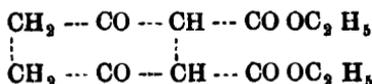


Mittheilungen.

27. F. Herrmann: Ueber das Einwirkungsprodukt der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im VIII. Jahrgang dieser Berichte (S. 1039) ist ein kurzer Auszug aus einer mit obigem Titel versehenen Arbeit erschienen, welche als Inaugural-Dissertation der philosophischen Fakultät der Universität Würzburg vorgelegt worden ist. In demselben Jahrgange (S. 1408) und im darauf folgenden (IX, S. 8) veröffentlicht Hr. Ira Remsen einige Resultate, welche er bei der Untersuchung des oben erwähnten Produktes erhalten hatte, wobei er zu gleicher Zeit die Priorität bezüglich der Erforschung dieses Körpers für sich in Anspruch nimmt. Auf die damals angeregte Prioritätsfrage hier einzugehen ist nicht erforderlich, da Hr. Ira Remsen freundlicher brieflicher Mittheilung zufolge auf die Weiterführung seiner Untersuchung verzichtet hat. Durchaus berechtigt im Hinblick auf den erwähnten kurzen Auszug war der Ausspruch des Hrn. Ira Remsen, dass meine Untersuchungen die Constitution des fraglichen Körpers noch nicht festgestellt hätten. Indessen waren die Zersetzungsprodukte des Körpers bereits in der Dissertation derartig beschrieben, dass ziemlich sichere Schlüsse auf die Constitution des Körpers gemacht werden konnten. In der Zwischenzeit wurden die Untersuchungen fortgesetzt und sind nunmehr bis zu einem Grade gediehen, der an der Constitution des Körpers als Succinylobernsteinsäureäthylester von der Formel:



wohl kaum einen Zweifel lässt. Da mir trotzdem diese Arbeit noch nicht den Grad der Abgeschlossenheit erreicht zu haben scheint, welcher für eine ausführliche Publication unbedingtes Erforderniss ist, so will ich mich im Folgenden auf die kurze Wiedergabe der erlangten positiven Resultate beschränken, was deshalb berechtigt und zweckdienlich erscheint, weil sich bei der Untersuchung Ergebnisse herausgestellt haben, welche den gehegten Erwartungen nicht entsprachen, die aber vielleicht gerade deshalb von grösserem Interesse sind.

Zunächst sei erwähnt, dass die in dem Auszuge meiner Dissertation ¹⁾ aufgestellte Constitution der Metallverbindungen des Esters, welche bei Einwirkung von Alkalihydraten auf denselben und durch

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1039.

Umsetzung dieser Einwirkungsprodukte mit Metallsalzen entstehen, nicht aufrecht erhalten werden kann. Da diese Frage nicht von wesentlichem Einfluss auf die Feststellung der Constitution des zu untersuchenden Körpers ist, so möge ihre Erörterung bis zur Gelegenheit einer ausführlicheren Publication verschoben bleiben.

Der allein sichere Weg zur Ermittelung der Constitution des so complicirt zusammengesetzten Körpers erschien mir von Anfang an die Untersuchung der freiwilligen Zersetzung zu sein, welche derselbe in alkalischer Lösung erleidet. Aber erst nach Entdeckung der Thatsache, dass die alkalische Lösung des Esters beim Stehen an der Luft Sauerstoff absorbiert, und nach Auffindung des Umstandes, dass von den entstehenden Zersetzungsprodukten sauren Charakters ein Theil aus seiner Lösung durch Essigsäure, der andere aus dem Filtrat durch stärkere Mineralsäuren ausgefällt werden kann, war es möglich eine klarere Einsicht in die verwickelten Vorgänge zu erhalten. Die zuerst erwähnte Thatsache veranlasst die Untersuchung der Zersetzung nach zwei Richtungen vorzunehmen, einerseits bei Abschluss von Luft, andererseits bei Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs.

