

Auch das Hydroxylochinon ist in Wasser ziemlich schwierig löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in zarten, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 212° C. Durch Oxydationsmittel wird es sehr leicht in das Chinon übergeführt, doch gelang es hier nicht, das entsprechende Chinhydrone darzustellen. Aus gemischten Lösungen beider Componenten krystallisirten stets beide neben einander unverändert aus.

Die Analyse des Hydrochinons ergab die der Formel $C_6H_{10}O_2$ entsprechenden Zahlen.

	Theorie	Versuch
C	69.55	69.96
H	7.24	7.47.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Xylochinon analog dem gewöhnlichem Chinon in eine farblose Substanz verwandelt, welche offenbar das Monochlorhydroxylochinon ist.

Chinone von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ sind bereits bekannt. Es sind die von Rommier und Bonilhon ¹⁾ entdeckten und als Phloron und Metaphloron beschriebene Substanzen. Das Phloron ist später von Gorup-Besanez ²⁾ und v. Rad untersucht worden, ob diese Chemiker jedoch denselben Körper in Händen gehabt haben, ist der fehlenden Schmelzpunktangabe wegen, zweifelhaft. Nach Rommier und Bonilhon schmilzt das Phloron bei 61° , das Metaphloron, welches diese Forscher nur in geringer Menge in Händen gehabt zu haben scheinen, bei 125° C. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass das Metaphloron mit dem vorliegenden Xylochinon identisch ist.

Biebrich, a./Rh., März 1880.

129. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf Monobrombuttersäureäthylester.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon im Jahre 1872 hatte der Eine von uns in diesen Berichten Versuche veröffentlicht ³⁾, welche die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf ein Gemenge von Brombuttersäureester und Jodmethyl betrafen. Statt des erwarteten Aethylmethyllessigsäureesters wurde eine hochsiedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung eines Korksäureesters und daraus eine krystallisirbare Säure erhalten. Eine ge-

¹⁾ Compt. rend. 55, 214.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 2. Serie. IV, 560. Ann. Chem. Pharm. 151, 158.

³⁾ Diese Berichte VI, S. 28.

nauere Untersuchung dieser als Diäthylbernsteinsäure aufzufassenden Verbindung musste wegen mangelnden Materials damals unterbleiben. Die auffallenden Resultate, welche unterdessen der Eine von uns in Gemeinschaft mit Wittekind¹⁾ und Waldbaur²⁾ bei der Einwirkung von Silber auf Monobromisobuttersäureester beobachtet hatte, liessen es jedoch wünschenswerth erscheinen, diese Untersuchung wieder aufzunehmen und die bei der Silbereinwirkung auf das Monobromsubstitutionsprodukt der Normalbuttersäure entstehenden Produkte näher zu studiren.

In bekannter Art und Weise dargestellter und durch mehrmaliges Fractioniren gereinigter, zwischen 169 und 174° siedender Monobrombuttersäureester wurde mit fein vertheiltem, durch Reduktion von Chlorsilber mittelst Zink erhaltenem, metallischen Silber theils in zugeschmolzenen Röhren theils am aufsteigenden Kühler auf 150—160° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wurden die flüchtigeren Bestandtheile im Paraffinbad bei 140° abdestillirt, die höher siedenden Produkte dem Bromsilber durch Extrahiren mit Aether entzogen und nach dem Abdestilliren des Aethers einer vielfach wiederholten fractionirten Destillation unterzogen. Auf diese Weise gelang es unter den flüchtigeren, auf dem Paraffinbad übergehenden Produkten Bromäthyl, Aethylalkohol und eine beträchtliche Menge von Buttersäureäthylester, unter den mit Aether extrahirten höher siedenden Produkten eine zwischen 156—160° siedende, aus Monochlorbuttersäureester bestehende Fraktion, eine zwischen 230—250° siedende Hauptfraktion, nicht unbeträchtliche Mengen eines zwischen 250—290° siedenden Produkts, und zuletzt einen über 290° siedenden Rückstand zu isoliren.

