

$\text{AuCl}_3$  gefällt. Es entstand ein krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in hübschen gelben Prismen krystallisirte. Die Goldbestimmung desselben ergab 45.6 pCt. Gold, während Pyridingoldchlorid 46.9 pCt. und Aethylpyridingoldchlorid 44.0 pCt. verlangt. Die Mutterlauge dieses Salzes wurde durch Schwefelwasserstoff von Gold befreit und in ein Platindoppelsalz verwandelt, welches erst aus der sehr concentrirten Lösung auskrystallisirte. Dasselbe hinterliess 31.6 pCt. Platin, während Pyridinplatin 34.5 pCt. Platin und Aethylpyridinplatin 31.2 pCt. Platin verlangt.

Ferner wurde die Fraktion 160—170°, nachdem sie noch mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt worden war (zur Entfernung von etwa beigemengtem Pyridin) in Platindoppelsalz verwandelt, welches erst bei längerem Stehen der sehr concentrirten Lösung auskrystallisirte. Dieses gab 31.3 pCt., während die Formel  $(\text{C}_7\text{H}_9\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$  31.2 pCt. Platin fordert.

Wenn auch diese Zahlen ziemlich genau auf die Formel eines Lutidinsalzes stimmen, so bin ich doch nicht der Ansicht, dass ich eine reine Base in Händen hatte. Immerhin aber scheint mir durch diese vorläufigen, mit kleinen Mengen von Material ausgeführten Versuche hinreichend erwiesen, dass es möglich sein wird, mittelst dieser Reaction von dem Pyridin zu kohlenstoffreicheren Basen zu gelangen, welche ich in Anbetracht ihrer Eigenschaften als wahre Homologe des Pyridins anzusehen geneigt bin.

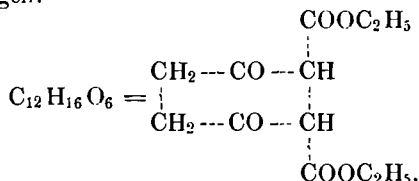
Ich will hier noch ausdrücklich hinzufügen, dass ich mir das weitere Studium dieser Reaction vorbehalte und dass ich augenblicklich Einrichtungen treffe, um dieselbe in grösserem Maassstab auszuführen. Auch erwähne ich, dass bereits Versuche im Gange sind, sauerstoffhaltige Radikale wie  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})$  etc. in ähnlicher Weise in das Pyridin einzuführen.

## 272. F. Herrmann: Ueber die Constitution des Succinylbernsteinsäureesters.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

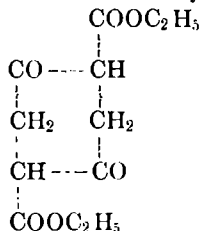
Dem Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester hatte ich den Namen »Succinylbernsteinsäurediäthylester« beigelegt und diesen Körper als den Ester der zweibasischen Bernsteinsäure betrachtet, in welcher zwei Wasserstoffatome durch das Radical der Bernsteinsäure selbst vertreten sind.

Dieser Anschauung wurde durch die folgende Constitutionsformel<sup>1)</sup> Rechnung getragen:



A. a. O. heisst es unmittelbar anschliessend weiter: »Durch den gewählten Namen wird zwar die Vorstellung über die Vertheilung der Atome im Molekül in der Weise angedeutet, wie sie sich durch die Untersuchung ergeben hat, allein das chemische Verhalten entspricht dem Namen nicht. Durch eine einfache Reaction lässt sich der Körper in Bernsteinsäure nicht zurückverwandeln, er besitzt vielmehr einen den Benzolderivaten sich nähernden Charakter, der durch die geschlossene Kette von sechs Kohlenstoffatomen bedingt ist.«

Es ist in der That höchst auffallend, dass bei der leicht vor sich gehenden Entstehung des Körpers die Rückbildung von Bernsteinsäure bei der Verseifung desselben durch Aufnahme von Wasser nicht stattfindet, wie es doch bei der angenommenen Constitution nach Analogie ähnlicher Verbindungen zu erwarten wäre. In einem kürzlich erschienenen Aufsatz<sup>2)</sup> hat C. Duisberg die Identität seines aus Monobromacetessigester erhaltenen »Oxytetrolsäureesters« mit dem Succinylbernsteinsäureester nachgewiesen. Bei dieser Gelegenheit werden Betrachtungen über die verschiedenen Möglichkeiten der Bildungsweise des Körpers angestellt und Duisberg nimmt unter der Bezeichnung III. die folgende Constitutionsformel für den Succinylbernsteinsäureester an<sup>3)</sup>:



welche meiner Meinung nach dem chemischen Charakter des Körpers besser entspricht, als die bisher von mir angenommene. In analoger Weise, wie Duisberg dies für die Bildung seines Oxytetrolsäureesters aus Monobromacetessigester ausführt, kann man sich den Zusammentritt zweier Moleküle Bernsteinsäureester zu der oben formulirten Verbindung zur Vorstellung bringen. Diese Formel unterscheidet sich von der bisher von mir angenommenen sehr wesentlich dadurch, dass

