

98. Adolf Baeyer: Ueber den Succinylobernsteinsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 25. Februar.)

In der Mittheilung über Phloroglucin¹⁾ habe ich gezeigt, dass das symmetrische Trioxylbenzol durch Umlagerung in eine ketonartige Substanz, das Triketohexahydrobenzol, übergehen kann. Die folgende vorläufige Mittheilung wird den Nachweis bringen, dass dieser Fall nicht vereinzelt dasteht, indem sich auch ein Dioxyderivat des Benzols, der *p*-Dioxyterephthalsäureäther, durch eine von Wasserstoffaufnahme begleitete Umlagerung in ein Diketoderivat des Hexahydrobenzols, den Succinylobernsteinsäureäther, zu verwandeln vermag.

Paradioxyterephthalsäureäther.

Der Chinondihydrodicarbonsäureäther, welchen Herrmann durch Behandlung von Succinylobernsteinsäureäther mit Brom erhalten hat, ist nichts anderes als Paradioxyterephthalsäureäther. Geuther²⁾ hat denselben schon als *p*-Dioxyptalsäureäther angesprochen, weil Wedel daraus mittelst Chloracetyl ein Diacetylderivat dargestellt hat, eine Ansicht, welche unter Berücksichtigung von Ebert's Untersuchungen³⁾ zu dem obigen Resultate führt.

Wenn die folgende Untersuchung auch die Richtigkeit der modificirten Geuther'schen Ansicht bestätigt, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass der von Geuther geführte Beweis der Strenge entbehrt. Chloracetyl verwandelt nach Wedel nicht nur den Chinondihydrodicarbonsäureäther, sondern auch den Succinylobernsteinsäureäther in ein Diacetylderivat, ersteren bei 40—60°, letzteren bei 115 bis 120°. Dieser nicht sehr bedeutende Unterschied fällt aber ganz fort, wenn man Chloracetyl auf die Natriumverbindungen der beiden Aether einwirken lässt.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Succinylobernsteinsäureäther mit alkoholischem Natriumalkoholat, so fällt die Dinatriumverbindung desselben als rosenrother Niederschlag aus.

	Gefunden	Berechnet
Na	15.1	15.3 pCt.

Chloracetyl liefert damit sofort die Acetylverbindung Wedel's; Schmelzpunkt gefunden 170—171°, nach Wedel⁴⁾ 169°.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 125.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 86.

Verfährt man in der gleichen Weise mit Chinondihydrodicarbonsäureäther, so erhält man die Natriumverbindung desselben als dunkel-orangefarbenen Niederschlag, der mit Chloracetyl die von Wedel¹⁾ beschriebene Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 154° liefert.

Hiernach ist also das Verhalten der beiden Aether ein gleiches, und man kann daraus den Schluss ziehen, dass die Natriumverbindungen beider die Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen enthalten, während es dahingestellt bleibt, ob die freien Aether in dieser Beziehung eine gleiche Constitution besitzen.

Charakteristisch ist dagegen der Unterschied in dem Verhalten der beiden Aether gegenüber von Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak, indem der Succinylobernsteinsäureäther sich mit diesen Reagentien sehr leicht verbindet, der Chinondihydrodicarbonsäureäther aber unter den verschiedensten Bedingungen ohne Einwirkung darauf ist.

1. Monophenylhydrazinverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers, von Knorr beschrieben²⁾.

2. Diphenylhydrazinverbindung desgleichen.

3. Die Hydroxylaminverbindung bildet sich, wenn man in Alkohol suspendirten Succinylobernsteinsäureäther mit freiem Hydroxylamin versetzt und einige Tage stehen lässt. Der Aether löst sich allmählich auf und die Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten eine krystallisirte farblose Substanz, welche stickstoffhaltig ist, aber nicht näher untersucht wurde.

4. Das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers.

Der Sauerstoff des Succinylobernsteinsäureäthers wird mit ähnlicher Leichtigkeit durch die Imidogruppe ersetzt, wie dies Knorr³⁾ bei den offenen Paradiketonen gefunden hat. Zur Darstellung der Diimidoverbindung empfiehlt es sich, kleinere Mengen des Aethers mit trockenem, essigsauerm Ammoniak zu erhitzen. 1 g Succinylobernsteinsäureäther wurde mit 10 g Ammoniumacetat in einem kleinen Rundkölbchen über freiem Feuer erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn der geschmolzene Aether sich in dem essigsauern Ammoniak zu einer klaren, gelben Flüssigkeit aufgelöst hat, was nach etwa einer Minute der Fall ist. Die Schmelze liefert nach dem Behandeln mit Wasser eine gelbe, krystallinische Masse, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in leuchtend gelbe Nadeln von der Farbe des neutralen chromsauren Kalis verwandelt. Der Körper schmilzt bei 181°, löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 83.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2055.

³⁾ Diese Berichte XIX, 46.