Als Zersetzungsprodukte einfacherer Art des Succinylobernsteinsäureesters waren früher schon nachgewiesen worden: Alkohol und Kohlensäure. Bernsteinsäure unter den Spaltungsprodukten bei Einwirkung der Alkalihydrate auf die Substanz nachzuweisen gelang nicht, im Gegensatz zu der Angabe Fehling's.¹⁾

I. Zersetzungsprodukte des Succinylobernsteinsäureesters in alkalischer Lösung bei Abschluss der Luft.

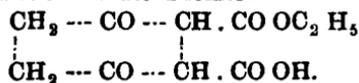
a. Erstes Zersetzungsprodukt.

Aus der bei Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur gehaltenen gelb gefärbten Lösung des Esters²⁾ wird nach Verlauf von etwa 2 Stunden der unverändert gebliebene Ester durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid ausgefällt und alsdann die Flüssigkeit schnell von dem Niederschlage in ein Gefäss abfiltrirt, welches eine im Verhältniss zur angewandten Alkalimenge überschüssige Quantität von Essigsäure enthält. Es scheidet sich ein deutlich krystallinisches, grünlich weiss gefärbtes Pulver aus, welches schwach sauer reagirt, in kaltem Alkohol und Aether schwierig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. Die neutralen Lösungen des Körpers werden durch Eisenchlorid tief und rein violett gefärbt. Er schmilzt bei 98° unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu einer nicht wieder erstarrenden,

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 49, 194.

²⁾ Von Wichtigkeit ist hierbei das Mengenverhältniss des angewandten Alkalihydrates und des Esters, worauf jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll. Zur Verhinderung des Luftzutrittes übergiesst man zweckmässig die Flüssigkeit mit einer Schicht von Benzol.

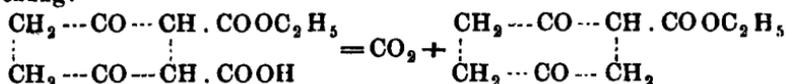
hellgelb gefärbten Flüssigkeit. Von siedendem Wasser wird er unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäureanhydrid leicht gelöst. Der Analyse zufolge ist die Substanz der Monoäthylester der Succinylobernsteinsäure von der Formel:



	I.	Gefunden. II.	III.	Berechnet.
C	52.3 pCt.;	52.3 pCt.;	52.2 pCt.	52.63 pCt.
H	5.5 -	5.8 -	5.4 -	5.26 -

Die Constitution des Körpers wurde weiter festgestellt durch Ermittlung der Menge des bei 100° entweichenden Kohlensäureanhydrids (18.4 und 18.5 pCt. vom Gewichte der angewandten Substanz; berechnet: 19.3 pCt.; Wasser wird bei dieser Zersetzung nicht abgegeben) und ferner durch den Umstand, dass beim Erwärmen der Substanz mit Alkalilauge Alkohol sich bildet.

Der durch Abspaltung von Kohlensäureanhydrid nach der Gleichung:



aus der beschriebenen Substanz entstehende Körper ist als der Aethyl-ester der Succinylopropionsäure anzusehen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	58.3 pCt.	58.70 pCt.
H	6.5 -	6.52 -

Der genannte Körper stellt eine ölige Flüssigkeit von intensiv bitterem Geschmack und nur schwachem Geruch dar. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem Wasser. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid rein violett gefärbt. Er ist nicht unverändert destillierbar.

Die diesem Ester zu Grunde liegende Säure hat bisher aus Mangel an Material nicht dargestellt werden können. Bezüglich der ziemlich bedeutenden Abweichungen der analytischen Ergebnisse von der berechneten Zusammensetzung der beiden erwähnten Verbindungen, sei bemerkt, dass die Reindarstellung derselben durch ihre Eigenschaften sehr erschwert ist.

b. Zweites Zersetzungsprodukt.

In der von dem Succinylobernsteinsäuremonoäthylester abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt verdünnte Schwefelsäure einen gelblichweissen, mikrokristallinischen Niederschlag. Derselbe reagirt sauer, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Die fast farblosen Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Von

siedendem Wasser wird die Substanz leicht unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid gelöst. Es sei gestattet die Vermuthung auszusprechen, dass das beschriebene Produkt, welches bisher nur in sehr kleiner Menge erhalten werden konnte, das zweite Verseifungsprodukt des Succinylobernsteinsäurediäthylesters, die Succinylobernsteinsäure selbst ist.

c. Drittes Zersetzungsprodukt.

