

#### 467. F. Herrmann: Ueber den Chinondihydroparadicarbonsäureester.

(Eingegangen am 9. August.)

Gestützt auf eigene Untersuchungen und im Hinblick auf bereits bekannte Reactionen hat Baeyer<sup>1)</sup> dem Succinylobernsteinsäureester die Constitution eines Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureesters definitiv zugesprochen, während er das um zwei Wasserstoffatome ärmere Derivat des genannten Körpers als Dioxyterephthalsäureester, mithin als eine Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung, auffasst, wie dies schon Geuther früher gethan hat.

Bei der auffallenden Analogie, welche die genannten Körper bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen, erscheint ein so wesentlicher Unterschied in ihrer Constitution wenig wahrscheinlich, und es mögen im Folgenden einige Argumente angeführt sein, welche für Analogie auch der chemischen Constitution der beiden Körper sprechen.

Ein solches Argument ergibt sich bei näherer Betrachtung der Umwandlung des Succinylobernsteinsäureesters in das wasserstoffärmere Product bei Einwirkung von Brom. Der Umstand, dass in Alkohol suspendirter Succinylobernsteinsäureester bei Zugabe von Brom mit Leichtigkeit in Lösung geht, liess die Existenz eines leicht löslichen Bromadditionsproductes vermuthen, welches auf folgendem Wege auch wirklich erhalten werden konnte. Wird Succinylobernsteinsäureester in möglichst feiner Vertheilung (wie er durch Fällung vermittelt Kohlensäureanhydrids aus der wässrigen alkalischen Lösung erhalten wird) noch feucht in eiskaltem Wasser suspendirt und allmählich unter gutem Umschütteln Bromwasser hinzugegeben, so verschwindet die Farbe des Broms anfangs augenblicklich, bis endlich die wässrige Flüssigkeit bleibend eine gelbliche Färbung annimmt. Giebt man, noch ehe dieser Punkt erreicht ist, eine Quantität Aether hinzu, welche nicht genügt, den in Wasser suspendirten Körper zu lösen, so geht gleichwohl eine grosse Menge desselben beim Durchschütteln in die ätherische Schicht über und zwar bedeutend mehr als der Löslichkeit des Succinylobernsteinsäureesters entspricht.

Die ätherische Lösung ist farblos und hinterlässt nach dem Verdunsten bei unter dem Eispunkt gelegener Temperatur grosse, gut ausgebildete, farblose Krystalle. Dieselben sind äusserst unbeständig; sie werden allmählich (schnell bei steigender Temperatur) gelb und bedecken sich mit Tropfen, in denen Bromwasserstoffsäure nachzuweisen ist. Diese Unbeständigkeit macht eine sichere Analyse der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 423.

Substanz unmöglich. Es wurde jedoch versucht, die Menge von Brom zu bestimmen, welche von einer gewogenen Quantität des in eiskaltem Wasser suspendirten Succinylobernsteinsäureesters aufgenommen werden kann. Die Gelbfärbung der Flüssigkeit trat schon nach Eintragung einer Menge titrirten Bromwassers ein, welche  $\frac{3}{4}$  der nach der Gleichung  $C_{12}H_{16}O_6 + Br_2 = C_{12}H_{16}O_6Br_2$  berechneten Quantität betrug. Die Gelbfärbung der Flüssigkeit, deren Eintritt eine sehr ungenaue Indication ist, rührt nicht von freiem Brom, sondern offenbar von Zersetzungsproducten her, welche ihre Entstehung der ungleichmässigen Wirkung des Broms auf den in Wasser nicht gelösten, nur suspendirten Körper verdanken. In der That gelang es nach dem Ausschütteln mit ungenügenden Quantitäten Aethers, unverändert gebliebenen Succinylobernsteinsäureester in beträchtlicher Menge nachzuweisen. Ist nun auch der analytische Nachweis, dass das erhaltene Bromadditionsproduct das der obigen Gleichung entsprechende ist, nicht ausgeführt worden, so dürfte doch über die Richtigkeit dieser Ansicht kaum ein Zweifel bestehen, da das bei so niedriger Temperatur entstehende Zersetzungsproduct, der Chinondihydroparadicarbonsäureester, mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde.

