

### 316. A. Hantzsch und F. Herrmann: Bemerkungen über Desmotropie.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Nach dem von uns aufgestellten Satze, welchen wir besonders aus dem Verhalten verschiedener Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers abgeleitet haben <sup>1)</sup>, entsprechen die durch physikalische Merkmale verschiedenen Erscheinungsformen eines Körpers, welcher im Sinne verschiedener chemischer Formeln zu reagiren vermag, direct den betreffenden, hiernach möglichen Constitutionsformeln, sie sind die »desmotropen Zustände« dieses »tautomeren Körpers«.

Da sich Formeln tautomerer Körper stets durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls unterscheiden, so könnte man in diesen desmotropen Zuständen die »Wasserstoff-Isomeren«<sup>2)</sup> verkörpert sehen, welche man bei vielen Reactionen als Zwischenformen oder Pseudoförmeln annehmen muss, welche man indess bisher, im Gegensatze zu den sehr wohl definirten und stabilen »Alkylisomeren«, den Isomeren schlechthin, stets vergeblich gesucht hat. Der allgemein angenommenen ausserordentlichen Beweglichkeit des Wasserstoffatoms entsprechend sind eben diese Desmotropien überhaupt nichteigentliche Isomerien, sondern äussern sich nur als Modificationen, welche leicht in einander übergehen und allem Anscheine nach nur unter gewissen, besonders günstigen Structurverhältnissen fixirt werden können.

In diesem Sinne haben sich bisher alle Beobachtungen über das Auftreten von farbigen und farblosen Modificationen an Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers deuten lassen als Desmotropien zwischen hydrirten Chinoderivaten und Hydrochinoderivaten. Ebenso einfach erklärt sich alsdann auch die Erscheinung, dass ein tautomerer Körper in denjenigen Derivaten keine desmotropen Zustände mehr zeigt, in welcher die Beweglichkeit der betreffenden Wasserstoffatome nicht mehr vorhanden ist; mit dem Verluste dieser Grundbedingung muss eben auch die Desmotropie verschwinden.

Eine derartige Aenderung in der chemischen Constitution kann einmal erfolgen durch Entfernung dieser Wasserstoffatome überhaupt und deren Ersatz durch stabile Gruppen. Als Beispiel hierfür diene das farblose, und nur in dieser Modification beobachtete Acetat des Esters  $C_6O_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$ , der als Chinonhydroester gefärbt, und als Hydrochinouester farblos auftreten kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2800.

<sup>2)</sup> Dieser Ausdruck darf als Abkürzung der correcteren Bezeichnung: »Isomere, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome unterscheiden,« wohl gestattet werden.

Zweitens kann aber auch durch Eintritt ander  $\varrho$  Radicale, selbst unter Erhaltung dieser Wasserstoffatome, eine Veränderung der Stabilitätsverhältnisse in dem Sinne erfolgen, dass die eine Vertheilung der Wasserstoffatome durch den Einfluss der neu eingetretenen Radicale vor der anderen entschieden bevorzugt wird. So hat, wie schon früher hervorgehoben, der Eintritt von Chlor in das Molekül des oben genannten Esters den Effect, dass dieser, an sich als gelber Chinonhydroester stabile Körper in Form seines Dichlorderivates umgekehrt als farbloser, chlorirter Hydrochinonester stabil ist, und nur im geschmolzenen Zustande in der gelben Modification des Chinonhydroderivates existirt.

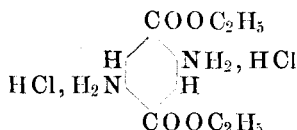
Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel bietet nach unserer Meinung das von v. Baeyer dargestellte Oxydationsproduct des Dimids des Succinylobernsteinsäureäthers. Dieser Ester von der Formel  $C_6H_6N_2(COOC_2H_5)_2$  könnte sowohl als Diamidoterephtalsäureäther  $C_6H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$ , als auch als Diimidochinonhydrodicarbonsäureäther  $C_6H_2(NH)_2(COOC_2H_5)_2, H_2$  aufgefasst werden. Während Geuther die erstere Formel bewiesen zu haben glaubt <sup>1)</sup>, liegen nach unserer Ansicht die Verhältnisse folgendermaassen:

Der glänzend gelbrothe freie Ester ist seiner farbigen Natur wegen auf den Chinontypus zu beziehen und ein vollständiges Analogon des gelben Chinonhydrodicarbonsäureäthers, in so fern dessen Chinonsauerstoffatome durch Imide ersetzt sind:



Chinonhydrodicarbonsäureäther      Diimidochinonhydrodicarbonsäureäther.