In der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit ist nach der Abscheidung der vorher erwähnten Substanz noch ein weiteres Zersetzungsprodukt enthalten, welches offenbar aus der Grundsubstanz durch Abspaltung der so äusserst beweglichen Carboxylgruppen entstanden ist. Diesen Körper im reinen Zustande abzuscheiden ist bisher nicht gelungen. Doch haben einige Reactionen von nicht zu unterschätzender Bedeutung etwas Licht über die Constitution dieser Substanz verbreitet. Beim Abdampfen der sauren Lösung, in welcher sich der Körper befindet, erhält man einen dunkel gefärbten Rückstand, aus welchem Alkohol eine zähe, pechähnliche Masse auszieht. Unterwirft man die letztere der trockenen Destillation, so erhält man neben geringen Mengen eines phenolartig riechenden Destillates einen krystallinischen, farblosen Körper, welcher die Wände des Destillationsgefässes überzieht. Derselbe ist in Wasser leicht löslich und kann durch vorsichtige Sublimation in schönen, glänzenden Nadeln erhalten werden, welche den Schmelzpunkt 169° und alle für das Hydrochinon charakteristischen Reactionen zeigen.

Versuche, welche zum Zweck hatten, das letzte Zersetzungsprodukt des Succinylobernsteinsäurediäthylesters durch directe Oxydation in Chinon oder Hydrochinon überzuführen, hatten in Bezug auf die Ausbeute an den genannten Körpern nicht den gewünschten Erfolg, denn es gelang nur diese Substanzen in sehr kleinen, jedoch deutlich nachweisbaren Mengen zu erhalten. Die bei weitem grösste Menge des in Lösung befindlichen Zersetzungsproduktes unterlag bei allen diesen Operationen Veränderungen, welche in der Bildung von schmierigen, theerartigen Substanzen bestanden. Während sich der directen Ueberführung des letzten Zersetzungsproduktes in Hydrochinon und Chinon ungemaine Schwierigkeiten entgegensetzen, gelingt die Verwandlung der Substanz in Substitutionsprodukte des Chinons leicht.

Wird die durch längere Einwirkung von überschüssigem Alkalihydrat bei Luftabschluss erhaltene Lösung des Ausgangsproduktes mit Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Brom in grossem Ueberschusse versetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen goldglänzende Blättchen in grosser Menge aus. Diese Krystallisation ist ein Gemisch von verschiedenen Bromsubstitutionsprodukten des Chinons.

Eine durch Unkrystallisiren aus heissem Alkohol und nachherige Sublimation gereinigte Portion zeigte einen Bromgehalt von 68.1 pCt., wonach dieser Körper ein noch nicht völlig reines Tribromchinon (berechneter Bromgehalt = 69.56 pCt.) zu sein scheint. Durch Sublimation der in siedendem Alkohol schwerer löslichen Theile des Rohproduktes wurde ein Körper erhalten, welcher in allen Eigenschaften mit dem von Stenhouse und Hübner und Ohly beschriebenen Bromanil übereinstimmte. Insbesondere lieferte derselbe beim Behandeln mit Alkalihydraten die Bromanilsäure, welche aus Wasser in fast zinnoberrothe Schuppen krystallisirt und bei vorsichtigem Erhitzen in glänzenden, orangefarbenen Blättchen sublimirt.

II. Zersetzung des Succinylbernsteinsäurediäthylesters in alkalischer Lösung bei Zutritt der Luft.

In der alkalischen Lösung des Ausgangsproduktes verlaufen bei Zutritt der Luft die eben beschriebenen Zersetzungsprocesse gleichzeitig mit einer Reihe anderer, welche auf Sauerstoffabsorption beruhen. Die an der Luft befindliche alkalische Lösung färbt sich allmählig immer dunkler braun zur vollständigen Undurchsichtigkeit. Aus dieser schwarzbraunen Flüssigkeit scheiden Säuren amorphe, dunkelbraune, humusartige Produkte ab, welche nicht als geeignete Objecte für die Untersuchung erscheinen.