Das beschriebene Bromadditionsproduct gehört seinen Eigenschaften nach nicht zu der Klasse von Körpern, welche als Molekularverbindungen von Brom und gesättigten Substanzen von Schützenberger<sup>1)</sup> beschrieben worden sind, es ist vielmehr als eine wirklich atomistische Verbindung aufzufassen. Bei Annahme der constanten Werthigkeit des Kohlenstoffatoms kann die Entstehung des Bromadditionsproductes nur dadurch erklärt werden, dass je eine Valenz der Sauerstoffatome in den beiden Carbonylgruppen des Succinylobernsteinsäureesters gelöst wird und zwar am wahrscheinlichsten durch den Antritt des Bromatoms selbst. Durch diese Annahme findet die Unbeständigkeit des Körpers, mit welchem ein von Sarauw<sup>2)</sup> beschriebenes Isomeres des Dibromhydrochinons in Vergleich gezogen werden kann, genügende Erklärung. Dass bei der unter Bromwasserstoffaustritt bei so niedriger Temperatur erfolgenden Umwandlung des Körpers eine so bedeutsame intramolekulare Umlagerung, wie sie die Entstehung des Dioxyphtalsäureesters bedingt, eingetreten sei, ist eine Annahme, welche der inneren Begründung entbehrt.

Die Analogie der Constitution der in Rede stehenden Körper wird ferner wahrscheinlich gemacht durch die nachgewiesene Analogie der Constitution gleichartiger Derivate derselben. Hierher gehören die Metallverbindungen und die von Wedel beschriebenen Acetyl-derivate. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet scheinbar das von

<sup>1)</sup> Vergl. Hell und Mühlhäuser: Diese Berichte XII, 727, 732, 735.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 109.

Baeyer<sup>1)</sup> beschriebene Diimid des Succinylobernsteinsäureesters gegenüber dem als Amidokörper sich charakterisirenden Paradiamidoterephthalsäureester. Allein am angeführten Orte wird der Nachweis des Charakters der erstgenannten Verbindung als Imidokörper vermisst, und da sogar ebendasselbst die Möglichkeit einer eingetretenen Umlagerung zugegeben wird, so ist man berechtigt, die Wahrscheinlichkeit einer analogen Constitution auch für die stickstoffhaltigen Derivate der beiden Ester aufrecht zu erhalten. Die hier erwähnten Derivate erscheinen als Abkömmlinge von Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern. Diejenigen des Succinylobernsteinsäureesters können bei Annahme der Constitution dieses Körpers als Diketonester nur in der Weise entstanden gedacht werden, dass bei der Einwirkung der betreffenden Reagentien eine Umlagerung der Atome im Sinne des Zustandekommens einer Hydroxylverbindung stattgefunden habe. Es ist durchaus nicht widersinnig anzunehmen, dass die analoge Umlagerung auch bezüglich des Moleküles des Chinondihydroparadicarbonsäureesters bei der Bildung der genannten Derivate stattfindet, wobei noch hinzuzufügen ist, dass diese Umlagerung dem mehr negativen chemischen Charakter des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Moleküles entsprechend mit noch grösserer Leichtigkeit sich vollzieht, so dass der ursprüngliche Charakter des Körpers als Diketon in seinem Verhalten nicht mehr hervortritt.

Der Succinylobernsteinsäureester ist zu einer eigenthümlichen Gruppe von Körpern gehörig, deren Entdeckung und Charakterisirung wir Baeyer selbst verdanken. Diese Körper zeigen verschiedenen Reagentien gegenüber gewissermaassen eine Doppelnatur. Für den Chinondihydroparadicarbonsäureester ist die Existenz einer solcher Doppelnatur aus seinem Verhalten kaum nachzuweisen. Einzig und allein der Umstand, dass der Körper bei 140° mit Essigsäureanhydrid nicht reagirt, spricht gegen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in dem Moleküle desselben. Wird jedoch das eben erwähnte Verhalten im Verein mit der oben angeführten Entstehungsweise als maassgebend angesehen, so können wir auch diese Verbindung derselben Körpergruppe zuzählen, der seine Muttersubstanz angehört. C. Laar<sup>2)</sup> hat in zwei höchst bemerkenswerthen Abhandlungen die Verbindungen dieser Kategorie einer sehr eingehenden Betrachtung unterzogen und zur Erklärung des wechselnden Charakters derselben eine Hypothese aufgestellt, die er mit dem Namen der »Tautomerie« bezeichnet. Werden die von Laar aufgestellten Anschauungen als maassgebend angenommen, so ist die Discussion der Frage, ob die beiden in Rede stehenden Körper als Keton- oder Hydroxylverbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 429.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

