, wie das Dibromid der Tetrahydrosäure, was ebenfalls durch die Untersuchung des Methyläthers von Herrn Muthmann bestätigt wurde.

Das Flüssigbleiben des Aethers des gebromten Hydrobromids ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dafs geometrisch isomere Formen des Dibromids der Tetrahydrosäure entstehen, von denen sich nicht weniger als vier bilden können.

Bemerkenswerth ist ferner, dafs sich nur *ein* Bromsubstitutionsproduct bildet, während der Theorie nach zwei verschiedene stellungsisomere zu erwarten wären, nämlich :



Dibromid der Tetrahydrosäure



Isomere nicht entstehende Säure.

Zum Schlusse sage ich Herrn Dr. Friedrich Stolz, welcher mich bei der Ausführung dieser ungewöhnlich mühevollen Arbeit ebenso unermüdlich wie erfolgreich unterstützt hat, meinen wärmsten Dank.

N a c h s c h r i f t.

Geuther hat in seiner Abhandlung *) „über die Constitution der Acetessigsäure, der Succinylobernsteinsäure und der Chinonhydrodicarbonsäure“ die von mir über die Natur dieser Körper geäußerten Ansichten einer Kritik unterworfen, welche in mehreren Punkten an die bekannten Kolbe'schen Angriffe gegen mich erinnert. Ich werde daher bei dieser Erwiderung nur diejenigen Einwendungen berücksichtigen, denen ich eine sachliche Begründung zuerkennen kann.

Geuther hat zunächst meine Ansichten über die Bildung des Succinylobernsteinsäureäthers und des Acetessigäthers angegriffen, dabei aber nicht berücksichtigt, dafs durch die Untersuchungen Claisen's **) Thatsachen bekannt geworden sind, welche nach dem Inhalte meiner Auseinandersetzungen nothwendiger Weise modificirend auf meine Anschauungen wirken mußten. Ich bin nämlich in der Abhandlung „über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins“ ***) davon ausgegangen, dafs das Verhalten des Bernsteinsäureäthers gegen Natrium und Natriumalkoholat die Bildung eines intermediären Additionsproductes von Bernsteinsäureäther und Natriumalkoholat wahrscheinlich macht, in welchem das Natrium an Sauerstoff gebunden ist $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2CH_2C(ONa)(OC_2H_5)_2$ und habe auch für den Natriummalonsäureäther eine ähnliche Formel aufgestellt, in welcher das Natrium ebenfalls an Sauerstoff gebunden ist. Ich sagte ferner: „Da nun aber nach der Theorie der Pseudofornen ein Natracetessigäther von der Constitution $CH_3C(ONa)=CH-CO_2C_2H_5$ mit Jodmethyl z. B. sehr wohl den Methylacetessigäther $CH_3COC(CH_3)HCO_2C_2H_5$ liefern

*) Diese Annalen **244**, 190.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20, 651.

***) Daselbst **18**, 3454.

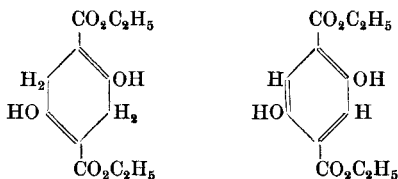
könnte, so halte ich es nicht für überflüssig, die sonstigen Gründe, welche man zu Gunsten der einen und der andern Ansicht vorbringen kann, noch einmal gegeneinander abzuwägen.“ Nachdem ich dann vergeblich versucht hatte, das Additionsproduct von Bernsteinsäureäther und Natriumalkoholat darzustellen, sank die Wagschale für mich zu Gunsten der älteren Ansicht von Natriumkohlenstoffverbindungen. Jetzt indessen, wo Claisen das Additionsproduct von Natriumalkoholat und Benzoësäureäther dargestellt und damit die Synthese des Benzoylessigäthers bewerkstelligt hat, liegt für mich gar kein Grund vor, nicht wieder zu dieser meiner ersten Ansicht zurückzukehren und mich den Anschauungen Claisen's anzuschließen. Das einzige, was man mir mit Recht vorwerfen kann, ist, dafs ich mit zu viel Wärme für die Ansicht eingetreten bin, Purdie's Beobachtung über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fumarsäureäther beweise die Existenz von metallhaltigen Aethern mit Natriumkohlenstoffbindung, da ich vollständig anerkenne, dafs Geuther Recht hat, wenn er sagt, diese Reaction wäre zu wenig studirt, um daraus bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Ich bemerke dabei aber, dafs ich meine Ansicht über diesen Punkt doch nur als eine discussionsfähige Hypothese aufgestellt habe, was aus folgenden Wendungen hervorgeht: „so scheint mir diese Erklärung einwurfsfrei“; „wenn eine solche Körperklasse überhaupt existirt“; „wenn diese Betrachtungen richtig sind.“

Dies ist aber auch das einzige Zugeständnifs, welches ich Geuther machen kann.