Von den unterhalb 200° übergehenden Produkten ist namentlich das Auftreten erheblicher Mengen von Buttersäure- und Chlorbuttersäureester geeignet, einigermaassen zu überraschen. Was die Bildung des ersteren anbelangt, so ist dieselbe, wie wir noch ausführlicher bei Versuchen über die Einwirkung des Silbers auf Monobromessigsäureester nachweisen werden, eine ganz allgemeine Folge der Silbereinwirkung auf halogenirte Fettsäureester und die auch unter den günstigsten Verhältnissen schlechte Ausbeute an dem zu erwartenden Dicarbonsäureester ist wesentlich diesem Reduktionsvorgang zuzuschreiben. Ob daneben auch noch Crotonsäureester entsteht, was nach Analogie der bei dem Bromisobuttersäureester gemachten Erfahrungen eigentlich erwartet werden sollte, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Ein Verseifungsversuch der zwischen 120—126° übergehenden Fraktion mit verdünnter Natronlauge ergab ein Natriumsalz,

1) Diese Berichte VII, 319.

2) Ebendas. X, 2229. Inauguraldissertation, Tübingen 1878.

aus welchem durch mässig verdünnte Schwefelsäure eine ölförmige Säure abgeschieden werden konnte, welche nach dem Trocknen über entwässertem Glaubersalz und Phosphorsäureanhydrid bis auf wenige Tropfen zwischen $160-164^{\circ}$ siedete und somit aus fast reiner Buttersäure bestand. Auch bei der weitaus kleineren, zwischen $126-134^{\circ}$ siedenden Fraction konnte durch Verseifen Crotonsäure nicht erhalten werden.

Räthselhafter blieb für uns längere Zeit das Auftreten einer grösseren Menge von Monochlorbuttersäureäthylester. Wir glaubten anfänglich denselben auf einen Chlorgehalt des käuflichen Broms und dadurch verursachter Verunreinigung unseres Brombuttersäureesters mit Chlorbuttersäureester zurückführen zu müssen, bis uns auch hier wieder Versuche, die wir mit reinem Monobromessigsäureäthylester ausführten, bei welchem eine Verunreinigung durch ein Chlorprodukt absolut ausgeschlossen war, zu einer richtigen Erklärung brachten. Sie zeigten uns, dass die Ursache seines Auftretens in dem angewandten Silber liege, welches auf die gewöhnliche Weise durch Reduktion seines Chlorids mittelst Zink und Schwefelsäure dargestellt, stets eine erhebliche Menge von basischem, mit Wasser nicht auswaschbarem Zinkchlorid enthält, und dass dieses die Umwandlung der gebromten Verbindung in das entsprechende Chlorsubstitutionsprodukt veranlasse.

Das Hauptinteresse beanspruchte jedoch die zwischen $230-250^{\circ}$ siedende Hauptfraktion, weil in ihr die Anwesenheit eines oder mehrerer Korksäureester anzunehmen war. Sie wurde daher nochmals einer sorgfältig geleiteten, fraktionirten Destillation unterworfen, wobei ein zwischen $245-247^{\circ}$ siedendes Hauptprodukt erhalten werden konnte, das auch bei wiederholter Destillation eine bemerkenswerthe Verschiebung des Siedepunktes nicht mehr zeigte. Ganz constant denselben zu erhalten, war nicht möglich, da bei jeder Destillation eine geringe Zersetzung in freie Säure eintrat.

Das so erhaltene, reine Produkt bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem ätherischen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist nahezu das gleiche wie das des Wassers (1.0108 bei 0° ; 0.9916 bei 21° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Die Analyse stimmte sehr gut mit der Formel eines Korksäureäthylesters überein:

62.51 pCt. C und 9.91 pCt. H
 statt 62.60 - C - 9.56 - H.

Dasselbe ist jedoch kein einheitlicher Körper, sondern es besteht wie auch das bei der Silbereinwirkung auf Monobromisobuttersäureester erhaltene Produkt aus einem Gemenge isomerer Ester, welche sich schon durch ihre verschieden leichte Verseifbarkeit von einander unterscheiden. Durch alkoholisches Kali wird er nur theilweise verseift.

