

0.2366 g der lufttrocknen Substanz ergaben 0.2726 g Jodsilber = 62.25 pCt. Jod; berechnet 62.8 pCt. Jod.

Ich bin mit einer eingehenden Untersuchung der Mono- und Dijodmethyladditionsproducte beschäftigt, sowie mit dem Studium einer Sulfosäure, welche ich aus Diäthylendisulfid und Schwefelsäureanhydrid erhalten habe.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

146. F. Herrmann: Ueber die Rückbildung des Succinylobernsteinsäureesters aus Dioxyterephthalsäureester.

(Eingegangen am 15. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Durch oxydirende Agentien, am besten durch Einwirkung von Brom, wird aus dem Succinylobernsteinsäureester der um zwei Wasserstoffatome ärmere bisher als Chinonhydrodicarbonsäureester bezeichnete Körper erhalten. Nachdem durch Ebert¹⁾ die von mir vermuthete Parastellung der Carbonylgruppen in diesem Körper mit aller Schärfe nachgewiesen worden, fand Baeyer²⁾ die Beziehungen der Verbindung zur Terephtalsäure auf und verlieh derselben den rationellen Namen: Paradioxyterephthalsäureester. Zur Feststellung der Constitution dieses Körpers war es selbstverständlich, dass Versuche zur Regenerirung der Muttersubstanz durch Addition von nascirendem Wasserstoff angestellt wurden. Nicht nur der Dioxyterephthalsäureester, sondern auch die demselben zu Grunde liegende freie Säure wurden zu verschiedenen Malen sowohl in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure als auch in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur und in der Wärme behandelt. Die Erfolglosigkeit der Bemühungen auf diesem Wege den Succinylobernsteinsäureester zu regeneriren war die Veranlassung, dass diese Versuche in meiner Arbeit über den betreffenden Körper eine Erwähnung nicht fanden. Mit den damals gemachten Erfahrungen steht eine Angabe Baeyer's³⁾ in Widerspruch, wonach der Dioxyterephthal-

¹⁾ Ann. Chem. 229, 45.

²⁾ Diese Berichte XIX, 428.

³⁾ Diese Berichte XIX, 432.

säureester durch Kochen mit einem sauren Reductionsmittel in alkoholischer Lösung leicht in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt werden kann. Eine Entscheidung zwischen diesen einander widersprechenden Beobachtungen zu treffen erschien um so mehr geboten, als Baeyer auf die erwähnte Angabe nicht unwichtige theoretische Erörterungen gründet. Die Prüfung der früher gemachten Erfahrungen geschah in folgender Weise:

0.5 g Dioxyterephthalsäureester in vollkommen reinem Zustande (wie er durch vorsichtige Sublimation des aus der alkalischen Lösung des Esters durch Einleiten von Kohlensäure entstehenden Niederschlages erhalten wird) wurden mit 20 g absolutem Alkohol und 10 g granulirtem Zink unter zeitweisem Zusatz von im Ganzen 10 g concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die Erwärmung wurde $\frac{3}{4}$ Stunden lang fortgesetzt, wobei eine ausgiebige ununterbrochene Wasserstoffentwicklung innerhalb der Flüssigkeit erfolgte. Alsdann wurde die Flüssigkeit von dem Zink abgegossen und zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Die ausgeschiedene organische Substanz wurde filtrirt, ausgewaschen und in Aether aufgenommen. Die schwach grünlichgelb gefärbte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten gelbgrüne, fluorescirende Krystalle von der für den Dioxyterephthalsäureester so charakteristischen Form rhombischer Prismen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 132.5° , eine Probe der ursprünglichen Substanz schmolz bei 133° .

Der Beweis, dass überhaupt eine nachweisbare Menge von Succinylobernsteinsäureester bei dieser Reaction nicht entstanden war, kann mit aller Schärfe geführt werden. Nach meinen Beobachtungen¹⁾ zeigt der im rhombischen System krystallisirende Dioxyterephthalsäureester die merkwürdige Eigenschaft, mit dem asymmetrisch krystallisirenden Succinylobernsteinsäureester zu Mischkrystallen sich zu vereinigen, deren Form übereinstimmt mit der desjenigen Esters, welcher in grösserer Menge in der Lösung vorhanden war. 2 Moleküle Dioxyterephthalsäureester und 1 Molekül Succinylobernsteinsäureester geben aus gemischter Lösung eine einheitliche Krystallisation von der Form des erstgenannten Körpers. Diese Mischkrystalle sind jedoch leicht von den Krystallen des reinen Körpers zu unterscheiden. Ihre alkoholische Lösung wird nämlich durch eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid violettroth gefärbt, während die Lösung des Dioxyterephthalsäureesters durch dasselbe Reagens dunkelblaugrün wird. Die kirschrothe Färbung, welche Eisenchlorid den Lösungen des Succinylobern-

¹⁾ Berichte d. chem. Ges. zu Würzburg, Sommersemester 1881, 9; ebendasselbst Wintersemester 1881, 82, 6. Sitzungsberichte d. phys.-med. Ges. zu Würzburg 1884; vgl. O. Lehmann: Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. XXV, 173; derselbe: Zeitschr. f. Krystallographie X, 341.

steinsäureesters ertheilt, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche der Dioxyterephthalsäureester liefert. Die asymmetrischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen Dioxyterephthalsäureester und 1 Theil Succinylobernsteinsäureester anschliessen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältniss von 100 Theilen des ersten Körpers auf 1 Theil des letzteren ist ein Stich ins Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen. Die aus dem Reactionsproduct erhaltene Krystallisation war ihrem Erscheinen nach eine einheitliche, die Färbung der alkoholischen Lösung desselben mit Eisenchlorid war blaugrün und vollkommen mit der ursprünglichen Substanz übereinstimmend.

Im Hinblick auf diesen Versuch müssen die oben erwähnten Ergebnisse der früher gemachten Erfahrungen mit aller Entschiedenheit aufrecht erhalten werden.

Der Dioxyterephthalsäureester wird, entgegen der Angabe Baeyer's, durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter den oben erwähnten Bedingungen auch nicht spurweise in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt.

Würzburg, den 12. März 1886.

147. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 18. März: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die directe Ueberführung von Homologen der Phenole in die entsprechenden Oxycarbonsäuren gelingt bekanntlich nicht mittelst der sonst üblichen Oxydationsmittel, sondern nur durch schmelzendes Kali. Auf einem Umwege gelangt man zu demselben Ziele, indem man die Phenole in ihre Alkyläther verwandelt, diese oxydirt und dann aus den so gebildeten Säuren die Alkylgruppe durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren wieder abspaltet.

Die ungenügenden Resultate, welche diese beiden Methoden beim Apocinchen¹⁾ ergaben, veranlassten uns, nach einem anderen Ver-

¹⁾ Comstock und Koenigs, diese Berichte XVIII, 2379.