Die Salze dieses basischen Esters mit Mineralsäuren sind dagegen, wie wir uns ebenfalls überzeugten, sämmtlich farblos; sie deriviren also von einem normalen Benzolderivat, dem Diamidoterephtalsäureäther und sind demnach von folgender Constitution:



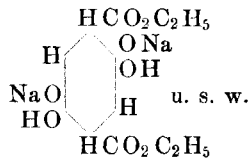
Hier ist es also der Einfluss der eingetretenen Säuremoleküle, welcher die Verschiebung der Wasserstoffe, die Umwandlung der Imidoverbindung in die Amidoverbindung bewirkt — eine Erscheinung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 244, 214.

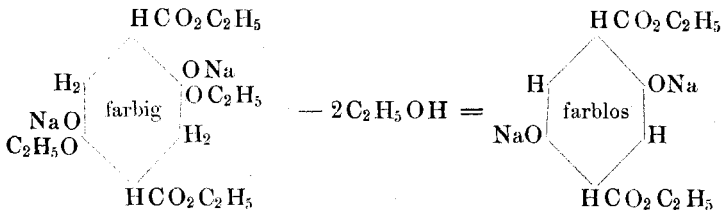
die dadurch leicht erklärt wird, dass nach allen bekannten Thatsachen Imidkörper der Form  $\diagdown \text{C} = \text{NH}$  an Basicität gegenüber den Amidbasen weit zurückstehen.

So ungezwungen diese Erklärung auch ist, so scheint dieselbe doch auf einen nahe liegenden Fall nicht ohne weiteres anwendbar zu sein, welcher gerade deshalb kurz besprochen werden soll. Die Metallsalze des »Chinonhydrodicarbonsäureäthers« von der Form  $\text{C}_6\text{O}_2\text{M}_2\text{H}_2(\text{COC}_2\text{OH}_5)_2$  enthalten jedesfalls das Metallatom an Sauerstoff gebunden, sollten also, der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  entsprechend, als Hydrochinonderivate farblos sein, sind aber trotzdem ebenso stark gefärbt, als der freie Ester, der eben deshalb von uns als Chinonhydroderivat aufgefasst wird. Hierzu ist zweierlei zu bemerken.

Einmal könnte in diesen stets wasserhaltigen Salzen das Wasser theilweise als Constitutionswasser vorhanden sein und so den Chinontypus zurückbilden. Das basische Natriumsalz wäre z. B. hiernach:



Dass einer derartigen Deutung, wenn sie auch, als zu wenig experimentell begründet, nicht bestimmt als richtig hingestellt werden soll, doch ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt, dafür spricht unter anderem auch folgendes: Die Natriumverbindung des Succinylobersteinsäureäthers wird durch directe Fällung mit Natriumäthylat aus alkoholischer Lösung als rother Niederschlag erhalten, und enthält in diesem Zustande Alkohol gebunden. Beim Trocknen und schon beim Verweilen an der Luft wird dieses Natriumderivat unter starker Gewichtsabnahme weiss: es verliert den Krystallalkohol, welcher dem Salze chinonartigen Typus verleiht.



Zweitens könnte darauf hingewiesen werden, dass überhaupt manche sogenannte basische Metallsalze mit ungefärbter Base und ungefärbter Säure trotzdem farbig erscheinen. Man gedenke der gelben Salze, welche aus Lactonen unter Sprengung des Lactonringes durch

überschüssiges Alkali entstehen, der ähnlichen gelben basischen Chelidonsauren Salze u. s. w.; Erscheinungen, welche allerdings noch gar nicht erklärt werden können, welche indess doch wenigstens zeigen, dass auf Metallverbindungen die obigen Vorstellungen nicht ohne weiteres zu übertragen sind.