Unterbricht man jedoch die zersetzende Wirkung des Alkalihydrates noch ehe die Farbe der Lösung sehr dunkel geworden ist durch Ansäuerung, so gelingt es einen wohlcharakterisirten Körper zu erhalten. Durch die mit Alkalihydrat im mässigen Ueberschusse (mehr als 2 Mol. Alkalihydrat auf 1 Mol. des Esters) versetzte Lösung des Succinylsuccinsäurediäthylesters wird ein lebhafter Luftstrom geleitet. Nach Verlauf von 3 bis 4 Stunden hat die Lösung eine braune Farbe angenommen. Alsdann wird dieselbe mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch der unveränderte Ester und das erste Zersetzungsprodukt abgeschieden werden. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure einen je nach der Dauer der Einwirkung des Alkalihydrates verschiedenen, hellgelb bis tief gelb gefärbten, krystallinischen Körper. Dieser Niederschlag enthält neben dem oben erwähnten zweiten Zersetzungsprodukte eine aus siedendem Wasser umkrystallisirbare Säure. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser stellt diese Substanz hellbräunlichgelbe, blondem Haare ähnliche, lange, verworren gruppirte Nadeln dar. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser. Die Lösungen zeigen hellgelbe Farbe und schwache grünliche Fluorescenz. Die Substanz ist nicht schmelzbar und sublimirt auch bei vorsichtigem Erhitzen nur zu sehr kleinem Theile unter starker Verkohlung der Hauptmasse in Gestalt eines gelben, mehligem Afluges. Die Lösungen der Säure

werden durch Eisenchlorid tief und rein blau gefärbt. Schmilzt man die Säure mit gepulvertem Kalihydrat unter vorsichtigem Erhitzen zusammen, so wird die anfangs gelb gefärbte Schmelze plötzlich weiss. Säuert man die Schmelze mit Schwefelsäure an, so entweicht Kohlen-säureanhydrid. Aether zieht aus der angesäuerten Lösung eine farblose krystallinische Substanz aus, welche die charakteristischen Reactionen des Hydrochinons zeigt.

Die Elementaranalyse der Substanz lieferte folgende Ergebnisse:

	Berechnet für $C_6 H_6 O_6$.	Gefunden.	
		I.	II.
C	48.48	48.5	48.5
H	3.03	3.1	3.3.

Die fragliche Substanz kann nach dem Gesagten mit dem Namen Hydrochinondicarbonsäure bezeichnet werden und es kommt ihr die Formel $C_6 O_2 H_4 (CO OH)_2$ zu. Bezüglich der näheren Interpretation dieser Formel ist ferner anzunehmen, dass sechs Kohlenstoffe in ringförmiger Bindung stehen, dass ferner die beiden Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome gebunden sind, welche in diesem Ringe möglichst entfernt von einander stehen (Parastellung) und endlich, dass die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen angelagert sind.

Theoretische Betrachtungen auf diese noch so lückenhaften Untersuchungen zu gründen, ehe die sorgfältige Durcharbeitung des umfassenden Materials vorliegt, erscheint nicht angemessen. Zweck dieser Zeilen ist nur die von meiner Seite noch ausstehende Begründung der Constitution des Einwirkungsproduktes der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthylester zu liefern.

Dass die aufgestellte Constitutionsformel das Verhalten dieses interessanten Körpers erklärt, hoffe ich durch die vorhergehenden Zeilen dargethan zu haben. Der Name „Succinylobernsteinsäure-diäthylester“ erscheint dagegen nicht glücklich gewählt.

Durch diesen Namen wird zwar die richtige Vorstellung von der Atomverketzung des Moleküls der Verbindung angeregt, allein er entspricht nicht dem chemischen Verhalten des Körpers, welcher nicht als ein Derivat der Bernsteinsäure erscheint, sondern einer Körpergruppe angehört, in welcher ringförmige Bindung von Kohlenstoffatomen angenommen werden muss, als deren Prototyp die sechsfachen Additionsprodukte des Benzols gelten können.

Heidelberg, im December 1876.