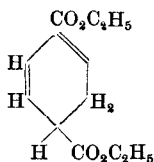
Auf die Bemerkungen von Geuther über meine Ansichten von der Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers habe ich keine Veranlassung näher einzugehen, benutze aber gern diese Gelegenheit, um meine jetzigen Anschauungen über die Natur dieses Körpers auseinanderzusetzen, weil durch die

vorstehende Untersuchung über die Dihydroterephthalsäuren neues Licht darauf geworfen wird.

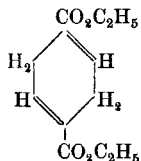
Giebt man dem Succinylobernsteinsäureäther und dem Dioxyterephthalsäureäther folgende Formeln :



so konnte man ohne die Kenntnifs der Eigenschaften der Dihydroterephthalsäure nicht einsehen, weshalb sich die Hydroxyle im Succinylobernsteinsäureäther so ganz anders verhalten, wie im Dioxyterephthalsäureäther. Ich suchte deshalb diese auffallende Differenz durch die Annahme zu erklären, dafs eine Tendenz zur Bildung des secundären Ringes im Succinylobernsteinsäureäther bestände, welche die Umformung des Hydroxylderivates in ein Ketosubstitutionsproduct des Hexamethylens begünstigte. Jetzt aber, wo nachgewiesen ist, dafs die Dihydroterephthalsäure von der Constitution :



doppelte Bindungen von derselben Natur, wie sie in offenen Ketten vorkommen, enthält, braucht man diese Hypothese nicht mehr. Die Dihydroterephthalsäure von der Formel :



ist zwar noch unbekannt, aber man wird gewifs nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dafs sie auch gewöhnliche doppelte

Bindungen enthält, woraus folgt, dafs das Dioxyderivat der Dihydroterephthalsäure — Succinylobernsteinsäureäther — zu der Klasse von Verbindungen gehört, in welchen ein Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff befindlich ist.

Damit fallen alle Schwierigkeiten weg, da man ja weifs, dafs derartige Körper sich bald als Keto- bald als Oxyverbindungen verhalten. Ob der Succinylobernsteinsäureäther sowie seine Ammoniakverbindung im freien Zustande die eine oder die andere Form besitzt, lasse ich noch jetzt eben so dahingestellt, wie ich es früher gethan habe.

Hantzsch und Herrmann*) nehmen eine solche Beweglichkeit auch beim Dioxyterephthalsäureäther an und zwar nur aus physikalischen Gründen, da keine einzige chemische Thatsache dafür spricht. Ich kann mich angesichts der grofsen Beständigkeit der Dioxyterephthalsäure dieser Ansicht nicht anschliessen, da ein Chinondihydrodicarbonsäureäther sich mit Ammoniak, Hydroxylamin u. s. w. verbinden müfste, was thatsächlich nicht der Fall ist.

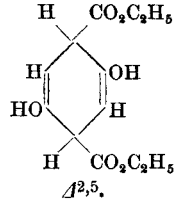
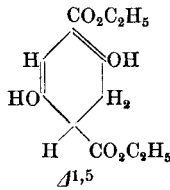
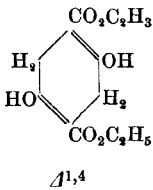
Ebenso wie das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Ammoniak und Phenylhydrazin durch den Vergleich mit der Dihydroterephthalsäure eine vollständig befriedigende Erklärung findet, so auch der Uebergang desselben in Dioxyterephthalsäureäther.

Der Succinylobernsteinsäureäther nimmt nach Herrmann**) bei der Behandlung mit Brom zunächst zwei Atome desselben auf und spaltet dann zwei Molecule Bromwasserstoff ab, also genau dasselbe Verhalten, wie ich es bei der Dihydroterephthalsäure beobachtet habe, nur dafs das Brom weniger fest an den Succinylobernsteinsäureäther gebunden ist. Genau läfst sich dieser Vorgang vorläufig nicht formuliren, weil die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2801.

) Dasselbst **19, 2229.

Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers in Bezug auf die Stellung der beiden doppelten Bindungen in der Hydroxylform desselben nicht feststeht. Denn wenn es auch, wie oben angenommen worden, am wahrscheinlichsten ist, daß die doppelten Bindungen die Stellungen $\Delta^{1,4}$ einnehmen, so ist doch auch $\Delta^{1,5}$ und $\Delta^{2,5}$ möglich :



Bei Zugrundelegung der ersten Formel kommt man durch Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zwischen je 2 benachbarten Kohlenstoffatomen zu der Kekulé'schen Benzolformel für die Dioxyterephthalsäure. Ich möchte aber diesem Umstande keine besondere Wichtigkeit in Folge der in der vorstehenden Abhandlung angestellten Betrachtungen beilegen und formulire daher vorläufig mit dem Vorbehalte, der sich aus dem Text ergibt, den Uebergang des Succinylobernsteinsäureäthers in Dioxyterephthalsäureäther folgendermaßen :