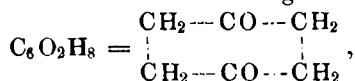
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 133.

<sup>3)</sup> A. a. O. S. 137.

der so constituirte Körper als ein einfaches Derivat der Bernstein-säure nicht mehr erscheint, während seinem übrigen Verhalten vollauf Rechnung getragen wird, insbesondere auch dem Umstande, dass von der Chinonhydrodicarbonsäure, welche den Derivaten, die einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen im Kerne zeigen, angehört, trotz ihrer Beständigkeit ein Anhydrid nicht erhalten werden konnte. Ein positiver Beweis für die Richtigkeit der von Duisberg aufgestellten Formel wird zu erbringen sein durch das Studium der Produkte, welche bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Succinylobernsteinsäureester in alkalischer Lösung entstehen. Es wird diese Untersuchung, an deren Fortführung ich behindert bin, demnächst von befreundeter Seite von Neuem in Angriff genommen werden.

Es ist selbstverständlich, dass der Name »Succinylobernsteinsäure-ester« bei Annahme der Formel von Duisberg nicht mehr zu Recht besteht. Die rationelle Benennung des Körpers, wobei weitschweifige und übelklingende Ausdrücke kaum zu vermeiden sind, begegnet verschiedenen Schwierigkeiten, da leider die Nomenklatur der Carbon- und Sulfosäuren nicht mit Consequenz durchgeführt ist, indem die Gruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{SO}_3\text{H}$  bald als Addendum bald als Substituens zu verstehen ist. Die Beziehungen, welche der Körper zum Chinon zeigt, werden in erster Linie bei seiner Benennung maassgebend sein. Er erscheint als ein Derivat der Verbindung



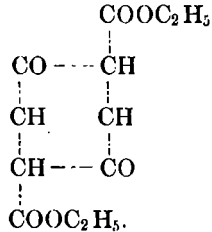
welche ich mit dem Namen Chinontetrahydrür bezeichnet habe, wenn man sich in derselben zwei Wasserstoffatome (und zwar solche, die in dem geschlossenen Ring von sechs Kohlenstoffatomen in der Parastellung zu einander befindlich sind) durch zwei Gruppen,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ersetzt denkt. Der auf diese Beziehung Rücksicht nehmende Name für die in Frage stehende Verbindung würde sein Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthylester. Durch unvollkommene Verseifung entsteht aus diesem Körper zunächst der Monäthylester der Chinontetrahydrürdicarbonsäure und aus letzterem durch Abspaltung von Kohlensäure der Chinontetrahydrürmonocarbonsäureäthylester, welcher früher mit dem Namen »Succinylopropionsäureester« belegt worden ist.

Aus dem Chinontetrahydrürdicarbonsäurediäthylester entsteht durch Herausnahme von zwei Wasserstoffatomen der früher als Chinonhydrodicarbonsäurediäthylester<sup>1)</sup> bezeichnete Körper. Bezüglich der durch Oxydationsmittel herausgenommenen Wasserstoffatome ist man zunächst berechtigt, dieselben in analoger Stellung im Molekül befindlich an-

<sup>1)</sup> In dem erwähnten Aufsätze von Duisberg findet sich mit Consequenz der Name Chinhydrondicarbonsäure(ester) gebraucht, wohl aus Veranlassung eines Schreibfehlers.

zunehmen. Da der resultirende Körper noch die dem ursprünglichen Ester zukommende Eigenschaft besitzt, dass in ihm zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, welche durch Metallatome ersetzt werden können, so erscheint die Annahme plausibel, dass nicht solche Wasserstoffatome austreten, denen durch die Nachbarschaft von negativen Gruppen die eben erwähnte Eigenschaft (ähnlich wie im Acetessigester und Malonsäureester) verliehen wird.

