

acetondicarbonsäureester und Anilin. Mit Wasser gefällt und aus heissem Benzol umkrystallisirt wird er sofort rein erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}O_5N$
C	66.18	66.47 pCt.
H	6.52	6.12 »

Der Ester schmilzt zwischen $170 - 171^{\circ}$, ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, sowie in concentrirten Säuren.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, der bei ca. 120° schmilzt. Die Analyse ergab die zur Formel $(C_{19}H_{21}O_5NHCl)_2PtCl_4$ berechnete Menge Platin:

	Gefunden	Berechnet
Pt	17.52	17.74 pCt.

Ueber die Verseifung der oben beschriebenen Ester, sowie über die Eigenschaften der daraus gewinnbaren Säuren und Basen werden wir demnächst berichten.

4. A. Hantzsch und K. Loewy: Ueber neue Chinonderivate aus Succinylobernsteinäther.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Ueberblick über das Gebiet der sonst so gut studirten Chinone bemerken wir zur Zeit noch eine Lücke: es sind nämlich Carbonsäuren des Benzochinons und seiner Homologen bisher noch nicht bekannt, oder wenigstens noch nicht mit Sicherheit als solche erkannt worden. Durch die neuesten schönen Untersuchungen von Nietzki und Benckiser¹⁾, welche die Natur des Kohlenoxydkaliums und der aus ihm erhaltenen Säuren mit einem Schlage aufklären, gewinnt die schon vor langer Zeit von Wurtz ausgesprochene Vermuthung, dass die zu diesen Körpern zu zählende Krokonsäure nichts anderes als Chinontetracarbonsäure sei, immer mehr an Wahrscheinlichkeit, — eine Vermuthung, deren experimentelle Bestätigung von

¹⁾ Diese Berichte XVIII. 499 u. 1833.

anderer Seite¹⁾ in Angriff genommen wird. Jedenfalls verdienen die Chinoncarbonsäuren und ihre Abkömmlinge auch wegen dieser Beziehungen einiges Interesse. Der Succinylobernsteinäther, dessen nahe Verwandtschaft zu den Chinonen schon durch Herrmann's Untersuchungen²⁾ nachgewiesen worden ist, konnte als Chinontetrahydrodicarbonsäureäther möglicherweise durch zweckmässige Oxydation die zugehörige Chinondicarbonsäure selbst liefern. Die Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureäthers unter dem Einflusse verschiedener Oxydationsmittel sind ebenfalls bereits von Herrmann untersucht worden, es resultirte hierbei indess als glattes Oxydationsproduct nur das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Derivat, als Chinonhydrodicarbonsäureäther bezeichnet, und aus diesem directe Substitutionsproducte des Chinons nur unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppen. — In der Erwartung, dass vielleicht die salpetrige Säure, welche den dem Succinylobernsteinäther so ähnlichen Hydropyridin-carbonsäureäther glatt oxydirt, auch hier ähnlich wirken werde, untersuchte sodann Ebert³⁾ diese Reaction; er erhielt indess ein Nitroso-derivat, durch dessen Zersetzung zwar die Natur des Aethers als die eines Paraderivates unumstösslich bewiesen, nicht aber die gewünschte Chinondicarbonsäure erhalten wurde. Es blieb nun nur noch die Möglichkeit, dass der viel beständigere Chinonhydrodicarbonsäureäther auf analoge Weise die betreffende Säure liefern könne, und haben wir deshalb die Einwirkung salpetriger Säure auf Chinonhydrodicarbonsäureäther untersucht. Aber auch hier verläuft die Reaction nur theilweise in dem gewünschten Sinne: es wird nämlich zuerst wohl jedesfalls Chinondicarbonsäureäther gebildet, dieser aber sogleich weiter oxydirt, und es resultirt als einziges fassbares stickstoffreies Reactionsproduct

Dioxychinondicarbonsäureäther, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$.