Die nach längerer Einwirkung des Alkalis und nach Entfernung des Alkohols und des unverändert gebliebenen Esters durch Schwefelsäure abgeschiedenen Produkte sind, abgesehen von einer flüchtigen Säure, welche mit den Wasserdämpfen übergiegt (s. folgende Mittheilung) braun gefärbte, theils in Wasser lösliche, theils unlösliche, nur schwierig krystallisirt zu erhaltende, syrupförmige Massen, weshalb später von einer Verseifung mit alkoholischem Kali gänzlich Abstand genommen wurde. Dagegen führten wir mehrere Verseifungsversuche mit wässrigen Alkalien von verschiedener Concentration aus. Mit einer möglichst concentrirten Natronlauge am aufsteigenden Kühler gekocht, löste er sich beinahe vollständig darin auf, schied sich jedoch beim Verdünnen mit Wasser grösstentheils unverändert wieder ab. Nach Entfernung des nicht verseiften Esters durch Destillation und Ausschütteln mit Aether wurde durch Zersetzung mit Schwefelsäure wieder jene ölförmige, mit Wasserdämpfen übergiebende Säure, sowie eine kleine Menge einer krystallisirbaren, im ungereinigten Zustande zwischen $110-115^{\circ}$ schmelzenden Säure erhalten. Das gleiche Resultat wurde auch bei längerem Erhitzen mit Natronlauge auf dem Wasserbad, sowie beim Erhitzen mit Kalilauge von 1.125 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhalten, nur schien im letzteren Falle eine etwas grössere Menge der zwischen $110-115^{\circ}$ schmelzenden Säure gebildet zu sein.

Da die Verseifung mit Alkalien eine so unvollständige war, so versuchten wir es durch Erhitzen mit starker Bromwasserstoffsäure, welche bei der Verseifung der aus Bromisobuttersäureester erhaltenen Produkte so gute Resultate gegeben hatte. Es wurde zu diesem Ende der Ester mit dem 4—5fachen Volumen einer Bromwasserstoffsäure von 1.65 spec. Gew. in starke Röhren eingeschmolzen und mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Temperatur bleibt zwar auch ein Theil des Esters unangegriffen, da aber bei höherer Temperatur die gebildeten Produkte braun gefärbt und durch abgeschiedene Kohle verunreinigt waren und hieraus auf eine weitergehende Zersetzung zu schliessen war, so wurde in der Folge trotz der in letzterem Falle vollständigeren Verseifung die minder vollständige, aber reinere Produkte liefernde im Wasserbade vorgezogen. Gegenüber dem aus der Bromisobuttersäure erhaltenen Estergemenge beobachteten wir in sofern einen Unterschied, als sich diesmal der Ester mit der Bromwasserstoffsäure nicht mischte. Es ist kaum anzunehmen, dass dieses verschiedene Verhalten auf den geringen Unterschied in der Concentration der in beiden Fällen angewandten Bromwasserstoffsäure (1.65 spec. Gew. statt 1.72) zurückzuführen ist, sondern viel wahrscheinlicher, dass es auf einer verschiedenen Löslichkeit der beiden Estergemenge in Bromwasserstoffsäure beruht.

