

192. **A. Hantzsch und F. Herrmann: Bemerkung zu Geuther's Auffassung der Acetessigsäure und der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers.**

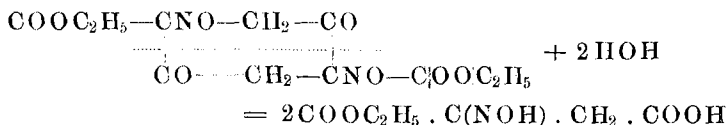
(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem soeben erschienenen Heft von Liebig's Annalen<sup>1)</sup> befindet sich eine Abhandlung von A. Geuther, in welcher derselbe seine Ansichten über die Constitution der Acetessigsäure, der Succinylobernsteinsäure und der Chinonhydrodicarbonsäure ausführlich entwickelt und dabei im wesentlichen auf seinem früheren Standpunkte verharret, ohne unsere verschiedenen Publicationen über den gleichen Gegenstand überhaupt zu erwähnen, geschweige denn zu berücksichtigen. Da eine Zusammenfassung unserer Versuchsergebnisse und zugleich eine Entwicklung unserer theoretischen Ansichten unter dem Titel »über Desmotropie bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers<sup>2)</sup>« bereits geraume Zeit vor dem Einlaufe der Arbeit Geuther's an allgemein zugänglicher Stelle erschienen ist, so können wir deren Nichtbeachtung seitens Geuther's nur dem Umstande zuschreiben, dass derselbe unsere Ansichten nicht nur nicht billigt, sondern nicht einmal der Widerlegung für werth hält. Wir sehen daher davon ab, auf eine solche Beweisführung im Einzelnen zu entgegnen; es wird derselben indess der Vorwurf der Einseitigkeit nicht erspart bleiben.

Es ist beinahe selbstverständlich, dass unsere Ansichten über die Constitution der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers auch für diejenige des Acetessigäthers gelten; auch die Acetessigsäure z. B. ist tautomer, wie dies schon vor längerer Zeit von Laar<sup>3)</sup> zuerst betont worden ist.

Nur ein Punkt aus der citirten Abhandlung Geuther's sei zur Charakterisirung des von ihm eingenommenen Standpunktes näher beleuchtet.

Ebert<sup>4)</sup> hat durch den glatten Zerfall des Succinylobernsteinsäureäthers (in Form seiner Nitroverbindung) durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Moleküle Oximidoätherbernsteinsäure bewiesen, dass derselbe ein Paradicarbonsäureäther sein muss:



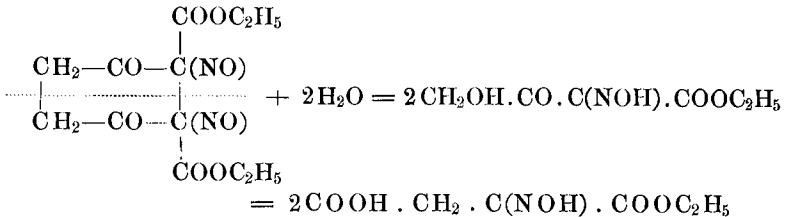
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. **244**, 190.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **XX**, 2800.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **XVIII**, 648; **XIX**, 730.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. **229**, 45.

Nach Geuther gilt dieser Beweis nichts! Denn auch der isomere Orthodicarbonsäureäther könne sich ganz analog spalten, »wenn nur gleichzeitig ein Platzwechsel von  $\text{CH}_2$  und  $\text{CO}$ , resp.  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$  eintritt und dadurch aus der zuerst entstehenden Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2.\text{OH}$  die Gruppe  $\text{CH}_2-\text{COOH}$  wird.«



Darnach wird es also für möglich erachtet, dass sich die Gruppe  $\text{CII}_2-\text{CH}_2$  durch Antritt der Elemente des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur in  $2\text{CH}_2.\text{OH}$  spalten könne!

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Geuther auch die von v. Baeyer<sup>1)</sup> und Heymann und Koenigs<sup>2)</sup> erbrachten Beweise für die Parastellung der Carboxylgruppen in der Succinylbernsteinsäure, bezw. Chinonhydrodicarbonsäure mit Stillschweigen übergeht<sup>3)</sup>.

Die erwähnte letzte Publication Geuther's stellt sich hiernach hinsichtlich der Art der Behandlung des Gegenstandes ganz derjenigen über die Constitution des Nitroäthans<sup>4)</sup> an die Seite und so dürfen wir uns wohl aus demselben Grunde derselben Worte bedienen, mit denen V. Meyer (Ann. Chem. Pharm. 244, 222) die Kürze seiner Erwiderung motivirt: »Es liegt glücklicher Weise keine Veranlassung vor, uns auch mit dieser neuen Publication Geuther's eingehend zu beschäftigen, da wir uns begnügen können (zur Erklärung der Constitution der Acetessigsäure, Succinylbernsteinsäure und Chinonhydrodicarbonsäure), auf die in dieser Mittheilung citirten Arbeiten zu verweisen.«

Zürich und Würzburg, im März 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2393.

<sup>3)</sup> An dieser Stelle möge eine thatsächliche Berichtigung Platz finden. Gegenüber der Behauptung Geuther's, der Schmelzpunkt des Succinylbernsteinsäuremethyläthers liege bei  $132^\circ$  und die von Ebert angegebene Zahl » $152^\circ$ « beruhe wohl auf einem Druckfehler, schreibt uns Hr. Ebert Folgendes: »Das aus Bernsteinsäuremethyläther und Natrium erhaltene Product schmolz, nur durch Fällen mit Kohlensäure gereinigt, bereits bei  $148^\circ$ ; ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um den Schmelzpunkt bei  $152^\circ$  constant zu machen. Durch erneute Bestimmung an zwei in meinem Besitz befindlichen Präparaten finde ich meine früheren Angaben bestätigt.«

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243, 104.