

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 Succinyl- bernsteinsäureäthers.

(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 Succinylbernsteinsäure-

<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.

äthers in dieser Hinsicht untersucht und dabei in mehreren Fällen auch die erwarteten Erscheinungen constatiren können; zunächst an dem bereits von Herrmann<sup>1)</sup> kurz beschriebenen Bromirungsproducte des Chinonhydrodicarbonsäureäthers, bei welchem sich die an den Chlorderivaten wahrgenommenen Phänomene in ähnlicher Weise wiederholen. Der



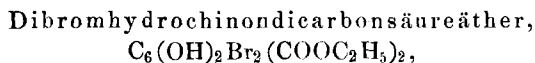
bildet sich, genau nach Herrmann's Angabe, wenn man auf fein pulverisirten Chinonhydrodicarbonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe einwirken lässt. Unter Aufblähung und Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt sich das gelbe Ausgangsmaterial und ist nach 24 Stunden vollständig in ein farbloses Product im Sinne der Gleichung:

$$C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2 + 2 Br = 2 HBr + C_6O_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$$

umgewandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, langen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Dieser Körper entsteht übrigens auch direct aus Succinylobernsteinsäureäther durch Einwirkung trockenen Broms und kann dann am besten durch Lösen in verdünnter Natronlauge und nachheriges Ansäuern gereinigt werden.

|                                  | Berechnet | Gefunden   |
|----------------------------------|-----------|------------|
| für $C_6O_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$ |           |            |
| C                                | 34.95     | 34.99 pCt. |
| H                                | 2.91      | 3.41 »     |

Dieser bromhaltige Ester ist das vollkommene Analogon des entsprechenden Dichlorderivates. Er erscheint nämlich auch in zwei verschiedenen Modificationen. Die oben beschriebenen farblosen Nadeln sind jedenfalls



beim Erhitzen schmelzen sie indess zu einer grünlich gelben Flüssigkeit, was auf eine intramoleculare Umlagerung hindeutet. Durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses oder auch durch Sublimation in einer Glasröhre, durch welche man einen langsamen Luftstrom leitet, gelingt es, gelbe tafelförmige Krystalle zu erhalten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur indess wieder in die farblosen Nadeln zurückverwandeln.

Die Umwandlung in die gelbe Modification, welche übrigens schwieriger als beim Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther erfolgt, ist nach den in früheren Abhandlungen entwickelten Ansichten zu deuten

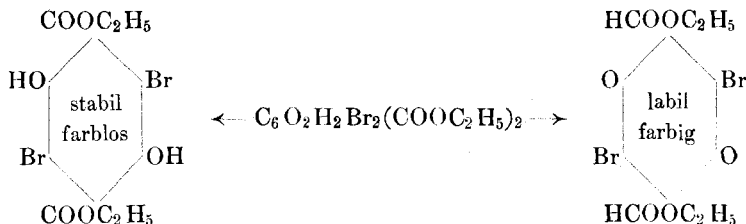
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2234.

als Uebergang des farblosen, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Hydrochinonderivates in den bei gewöhnlicher Temperatur labilen, als hydrirtes Chinonderivat gefärbten

Dibromchinonhydrodicarbonsäureäther,



Die Substanz  $C_6 H_2 O_2 Br_2 (COOC_2 H_5)_2$  existirt also in zwei desmotropen Zuständen:



Betreff des Verhaltens gegen Lösungsmittel gilt genau das gleiche, wie in vorhergehender Notiz für das Dichlorderivat angegeben ist. Die gelbe Lösung in Benzol enthält die geschmolzene, also gelbe Chinonmodification, die farblose Lösung in Alkohol das Alkoholat der farblosen Hydrochinonmodification.

Die dem Ester zugehörige Säure  $C_6 H_2 O_2 Br_2 (COOH)_2$  existirt ebenfalls in zwei verschiedenen Erscheinungsformen, als Dibromhydrochinondicarbonsäure  $C_6 (OH)_2 Br_2 (COOH)_2$  und als Dibromchinonhydrodicarbonsäure  $C_6 O_2 Br_2 (COOH)_2 H_2$ .

Der farblose Dibromhydrochinondicarbonsäureäther bildet beim Behandeln mit conc. Natronlauge ein ebenso beständiges gelbes, dem Ester angehöriges Natronsalz, wie der Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther. Die Verseifung wird erst dann eine vollständige, wenn man die alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und nun vorsichtig angesäuert; dabei färbt sich die ursprünglich braune Lösung schwach rosa und es scheidet sich rasch die Säure als ein citronengelbes, mikrokristallinisches Pulver aus. Dasselbe ist jedenfalls Dibromchinonhydrodicarbonsäure, jedoch als solche sehr unbeständig. Schon beim Abfiltriren färbt es sich allmählich heller und beim Abpressen auf der Thonplatte erhält man ein vollkommen weisses Pulver. Die lufttrockene Substanz zeigte, bei 110° getrocknet, bloß noch eine ganz geringe Gewichtsabnahme und ergab:

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| Ber. für $C_6 O_2 H_2 Br_2 (COOH)_2$ | Gefunden   |
| C 26.97                              | 27.24 pCt. |
| H 1.13                               | 1.55 »     |

Diese stabile Modification der Säure ist zu bezeichnen als Dibromhydrochinondicarbonsäure. Dieselbe ist fast unlöslich in

Wasser, Alkohol und Aether und vermag direct nicht in die gelbgefärbte Modification überzugehen, denn auch beim Erhitzen verbrennt sie ohne zu schmelzen und ohne Farbenveränderung zu zeigen. — Die gefärbte Substanz kann bloß aus der alkalischen Lösung der farblosen Säure durch Ansäuern erhalten werden. Im Hinblick auf die durchgängige Parallelität dieser Brom- mit den entsprechenden Chlorverbindungen ist der labilen gelben Erscheinungsform der Säure ein Gehalt von zwei sehr lose gebundenen Molekülen Wasser zuzuschreiben.