Fluorescenz, leicht dagegen in Chloroform. Er besitzt basische Eigenschaften und verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{18}N_2O_4$
	I.	II.	
C	56.3	—	56.7 pCt.
H	6.9	—	7.0 »
N	—	11.2	11.0 »

Der Körper ist also, entsprechend der Constitution des Succinylbernsteinsäureäthers, als ein Paradiimidohexahydrobenzoldicarbonsäureäther zu betrachten, wobei indessen eine Umlagerung in den Diamidodihydrobenzoldicarbonsäureäther nicht ausgeschlossen bleibt.

Aus dem geschilderten Verhalten des Succinylbernsteinsäureäthers und des Chinondihydrodicarbonsäureäthers folgt, dass der erstere entweder ein Ketosubstitutionsproduct ist, oder sich doch in ein solches umwandeln kann, während der letztere entschieden eine Hydroxylverbindung ist und mit dem Paradioxyterephthalsäureäther identisch sein muss, wenn man nicht etwa annehmen wollte, dass demselben ein isomeres Benzol zu Grunde liegt. Um diesen Einwand, dem bei den eigenthümlichen Eigenschaften des Aethers eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann, zu entkräften, habe ich den Versuch gemacht, den Dioxyterephthalsäureäther erst in Dichlorterephthalsäure und dann in Terephthalsäure überzuführen.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid gelang dies nicht, weil der Aether beim Erwärmen damit eine Phosphorverbindung liefert, welche durch Behandlung mit Kali in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Dagegen führte die Anwendung der oben genannten Imidoverbindung zum Ziele.

Wenn der Succinylbernsteinsäureäther bei der Behandlung mit Brom den Dioxyterephthalsäureäther liefert, so muss die Diimidoverbindung des ersteren unter gleichen Bedingungen in dem Diamidoterephthalsäureäther übergehen.

Behandelt man nun die Diimidoverbindung in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so resultirt eine dunkelgrüne, harzige Masse, dagegen verläuft die Reaction glatt, wenn man sich der concentrirten Schwefelsäure als Lösungsmittel bedient.

Paradiamidoterephthalsäureäther.

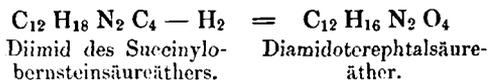
Der Diimidoäther wird in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich unter Umschütteln mit der zwei Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt. Die unter Entweichen von Bromwasserstoff stattfindende Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit

sich trübt, was nach ungefähr einer halben Stunde eintritt. Man entfernt dann das überschüssige Brom, so gut es geht, durch einen trockenen Luftstrom und giesst die Flüssigkeit auf mit schwefliger Säure angefeuchtetes Eis mit der Vorsicht, dass etwa noch vorhandene Bromtropfen zurückbleiben. Hierbei scheidet sich ein sehr schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln ab, welches auf einem Filter gesammelt und mit Natriumacetatlösung behandelt wird, wodurch die Abscheidung der neuen Substanz in orangegelben Flocken veranlasst wird. Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in goldgelbglänzenden Nadeln von der Farbe des rothen chromsauren Kalis und schmilzt bei 168°. In Alkohol und Aether löst er sich schwer mit brauner Farbe und goldgelber Fluorescenz. Er ist stark basisch, liefert sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salzsäure schwerlösliche, farblose Salze und wird durch Alkalien leicht verseift.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.1	57.0 pCt.
H	6.4	6.8 „
N	11.1	10.8 „

Die Substanz hat also die Zusammensetzung des Diamidoterephtalsäureäthers und ist nach folgender Gleichung durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus dem Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers entstanden:



Zur Ueberführung in Terephtalsäure wurde der Körper in salzsaurer Lösung in die Diazoverbindung verwandelt und nach der Sandmeyer'schen Methode mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure erwärmt. Da die so erhaltene Substanz sich noch in Salzsäure löste, wurde die Behandlung noch einmal wiederholt, worauf eine schön krystallisirte, chlorhaltige in Salzsäure unlösliche Säure resultirte. Diese Säure, welche aller Wahrscheinlichkeit nach Dichlorterepehtalsäure ist, wurde auf dem Wasserbade zwei Stunden mit Natriumamalgam behandelt, wobei indessen anstatt der Terephtalsäure eine in Wasser lösliche, krystallisirte Säure erhalten wurde. Dieser Misserfolg legte die Vermuthung nahe, dass die Terephtalsäure selbst bei der Temperatur des Wasserbades durch Natriumamalgam leicht zu reduciren sei. Der Versuch bestätigte dies. Nach zweistündiger Behandlung war alle Terephtalsäure verschwunden, nach zehnstündigem Digeriren wurde eine Säure von der Zusammensetzung der Tetrahydroterepehtalsäure erhalten. In der Kälte wird die Terephtalsäure dagegen nur langsam von Natriumamalgam angegriffen, wie dies schon

Mohs¹⁾ gefunden hat, dessen Hydroterephthalsäure wahrscheinlich unveränderte, etwas verunreinigte Terephthalsäure gewesen ist.