Nach dem Erkalten schied sich ein Theil der Säure schon in der Röhre krystallinisch ab. Der Röhreninhalt wurde nun mit Sodalösung neutralisirt und zur Entfernung des unverändert gebliebenen Esters destillirt, hierauf die an Natrium gebundenen Säuren durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht und abermals destillirt. Man erhielt dadurch zunächst wieder eine mit den Wasserdämpfen übergehende, ölige, nicht krystallisationsfähige Säure und ein nicht flüchtiges, dem Destillationsrückstand durch Aether entziehbares, krystallisirtes Säuregemenge, dessen Trennung mittelst Umkrystallisirens aus heissem Wasser verhältnissmässig leicht gelingt. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt zuerst eine in kaltem Wasser schwerlösliche, zwischen $170-180^{\circ}$ schmelzende Säure heraus, während die eingedampfte Mutterlauge eine Säure vom Schmelzpunkt $110-125^{\circ}$ liefert. [Ueber das weitere Verhalten dieser Säuren werden wir in der folgenden Mittheilung noch eingehender berichten.] Hier wollen wir nur noch erwähnen, dass in dieser Weise nicht sowohl die zwischen $245-250^{\circ}$ siedende Hauptfraktion, sondern auch die darunter und darüber liegenden, von $230-290^{\circ}$ reichenden Fraktionen, jede für sich durch Bromwasserstoff verseift wurde. Das Resultat war in allen Fällen qualitativ dasselbe. Stets wurden nur jene drei genannten Säuren erhalten. Nur in Beziehung auf die Quantitäten konnten Unterschiede wahrgenommen werden. Es ergab sich, dass bei den zwischen $230-250^{\circ}$ siedenden Fraktionen die Menge der hoch und nieder schmelzenden Säure annähernd gleich viel betrug, dass dagegen bei den höheren Fraktionen die Menge der hoch schmelzenden Säure in dem Maasse zurücktrat, als der Siedepunkt der Fraktion stieg. Es erklärt sich diese Thatsache wohl am einfachsten dadurch, dass diese hochsiedenden Ester bei ihrer Destillation stets eine theilweise Zersetzung in freie Säure erfahren. Da nun die hochschmelzende Säure den am schwierigsten verseifbaren und daher bei der fractionirten Destillation wahrscheinlich auch am wenigsten leicht zersetzenden Ester giebt, so werden die höheren Fraktionen vorzugsweise die Zersetzungsprodukte des leichter verseifbaren Esters der niederschmelzenden Säure, d. h. diese Säure selbst oder die Aethersäure derselben enthalten und deshalb bei der Behandlung mit Bromwasserstoff vorzugsweise diese ergeben.

Eine besondere Erwähnung verdient noch die Verseifung des bei der fractionirten Destillation nach 290° bleibenden Rückstandes. Neben etwas unverändertem Ester, wenig flüchtiger Säure und schwarzen, theerartigen Substanzen, welche wahrscheinlich die Krystallisation der etwa noch gebildeten, festen Säuren verhinderten, konnte aus dem Aetherauszug eine in Wasser leicht lösliche Verbindung erhalten werden, welche nach dem Verdunsten des Wassers als gelblicher Honig zurückblieb, der auch nach monatelangem Stehen keine Neigung

zur Krystallisation verrieth. Die Analyse der freien Säure, sowie namentlich die dreier fraktionirt gefällter und durch Krystallisation gereinigter Silbersalze führte zur Formel einer Oxykorksäure.

Gefunden wurden 53.11 pCt. C¹⁾) und 7.52 pCt. H.

C₈H₁₄O₅ verlangt: 50.53 - - - 7.37 - - .

Die Silbersalze, welche aus concentrirter, mit Ammoniak neutralisirter Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weisse, amorphe Niederschläge ausfallen, lösen sich verhältnissmässig leicht in überschüssigem Wasser auf und können dann krystallisirt erhalten werden.

Die 1. Fällung ergab 53.33 pCt. Ag.

- 2. - - 53.53 - -

- 3. - - 53.56 - -

C₈H₁₂O₅ · Ag₂ verlangt: 53.46 - - .

Durch längeres Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf 160° wird sie reducirt. Uuter den hierbei entstehenden Produkten konnte nur die niederschmelzende Säure C₈H₁₄O₄ nachgewiesen werden, als deren Hydroxylderivat daher diese Oxysäure aufzufassen sein wird.

