

der Wärme vollständig ätherificirt werden kann und dass nur minimale Mengen des neutralen Aethers gebildet werden. Durch ein derartiges Verhalten der Camphersäure wird allerdings verständlich, warum es in der angegebenen Weise nicht gelingt, einen zweiten Aethylrest in die Camphersäure einzuführen; wir können daraus den Schluss ziehen, dass der Diäthyläther einer substituirtten Camphersäure nicht leichter gebildet wird als der Diäthyläther der Camphersäure selbst.

Bonn, 4. März 1886.

114. J. U. Nef: Ueber die Chinontetracarbonsäure.

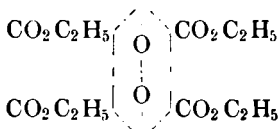
[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. März.)

In zwei früheren Mittheilungen¹⁾ habe ich Versuche beschrieben, welche in der Absicht angestellt waren zu Carbonsäuren des Benzoquinons, besonders zu dem Chinon der Pyromellithsäure, zu kommen.

Während die Ueberführung der Dinitrodurylsäure in das entsprechende Chinon der Durylsäure leicht gelingt, ist die Ueberführung der Dinitropyromellithsäure in das entsprechende Chinon mit weit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Behandelt man die Dinitropyromellithsäure oder deren Aethylester unter den verschiedensten Bedingungen mit reducirenden Mitteln, so erhält man niemals die Diamidoverbindung, sondern immer das früher beschriebene Azoderivat, oder, durch heftige Reduction unter Eliminirung des Stickstoffs, die freie Pyromellithsäure.

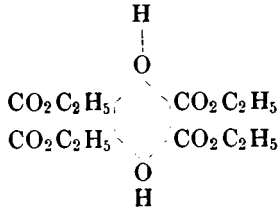
Dagegen lässt sich aus diesem Azokörper durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure der Aethylester der Chinontetracarbonsäure erhalten, welcher die Formel:



besitzt.

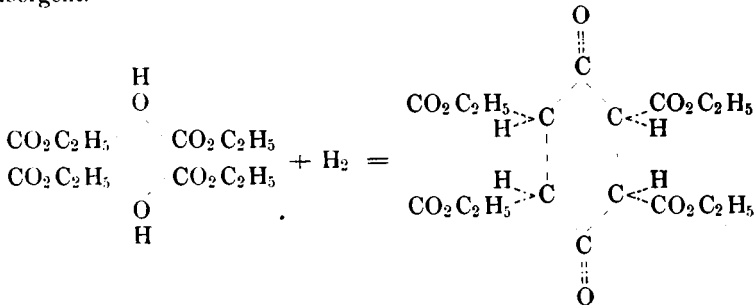
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2801, 3496.

Behandelt man die gelbe Lösung dieses Chinons in Eisessig mit Zinkstaub, so wird dieselbe sofort entfärbt unter Bildung des Hydrochinontetracarbonsäureesters:



Dieser Körper besitzt nun, wie im Folgenden gezeigt werden soll, die auffallendste Aehnlichkeit mit dem von Hermann¹⁾ entdeckten Chinondihydrodicarbonsäureester, welcher nach der letzten Untersuchung von v. Baeyer²⁾ als Dioxyterephthalsäureester oder Hydrochinonparadicarbonsäureester aufgefasst werden muss.

Von grossem Interesse ist besonders das Verhalten des Hydrochinontetracarbonsäureesters gegen Reductionsmittel, indem derselbe ganz analog der Entstehung des Succinylobernsteinsäureesters aus dem Hydrochinonparadicarbonsäureester²⁾ in ein vollständig reducirtes Benzolderivat — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring übergeht.



Die so entstandene Verbindung, Paradi keto hexamethylentetracarbonsäureester, ist in allen ihren Eigenschaften dem Succinylobernsteinsäureester täuschend ähnlich, und wird unter anderem bei der Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung glatt in den Hydrochinontetracarbonsäureester zurückgeführt.

Chinontetracarbonsäuretetraäthylester.

Löst man Azopyromellithsäureester in Salpetersäure (1.4), so entsteht bei gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade unter vorübergehender Dunkelfärbung eine gelbe Lösung und auf Zusatz von Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 327.

²⁾ Diese Berichte XIX, 428.

fällt eine in prächtig gelben Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche der Chinontetracarbonsäureester ist. Die aus Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt $148-150^{\circ}$, und ergab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch
C	54.55	54.66 pCt.
H	5.15	5.35 >

Der Körper, welcher eine chinongelbe Farbe besitzt, ist geruchlos und leicht unzersetzt sublimirbar und gehört unzweifelhaft zu den wahren Chinonkörpern. In verdünnter Kalilauge löst er sich beim Erwärmen mit gelber Farbe ohne Krokonsäure zu liefern, woraus in Uebereinstimmung mit Nietzki's¹⁾ neusten Versuchen folgt, dass die letztere mit der Chinonpyromellithsäure nicht identisch ist. In heissem Alkohol oder Aether löst er sich in beträchtlicher Menge auf: dagegen sehr wenig in kaltem. Salzsaurer Hydroxylamin wirkt auf diesen Körper in neutraler wie in saurer Lösung reducirend ein, so dass die Darstellung eines Oxims bis jetzt nicht möglich war.