Um einigermaassen gute Ausbeute zu erhalten, ist es unerlässlich, in absolut ätherischer Lösung zu arbeiten, das Stickstofftrioxyd ebenfalls wasserfrei und möglichst frei von Salpetersäure anzuwenden, sowie den Ueberschuss desselben nach vollendeter Reaction soweit thunlich zu entfernen. Am besten verfährt man folgendermaassen:

Feinpulverisirter Chinonhydrodicarbonsäureäther wird mit der etwa 30 fachen Menge absoluten Aethers übergossen und möglichst vollständig in Lösung gebracht, worauf in die Flüssigkeit salpetrige Säure eingeleitet wird, die indess nur aus Arsentrioxyd und concentrirter Salpeter-

¹⁾ Nef, diese Berichte XVIII, 2222.

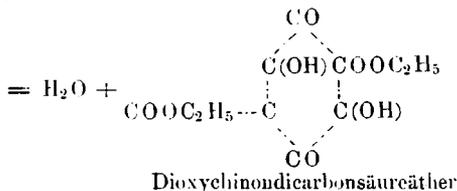
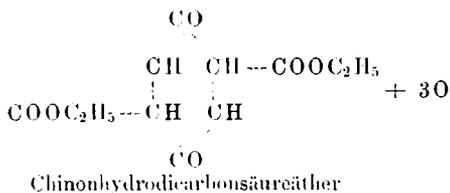
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 306 ff.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

säure zu entwickeln und durch Ueberleiten über festes Kaliumnitrit und Phosphorpentoxyd zu reinigen ist. Hierbei geht allmählich der noch ungelöste Theil des Hydroäthers in Lösung, während sich diese erst dunkelgelb, dann grünlich, endlich dunkelgrün färbt. Das Ende der Reaction kann sehr scharf daran erkannt werden, dass eine herausgenommene Probe, nach Abdunsten des Aethers, sich durch Natronlauge nicht mehr violett färben darf, eine Eigenschaft, die indess nicht etwa dem Chinondicarbonsäureäther, sondern einem später zu behandelnden stickstoffhaltigen Zwischenproducte zukommt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, bis der grösste Theil des Stickstofftrioxyds ausgetrieben ist, und die Lösung unter öfterem Erneuern der Schwefelsäure im Exsiccator, zuletzt im Vacuum verdunsten lassen. So erhält man nach einigen Tagen einen gelben, krystallinischen Körper, der, wenn man nur nicht wartet, bis sich aller Aether verflüchtigt hat, nach dem Abfiltriren sofort rein ist, da er beim Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Die Analyse führt zum einfachsten Atomverhältniss, $C_3H_3O_2$, welches dem Dioxychinondicarbonsäureäther zukommt:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.7	50.1	50.5 pCt.
H	4.2	4.6	4.3 »

Zufolge seiner Entstehung, die zugleich auch auf die Constitutionsformel des Körpers führt:



ist er höchst wahrscheinlich ein Derivat des *p*-Dioxychinons. Er krystallisirt in gelben Prismen, die bei 151° schmelzen, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, am leichtesten in Chloroform, woraus man ihn auch am bequemsten umkrystallisirt. Sämmtliche Lösungen sind intensiv gelbroth gefärbt, fluoresciren aber im Unterschiede von denen des Hydro-

äthers nicht. Aus kalter, wässriger Lösung erhält man ihn beim Verdunsten unverändert, also ohne dass Verseifung eingetreten wäre, zurück; er schmilzt alsdann wieder bei 150—151°; beim Eindampfen auf dem Wasserbade zersetzt er sich aber in braune, humusartige Producte.

Man erhält unter Einhaltung obiger Vorsichtsmaassregeln gerade ein Drittel des angewandten Chinonhydroäthers an reinem Dioxychinondicarbonsäureäther. Die Mutterlaugen enthalten noch eine kleine Menge desselben, deren Gewinnung indess nicht lohnt. Die Rückstände sind schmierig und zersetzen sich allmählich unter Bildung von Kohlendioxyd, Essig- und Oxalsäure.