dungen zu betrachten sind, gegenstandslos, und beiden Verbindungen kommt eine analoge Constitution zu. Allein der Hypothese von Laar steht die Ansicht Baeyer's gegenüber, wonach die von Laar als »tautomer« bezeichneten Körper verschiedene wirklich bestehende Atomgruppierungen besitzen, welche dem stabilen oder labilen Zustande derselben entsprechen. Dieser Anschauung wird eine thatsächliche Grundlage verliehen, sobald ein als »tautomer« erkannter Körper in verschiedenen physikalischen Erscheinungsformen auftritt.

Dies ist nun bei dem Chinondihydroparadicarbonsäureester in ausgezeichneter Weise der Fall.

O. Lehmann<sup>1)</sup> hat die Entdeckung gemacht, dass der besprochene Körper in drei Modificationen auftreten kann. Aus der heissen Lösung des Körpers in Anilin krystallisiren zunächst farblose, wahrscheinlich dem asymmetrischen Krystallsysteme angehörende Blättchen, welche bei erfolglicher Abkühlung ihre Form ändern und dabei eine grüne Körperfarbe annehmen. Die so entstehenden grünen, asymmetrischen Krystalle sind nicht stabil, sondern werden, wenn sie in Lösung mit den stabilen, rhombischen Krystallen des Körpers in Berührung kommen, von diesen allmählich aufgezehrt. Die von Lehmann entdeckte labile, farblose Modification des Körpers kann auch auf folgende Weise zur Erscheinung gebracht werden. Wird die Substanz zwischen grossen Uhrgläsern der Sublimation unterworfen, so erscheint die das obere Glas überziehende, krystallinische Kruste anfangs vollkommen farblos. Bei der Abkühlung und beim Reiben mit einem Glasstab nimmt die farblose Kruste deutlich gelbgrüne Färbung an. Bisweilen gelingt es, verhältnissmässig grosse, farblose Blätter zu erzielen, welche schon bei der geringsten Erschütterung unter Verlust ihrer Durchsichtigkeit grün werden. Während man die labile, grüne Modification als eine durch den Dimorphismus der Substanz bedingte Erscheinungsform zu betrachten hat, liegt der Gedanke nahe, die andere labile Modification, welcher ein so wesentliches Merkmal, wie das der Körperfarbe ist, fehlt, in ursächlichen Zusammenhang zu bringen mit einer von der gewöhnlichen abweichenden Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, zumal da das chemische Verhalten die Möglichkeit einer solchen Annahme rechtfertigt. Die Entscheidung darüber, welche der beiden durch das Verhalten des Körpers angedeuteten Atomgruppierungen einer jeden der beiden Modificationen entspricht, ist nicht schwer zu treffen. Käme dem Chinondihydroparadicarbonsäureester die von Geuther zuerst aufgestellte und mit der inzwischen nothwendig gewordenen Abänderung von Baeyer bestätigte Molekularconstitution zu, so wäre dieser Körper (beziehungsweise die demselben zu Grunde liegende

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Krystallogr. X, 3: Ann. Phys. Chem. N. F. XXV, 173.