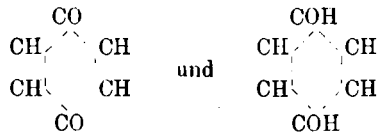
Die Constitution des entstehenden Körpers würde also am durchsichtigsten durch die folgende Formel ausgedrückt:



Der Name für diese Verbindung müsste schärfer präcisirt werden als bisher. Dieselbe erscheint als Derivat des hypothetischen Körpers  $\text{CH} \text{ --- } \text{CO} \text{ --- } \text{CH}_2$ ,

welcher Chinondihydrür zu benennen und vom  $\text{CH}_2 \text{ --- } \text{CO} \text{ --- } \text{CH}$  Hydrochinon, in welchem Hydroxylgruppen angenommen werden müssen, wohl zu unterscheiden ist.<sup>1)</sup> Der rationelle Name würde also sein: Diäthylester der Chinondihydrürdicarbonsäure.

Weiterhin ergeben sich ungezwungen die Constitutionsformeln für das Chinon und das Hydrochinon als die folgenden<sup>2)</sup>:



Alle hier besprochenen Verbindungen besitzen einen Kern von 6 Kohlenstoffatomen, der bei den einfachen bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktionen, welche den Uebergang der einen Körperklasse zur andern vermitteln, intakt bleibt. Die Summe der

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. Chem. Pharm., 211, 330.

<sup>2)</sup> In den zuletzt erwähnten Formeln einzelne Kohlenstoffatome durch Striche mit einander zu verbinden, erachte ich als *signum observationis* für den Umstand, dass die betreffenden Atome mit weniger Elementaratomen oder Gruppen von solchen in Bindung stehen, als sie im Maximo zu binden vermögen, für überflüssig. Unberechtigt und verwerflich erscheint jedoch eine solche Beziehungsweise deshalb, weil dadurch die Vorstellung erweckt wird, als ob zwischen so bezeichneten Atomen irgend welche durch thatsächliche Beobachtung nachgewiesene Beziehung bestände. Durch die folgenden Schemata würden im Sinne der modernen Theorie, die auf dem Dogma von der

Werthigkeiten der Atome oder Atomgruppen, welche an diesen Kern von 6 Kohlenstoffatomen angelagert sind, beträgt bei den Derivaten des Chinontetrahydrürs 12, bei denen des Chinondihydrürs 10, bei denen des Chinons 8, und endlich bei denen des Hydrochinons 6. Den Körpern der beiden ersten Klassen kommt die Eigenschaft der Fluorescenz in Lösung sowohl als in Krystallen zu, sobald an dem Kern von 6 Kohlenstoffatomen Carboxylgruppen angelagert sind. Die Widerstandsfähigkeit des Kernes von 6 Kohlenstoffatomen, gewissen Reaktionen gegenüber, scheint mit dessen abnehmender Werthigkeit zu wachsen.

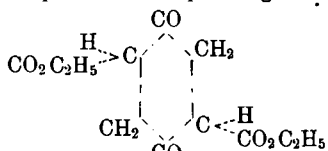
Griesheim a/Main, Mai 1883.

### 273. E. Lippmann und F. Fleissner: Zur Kenntniss der Azyline.

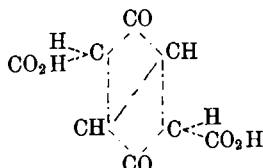
[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium im Conviktsgebäude in Wien.]  
(Eingegangen am 4. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom 21. Mai vom Verfasser.)

Wir theilen hiermit die Resultate der fortgesetzten Untersuchungen über die von uns vor einiger Zeit dargestellten Azyline, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Amine, mit. Das merkwürdige Verhalten dieser Farbstoffe, das sich theilweise von jenem der Azoverbindungen unterscheidet, hat uns veranlasst, für die Körper-

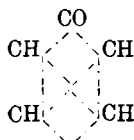
constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms fusst, die Constitutionsformeln der besprochenen Körper ausgedrückt:



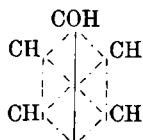
Chinontetrahydrürdicarbonsäureester



Chinondihydrürdicarbonsäure



Chinon



Hydrochinon

Die oben ausgesprochene Meinung verbietet mir der wohl leicht sich geltend machenden Ansicht beizupflichten, als ob durch die vorstehenden Formeln eine Stütze oder gar ein Beweis für die Constitution des Benzols erbracht ist in dem Sinne, dass in demselben jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen gleichzeitig in Bindung stehe.