Die wässrige Lösung des Dioxychinondicarbonsäureäthers reagirt deutlich sauer und giebt schon an sich, wie auch nach dem Neutralisiren mit Ammoniak, mit fast allen Metallsalzen charakteristisch gefärbte, amorphe und sehr schwer oder gar nicht lösliche Niederschläge. Fast alle sind gelb gefärbt, nur das Kupfersalz hat einen Stich ins Grüne, Mangan- und Quecksilberoxydulsalz sind fleisch- resp. hellroth.

Alle diese Salze entsprechen der Formel $C_6O_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$, sind also solche des Esters. Näher untersucht wurden die folgenden:

Das Natriumsalz, charakteristisch durch die nahezu vollständige Unlöslichkeit in Natronlauge, erhält man einfach durch Zusatz überschüssiger Natronlauge zur wässrigen Lösung des Esters oder durch Uebergiessen des festen Esters mit der Lauge als schön gelbes, schweres Pulver, welches lufttrocken der Formel $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$ entspricht und bei 110° wasserfrei wird.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O 9.9	9.5 pCt.
Na 12.6	12.6 »

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2$	Gefunden
C 44.2	44.6 pCt.
H 3.0	3.7 »
Na 14.0	14.1 »

Uebergiesst man den festen Ester mit Natriumäthylat, so bindet dasselbe Salz ein Molekül Alkohol, das bei 110° ausgetrieben wird:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Na_2 + C_2H_6O$	Gefunden
C ₂ H ₆ O 12.6	12.9 pCt.
Na 12.6	12.7 »

Infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkalien eignet sich das Natronsalz zur Gewinnung des Esters aus unreinen Lösungen.

Das Magnesiumsalz, ein schön orangefarbenes Pulver, entspricht der Formel: $C_{12}H_{10}O_8Mg + \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Mg + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H ₂ O	2.9	2.8 pCt.
Mg	7.1	7.1 „

Das Mangansalz, frisch gefällt fleischroth, beim Trocknen sich bräunend, hat ganz analoge Zusammensetzung:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Mn + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H ₂ O	2.6	2.8 pCt.
Mn	16.3	16.5 „

Das Silbersalz, $C_{12}H_{10}O_8Ag_2$, bindet ebenfalls $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, giebt jedoch nur bei Fällung aus neutraler Lösung des Esters auf diese Formel stimmende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{10}O_8Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H ₂ O	3.5	3.4 pCt.
Ag	43.4	43.3 „

Die wässrige Lösung des freien Esters fällt aus Silbernitratlösung anscheinend zwar dasselbe amorphe, lichtockerfarbige und lichtbeständige Salz, der geringere Silbergehalt deutet indess darauf hin, dass es durch saures Salz verunreinigt ist.

In geringer Menge wird der Dioxychinondicarbonsäureäther übrigens auch direct aus Succinylobersteinäther und salpetriger Säure gebildet. Bereits Ebert beschrieb flüchtig »eine in gelben Nadeln krystallisirende Säure als Nebenproduct, welche ihren Reactionen nach leicht mit Oxalsäure verwechselt werden kann«¹⁾. Nach der vorliegenden Untersuchung ist sie zweifellos mit dem Dioxychinondicarbonsäureäther identisch.

Bei Versuchen zur Gewinnung der freien Säure stösst man auf Schwierigkeiten. Dass sich der Ester in kaltem Wasser unzersetzt löst, von kochendem leicht zerstört wird, wurde bereits oben bemerkt. Auch überschüssige Alkalien wirken in der Kälte nur salzbildend, nicht verseifend, wogegen in der Hitze die gleichzeitige Abspaltung von Kohlendioxyd bisher nicht zu vermeiden war. Ueber hierauf bezügliche Versuche, sowie über andere Umwandlungsproducte des Esters wird in einer zweiten Mittheilung berichtet werden.

Zürich, den 9. Januar 1886.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 59.