In Folge dieses Verhaltens wurde die chlorhaltige Säure in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und das Product nach dem Verschwinden des Chlors mit Wasser ausgekocht. Die so erhaltene Säure lieferte einen Methyläther vom Aussehen des Terephthalsäureäthers, welcher bei 138° schmolz, während der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 140° angegeben wird. Die Säure selbst ist so gut wie unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, amorph, und sublimirt leicht ohne zu schmelzen; ist also jedenfalls Terephthalsäure. Eine Analyse des Silbersalzes bestätigte diese Vermuthung.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4(COO Ag)_2$
C	24.9	25.2 pCt.
H	1.3	1.0 >
Ag	55.8	56.0 >

Die Beschreibung der hier erwähnten neuen Verbindungen ist nur in unvollständiger Weise geschehen, weil es nur darauf ankam, Terephthalsäure zu erhalten. Indessen sollen diese Zwischenproducte ausführlicher studirt werden, sowie auch die Reductionsproducte der Terephthalsäure selbst.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Brom auf das Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers das Diamidoterephthalsäureäther entsteht, und es folgt daraus, dass der unter den gleichen Bedingungen aus dem Succinylobernsteinsäureäther gebildete Chinondihydrodicarbonsäureäther mit dem Dioxyterephthalsäureäther identisch ist.

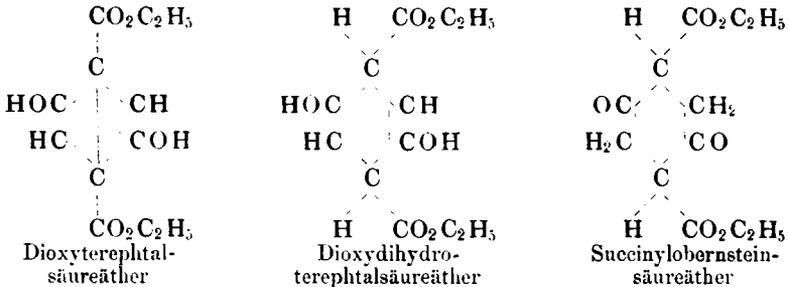
Rückbildung des Succinylobernsteinsäureäthers aus Dioxyterephthalsäureäther.

Der Dioxyterephthalsäureäther theilt mit der Terephthalsäure die leichte Reducirbarkeit und wird durch Kochen mit einem sauren Reducionsmittel, z. B. mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, leicht in ein Dihydroderivat übergeführt, welches nichts anderes ist als Succinylobernsteinsäureäther. Hiernach käme letzterem die Formel eines Dioxydihydroterephthalsäureäthers zu. Zieht man indessen die Eigenschaften dieses Aethers, die Schwierigkeit, mit welcher er sich acetyliren lässt, und die Reactionsfähigkeit gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Betracht, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, dass der in einer ersten Phase der Reaction gebildete Dioxydihydroterephthalsäureäther in einer zweiten Phase in den

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 62.

Diketo-hexahydrobenzoldicarbonsäureäther übergeht. Es bestätigt sich demnach hier wieder die Regel, dass der Sechsring in der tertiären und secundären Form beständig, in einer gemischten dagegen, wie z. B. in dem Dioxydihydroterephthalsäureäther, unbeständig ist. Diese Unbeständigkeit ist indessen kein Hinderungsgrund für die Rückbildung der gemischten Form, indem das Acetyl-derivat jedenfalls, und das Natriumsalz des Succinylobernsteinsäureäthers wahrscheinlich dem Dioxydihydroterephthalsäureäther angehört.

Die oben beschriebenen Beziehungen zwischen den beiden Aethern lassen sich durch folgende Formeln verdeutlichen, wobei ich jedoch bemerken möchte, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome im Dioxydihydroterephthalsäureäther ebenso wie die Art der Bindung der Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben muss:



Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

99. Horace T. Brown: Ueber Maltodextrin, Entgegnung an Hrn. A. Herzfeld.

(Eingegangen am 15. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Vor Kurzem bezog sich Hr. A. Herzfeld in einer Mittheilung in diesen Berichten (XVIII, 3469) auf eine von Hrn. G. H. Morris und mir selbst in dem Journal of the Chemical Society 47, 527, und den Annalen der Chemie und Pharmacie 231, 72 veröffentlichte Abhandlung: »Ueber die nicht krystallisirbaren Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke«, und wirft uns vor hierin, seinen früheren Ansichten über die Eigenschaften des Maltodextrins keine Rechnung getragen zu haben.

Am 24. August des vergangenen Jahres erhielt ich einen Brief von Hrn. Herzfeld, in welchem er mich unter Hinweis auf einen