Ueberhaupt beanspruchen diese Ansichten über Desmotropie, gleich den früher entwickelten, durchaus nicht den Werth einer vollendeten, für alle Einzelheiten ohne weiteres giltigen Hypothese; sie werden sogar vielleicht nicht unwesentlich zu modificiren sein. Allein selbst wenn v. Baeyer sich unseren Ansichten angesichts der grossen Beständigkeit der Dioxyterephthalsäure, d. i. wegen der an dieser Säure allerdings nicht nachgewiesenen Tautomerie, nicht anschliesst<sup>1)</sup>, so darf doch wohl nochmals daran erinnert werden, dass eine solche Reaction für den ganz ähnlichen dihydroxyirten Ester  $C_6O_4H_4(COO C_2H_5)_2$  nachgewiesen ist: derselbe reagirt nicht nur als Tetraoxyterephthalsäureäther, sondern, wie die Bildung eines Oxims beweist, auch als Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther<sup>2)</sup>; ebenso ist doch eben nur durch die Hypothese der Desmotropie eine Reihe von sonst nicht zu deutenden »physikalischen Modificationen« zu erklären, welche wir bei den Derivaten des Succinylbernsteinsäureäthers aufgefunden haben.

Ein sehr frappanter Nachweis des leichten Ueberganges desmotroper Zustände in einander wird für einige der hierher gehörigen Substanzen dadurch erbracht, dass bisweilen schon ein Lösungsmittel denselben Einfluss ausübt, wie die Temperatur: es tritt alsdann eine Umlagerung der einen Modification in die andere ein, welche durch auffällige Farbumschläge sich verfolgen lässt. Besonders interessant in dieser Hinsicht ist das

Verhalten des Esters  $C_6H_2O_2Cl_2(COO C_2H_5)_2$   
gegen Lösungsmittel.

Dieser Ester ist bekanntlich für gewöhnlich farblos, also Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, und existirt nur bei höheren Temperaturen, namentlich im geschmolzenen Zustande, in der intensiv grüngelben Form des Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäthers<sup>3)</sup>. Diese farblose Substanz löst sich nun in Benzol und Chloroform, desgleichen auch in concentrirter Schwefelsäure, mit intensiv grüngelber Farbe, in Alkohol dagegen vollständig farblos. Die erstere Erscheinung ist am einfachsten zu deuten: Da die Moleküle eines unverändert gelösten Körpers sich in demselben Zustande wie diejenigen eines geschmolzenen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 189.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2799.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1308.

befinden, so nimmt beim Lösen in Benzol und Chloroform das Molekül des im festen Zustande farblosen Esters unter Verflüssigung die Form des im geschmolzenen Zustande gefärbten Körpers an; es vollzieht sich unter dem Einflusse des Lösungsmittel mit der Veränderung des Aggregatzustandes der Uebergang vom Dichlorhydrochinonderivat zum Dichlorchinonhydroderivat. — Wenn aber andererseits derselbe Ester in alkoholischer Lösung ungefärbt ist, so kann er nicht als solcher unverändert verflüssigt sein; und in der That enthält diese Lösung ein Alkoholat, welches auch beim vorsichtigen Verdunsten in grossen, allerdings äusserst rasch verwitternden Krystallen mit 2 Mol. Alkohol zu erhalten ist. Dasselbe ist farblos und geht, wie der Versuch zeigt, als solches unverändert in Lösung, ist aber auch in diesem Zustande leicht dissociirbar, denn die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von überschüssigem Benzol gelb; umgekehrt entfärbt sich aber auch natürlich die gelbe Benzol- oder Chloroformlösung beim Hinzufügen von Alkohol allmählich.

Die hier mitgetheilten Erscheinungen stehen übrigens nicht mehr vereinzelt da. So z. B. ist die auffallende Thatsache, dass das an sich farblose Tetramethyldiamidothiobenzophenon tief intensiv gefärbte Lösungen bildet, von V. Meyer ebenfalls im Sinne der Aenderung seiner chemischen Constitution, das ist durch Annahme desmotroper Zustände gedeutet worden<sup>1)</sup>.

Zürich und Würzburg, im Mai 1888.

### 317. M. Böniger: Ueber desmotrope Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Um die Beispiele für desmotrope Modificationen tautomerer Körper zu vermehren und damit zugleich weitere Stützpunkte für die Richtigkeit der Auffassung von Hantzsch und Herrmann<sup>2)</sup> zu erbringen, nach welcher die betreffenden physikalischen Erscheinungsformen zu den chemischen Formeln dieser Körper in Beziehung zu bringen sind, habe ich, zugleich auch die Arbeit von A. Zeckendorf<sup>3)</sup> fortsetzend, noch einige andere Derivate der Gruppe des Succinylobernsteinsäure-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1732.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2801 und vorhergehende Abhandlung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1308, 2796.