Hydrochinontetracarbonsäureäthylester.

Zur Reduction des Chinontetracarbonsäureesters wurde die Substanz in Eisessig gelöst und unter gelinder Erwärmung Zinkstaub hinzugesetzt. Die gelbe Lösung verwandelt sich sofort in eine beinahe farblose Lösung, die eine prächtige rein blaue Fluorescenz zeigt.

Durch Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung fällt das Hydrochinonderivat in anscheinend farblosen Nadeln aus. Zur Reinigung wurde es aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt $126-128^{\circ}$ und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$		Versuch
C	54.27	54.62 pCt.
H	5.53	5.86 >

Hydrochinontetracarbonsäureester krystallisirt in hellgelben Nadeln, die einen bläulichen Schimmer besitzen. Bei sorgfältigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt er unzersetzt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig unter Bildung von prächtig rein blau fluorescirenden Lösungen. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

¹⁾ Diese Berichte XIX. 293.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit gelber Farbe auf: durch concentrirte Natronlauge wird dagegen ein tief zinnoberroth gefärbtes Natriumsalz ausgeschieden, welches ebenfalls durch Natriumäthylat in ätherischer Lösung gebildet wird.

Beim Erwärmen tritt Verseifung ein und nach dem Ansäuern entzieht Aether eine farblose Substanz, die mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung giebt. Durch Salpetersäure (1.4) geht die Hydrochinonverbindung glatt zum entsprechenden Chinon über.

Dioxyterephthalsäureester giebt sehr ähnlich gefärbte Natriumsalze und mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Die Lösungen zeigen ebenfalls eine starke rein blaue Fluorescenz.

Paradiketomethylentetracarbonsäureäthylester.

Die Umwandlung von Hydrochinontetracarbonsäureester in ein Derivat des Hexamethylens — d. h. von einem tertiären in einen secundären Ring — gelingt leicht nach der bereits von v. Baeyer publicirten Methode¹⁾. Löst man Hydrochinontetracarbonsäureester in Alkohol und setzt viel Zinkstaub und dann concentrirte Salzsäure unter Umschütteln hinzu, so tritt sofort die Umwandlung ein, und es scheidet sich nach dem Abfiltriren und Zusatz von Wasser eine völlig farblose Verbindung in Nadeln oder Prismen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol leicht rein erhalten wird.

Die Substanz enthält Krystallwasser, welches über Schwefelsäure im Vacuum nicht entweicht, wohl aber bei 110°.

Die bei 110° getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 142° bis 144° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet für C ₁₀ H ₂₄ O ₁₀		Versuch
C	54.0	53.84 pCt.
H	6.0	6.1 »

Der Körper löst sich schwer nach dem Verlust an Krystallwasser in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff und zeigt in Lösung eine schwach blaue Fluorescenz.

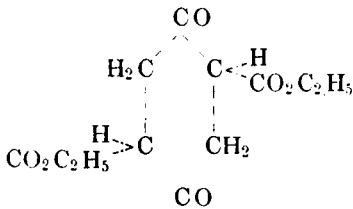
Setzt man zu einer ätherischen Lösung der Substanz Natriumäthylat hinzu, so fällt zuerst ein farbloses Salz, und dann bei weiterem Zusatz von Natriumäthylat ein schwach rosa gefärbtes Salz.

Die alkoholische Lösung der Substanz giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung.

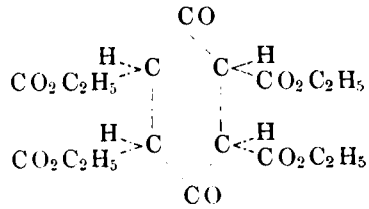
Durch Brom wird die in Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz nach einigem Stehen in den Hydrochinontetracarbonsäureester zurückgeführt.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 428.

In dem Verhalten gegen Natriumäthylat und gegen Eisenchlorid, sowie auch in der schwach blauen Fluorescenz seiner Lösungen und in der Ueberführung durch Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung zu Hydrochinonparadicarbonsäureester zeigt der Succinylobernsteinsäureester die auffallendste Aehnlichkeit mit obigem Paradiketoexamethylen-tetracarbonsäureester, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass letzterer nichts anderes ist, als der Aether der Dicarbonsäure der Succinylobernsteinsäure:



Succinylobernsteinsäureäther.



Paradiketoexamethylen-tetracarbonsäureäther.

115. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. März.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten des Brucins ist bis jetzt nur das von Claus¹⁾ und Röhre dargestellte Dinitrobrucin bekannt, welches entweder durch Einleiten von salpetriger Säure oder durch Eintröpfeln von concentrirter Salpetersäure in eine alkoholische Brucinlösung erhalten wird. Im weiteren Sinne wird zu diesen Substitutionsproducten des Brucins das von Strecker²⁾ näher untersuchte Kakothelin gezählt, welches entsteht, wenn man concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) auf wasserfreies Brucin einwirken lässt, wobei unter Bildung eines Dinitrokörpers zu gleicher Zeit eine Oxydation vor sich gehen und ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_{22}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_5$ resultiren soll.

Zur näheren Charakterisirung dieser Körper als Nitroderivate sind bereits vielfache Versuche gemacht, dieselben in Amidkörper über-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 765.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 91. 76.