Säure) unter den überaus zahlreichen Derivaten des Benzols, welche von diesem Kohlenwasserstoff vermöge der Substituierung von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl, Carboxyl (und Alkyl) sich herleiten, das einzige, dem eine Körperfarbe eigenthümlich ist. Von den zahlreichen Bemühungen verschiedener Forscher, den Zusammenhang der genannten Eigenschaft mit der Molekularconstitution zu ergründen, seien nur die Auseinandersetzungen erwähnt, welche bereits vor 18 Jahren von Gräbe und Liebermann<sup>1)</sup> gemacht worden sind. Der von den Genannten angenommenen Ursächlichkeit der Körperfarbe aller Chinonverbindungen könnte nach Maassgabe der modernen Erfahrung Widerspruch entgegengesetzt werden, allein der von denselben betonte Zusammenhang dieser Eigenschaft mit der Molekularconstitution muss auch heute anerkannt werden. In dem Moleküle sämtlicher Chinone ist die Gruppe CO innerhalb eines ungesättigten Kohlenstoffatom-complexes doppelt vorhanden. Die von Gräbe und Liebermann aufgestellte Gesetzmässigkeit, dass durch Wasserstoffaufnahme sämtliche Chinone in farblose Körper übergeführt werden, erleidet gerade bei unserer Verbindung eine Ausnahme. Der durch diese Reaction entstehende Succinylobernsteinsäureester besitzt eine grüne, wenn auch schwach hervortretende Körperfarbe, und dieser Umstand dürfte ein weiterer Stützpunkt für die Auffassung auch dieses Körpers als Diketoneverbindung sein. Die farblose, labile Modification des wasserstoffärmeren Derivates des Succinylobernsteinsäureesters hätten wir alsdann als den wahren Hydrochinonparadicarbonsäureester (welcher Name seiner Bedeutung nach mit Dioxyterephthalsäureester sich vollkommen deckt) anzusprechen.

Für die Annahme einer analogen Constitution des Succinylobernsteinsäureesters und seines wasserstoffärmeren Derivates spricht ferner der Umstand, dass beide Körper zu Mischkrystallen sich vereinigen. Dass in die asymmetrischen Mischkrystalle beider Körper nicht die farblose, sondern nur die grüne asymmetrische Modification des Chinondihydroparadicarbonsäureesters eingeht, hat O. Lehmann<sup>2)</sup> mit aller Schärfe erwiesen.

Ausserdem sind beide Ester durch Fluorescenz ihrer Krystalle und Lösungen ausgezeichnet. Diese Eigenschaft kommt normalen Derivaten des Benzols nur in sehr vereinzelt Fällen zu und lässt auf eine gewisse Anomalie<sup>3)</sup> des Sättigungsverhältnisses des dem Moleküle zu Grunde liegenden Kohlenstoffkernes schliessen.

1) Diese Berichte I, 106.

2) Zeitschr. f. Krystallogr. X, 344.

3) Vergl. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 215, 82.

Schon vor längerer Zeit sind die nahen Beziehungen, in welchen der Chinondihydroparadicharbonsäureester zum Chinon steht, erkannt worden. Diese mögen noch eine Ergänzung erfahren durch die vorläufige Mittheilung der Ergebnisse einer noch nicht zu völligem Abschluss gekommenen Arbeit. Wird der Ester in feingeriebenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt, so wird das Pulver unter Entwicklung von Bromwasserstoff weiss. Die Gewichtszunahme zeigt die Bildung des Körpers  $(C_6H_2Br_2O_2)(COOC_2H_5)_2$  an. Dieses Dibromsubstitutionsproduct ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen, farblosen, langgestreckten Prismen. Von Lösungen der Alkalihydrate wird es mit weingelber Farbe leicht aufgenommen. Die Flüssigkeit verändert sich schnell an der Luft, und aus derselben wird der Antheil des Esters, der der Verseifung entgangen ist, durch Säuren (jedoch nicht durch Kohlensäure) wieder ausgefällt. Bei längerem Verweilen im Bromdampfe nimmt das weiss gewordene Pulver unter weiterer Entwicklung von Bromwasserstoff gelbe Farbe an, ohne dass eine erhebliche Gewichtsänderung sich zeigt. Das neu entstandene Product kann von dem zuerst beschriebenen vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol oder besser vermöge seiner Unlöslichkeit in verdünnter Alkalilauge getrennt werden. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper, welcher als Dibromchinonparadicharbonsäureester anzusprechen ist, glänzende, gelbe Nadeln. Auf die freie Chinondihydroparadicharbonsäure wirkt Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein. Wird jedoch die Substanz mit Wasser zu einem Brei verrieben, so erfolgt bei Einwirkung des Bromdampfes unter Aufblähen Kohlensäureentwicklung und das Endproduct der Einwirkung ist das Tetrabromchinon.

Wenn den hier angestellten Ueberlegungen Berechtigung zuerkannt wird, so ist kein zwingender Grund vorhanden, die Bezeichnung des wasserstoffärmeren Derivates des Succinylbernsteinsäureesters als Chinondihydroparadicharbonsäureester durch eine andere zu ersetzen.

Würzburg, den 5. August 1886.

---