Dieselbe darf übrigens nicht als ein ursprüngliches Produkt der Silbereinwirkung auf den Brombuttersäureester angesehen werden, sondern sie verdankt ihr Auftreten einem Bromgehalt der zur Verseifung dienenden Bromwasserstoffsäure. Da es uns bei der Verseifung des erwähnten Rückstandes weniger darauf ankam, die hierbei entstehenden Verbindungen genauer kennen zu lernen, als vielmehr die in demselben etwa noch enthaltenen Säuren vollends zu gewinnen, so hatten wir uns zur Verseifung desselben einer stärkeren, aber auch unreineren und namentlich etwas freies Brom haltenden Säure bedient. Es wird sich daher zunächst ein Bromsubstitutionsprodukt, C₈H₁₃BrO₄, gebildet haben, das bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkalien in ein Hydroxylderivat überging.

Abgesehen von den durch sekundäre Reaktionen entstandenen Verbindungen verläuft somit die Einwirkung des Silbers auf den Monobrombuttersäureäthylester in ganz analoger Weise wie auf das Monobromsubstitutionsprodukt des Isobuttersäureäthylesters. Die grosse Zahl der gebildeten Produkte, die geringe Ausbeute an dem erwarteten Diäthylbernsteinsäureester, das Auftreten mehrerer Isomeren desselben, lassen erkennen, dass die Reaktion zwischen Silber und einem ge-

¹⁾ Der zu grosse Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin, dass dieselbe entweder schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade in ein Anhydrid übergeht, oder noch eine erhebliche Menge der Säuren C₈H₁₄O₄ einschliesst, von welchen sie nicht weiter getrennt werden konnte. Zur Analyse wurde eine Säure verwendet, welche nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade noch so lange im Exsiccator gestanden hatte, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

bromten Fettsäureester keine sehr glatte ist, und dass dieselbe namentlich auch noch in einer andern Richtung erfolgt, als in der blossen Herausnahme der Halogenatome. Um über diese Verhältnisse noch näheren Aufschluss zu erhalten, haben wir die Einwirkung des Silbers auf den Monobromessigsäureäthylester als den einfachsten Repräsentanten einer gebromten Fettsäure näher studirt und werden, da diese Versuche gleichfalls zum Abschluss gebracht sind, in Bälde darüber berichten.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1880.

130. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die aus Brombutter-säure entstehenden Säuren $C_8H_{14}O_4$.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In vorstehender Mittheilung haben wir über die bei der Silber-einwirkung auf Brombuttersäureäthylester entstehenden Produkte näher berichtet, und es bleibt uns noch übrig, die hierbei gebildeten mit der Korksäure isomeren Säuren etwas eingehender zu charakterisiren. Wie erwähnt, sind es hauptsächlich drei Säuren, deren Isolirung und Reindarstellung uns gelungen ist: 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige ölförmige Säure. 2) eine hochschmelzende, schwer lösliche, krystallisirbare Säure. 3) Eine niederer schmelzende, leichter lösliche, gleichfalls krystallisirbare Säure.

Die Gewinnung der flüchtigen Säure bietet keine Schwierigkeit. Sie lässt sich durch einfache Destillation mit den Wasserdämpfen, Ausschütteln des Destillats mit Aether und Verdunsten des letzteren, erreichen. Man erhält so ein wasserhelles, verhältnissmässig dünnflüssiges Oel, welches in Alkohol und Aether leicht, aber auch in Wasser ziemlich löslich ist, und beinahe dasselbe spec. Gew. wie dieses besitzt, was daraus gefolgert werden kann, dass sich die ungelöst gebliebenen Oeltropfen längere Zeit in jeder Lage innerhalb der Flüssigkeit im Gleichgewicht erhalten. Zur Bestimmung des Siedepunktes, sowie zu einer Analyse der freien Säure reichte die vorhandene kleine Menge nicht hin; wir mussten uns mit der Analyse zweier fraktionirt gefällter Silbersalze begnügen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure wird durch Silbernitrat das Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Erhitzen liefert dasselbe unter Verbreitung eines schmalzartigen Geruchs ein öliges Sublimat, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt.

Die I. Fällung hinterliess 55.75 pCt. Ag; die II. Fällung 55.74 pCt. Ag. Eine mit der I. Fällung ausgeführte Elementaranalyse ergab: 24.89 pCt. C. und 2.82 pCt. H.