Die hier beschriebenen bromhaltigen Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers bilden einen neuen Beleg für die schon früher beobachtete Thatsache, dass die halogenhaltigen Atomcomplexe im Gegensatz zu der halogenfreien Muttersubstanz in ihren stabilen Modificationen den echten Hydrochinonderivaten zugehören.

Dibromchinondicarbonsäureäther,  $C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)_2$ .

Lässt man nach Herrmann's Angabe<sup>1)</sup> auf den trockenen Dibromhydrochinondicarbonsäureäther — am besten im Sonnenlichte — nochmals Bromdämpfe einwirken, so färbt sich derselbe unter Bromwasserstoffentwicklung allmählich gelb. Nach ca. 3—4 Tagen ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass aus der alkalischen Lösung des gelben Pulvers auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Der so entstandene und bereits von Herrmann kurz beschriebene Dibromchinondicarbonsäureäther ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 221°.

| Ber. für $C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)_2$ |       | Gefunden   |
|------------------------------------|-------|------------|
| C                                  | 35.12 | 34.74 pCt. |
| H                                  | 2.44  | 2.48 »     |

Nach einer nicht publicirten Beobachtung von Zeckendorf bildet sich derselbe Ester bisweilen auch bei der Darstellung von Chinonhydrodicarbonsäureäther aus Succinylobernsteinsäureäther in geringer Menge, besonders bei zu rascher Bromirung, und entsteht, wie ich fand, auch durch Behandlung des Dibromhydrochinondicarbonsäureäthers mit concentrirter Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser, ist indess so stets durch sämmerige Nebenproducte verunreinigt. Gleich dem Dichlorchinondicarbonsäureäther verwandelt er sich durch wässrige Alkalien, besonders leicht bei gelindem Erwärmen, in Dioxychinondicarbonsäureäther und durch Einleiten von Ammoniakgas in Benzollösung in Diamidochinondicarbonsäureäther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2234.

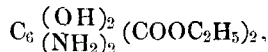
## Reductionsproduct des Diamidochinondicarbonsäureäthers.

Ein Reductionsproduct dieses Körpers ist noch nicht bekannt; in-  
dess konnte die Existenz desselben bei der Aehnlichkeit des Diamido-  
chinondicarbonsäureäthers mit dem Dioxychinondicarbonsäureäther er-  
wartet werden. Der Diamidochinondicarbonsäureäther ist allerdings  
gegenüber den meisten Reductionsmitteln sehr beständig. Beim Er-  
hitzen mit schwefliger Säure im Rohr und bei Behandlung mit salz-  
saurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung wird er gar nicht, durch  
Zinkstaub und Eisessig nur äusserst langsam angegriffen. Dagegen  
vollzieht sich die Reduction rasch beim Erhitzen des in Alkohol sus-  
pendirten Amidoäthers mit Zinn und Salzsäure, wobei man nur zweck-  
mässig nicht mehr Alkohol und Salzsäure anwendet, als nöthig ist,  
um das entstehende Reductionsproduct in Lösung zu halten. Nach  
dem Ausfällen des Zinns aus der mit heissem Wasser verdünnten  
Lösung krystallisirt beim Erkalten die Hauptmasse des Reductions-  
productes in Form eines gelben Chlorhydrats. Zur Reindarstellung  
des freien Aethers setzt man am besten zur alkoholischen Lösung des  
salzsauren Salzes tropfenweise Natriumalkoholat bis zur schwach  
alkalischen Reaction, worauf sofort prachtvoll rothe Krystallnadeln  
von der Farbe des neutralen Silberchromats ausfallen, die wegen ihrer  
Unbeständigkeit rasch abfiltrirt und getrocknet werden müssen. Die  
Analyse ergab den Eintritt zweier Wasserstoffatome in das Molekül  
des Diamidochinondicarbonsäureäthers.

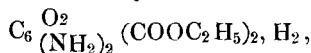
|   |            |
|---|------------|
| Ber. für $C_6O_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$ | Gefunden   |
| C 50.70                                   | 50.32 pCt. |
| H 5.63                                    | 5.92 »     |

Der Körper könnte aufgefasst werden:

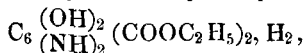
1. als Diamidohydrochinondicarbonsäureäther,



2. als Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther,



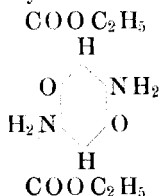
3. als Diimidodihydrodioxyterephthalsäureäther.



wobei für den letzten Fall der ursprüngliche Diamidochinondicarbonsäureäther freilich auch als Derivat des Chinondiimidhydrürs angesehen werden müsste. Jedesfalls ist der Ester in Folge seiner intensiven Farbe nicht im Sinne der ersten Formel constituirt; in welcher

der beiden letztern er vorliegt, bleibt unentschieden, indess kann er wohl der Einfachheit wegen betrachtet werden als

Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther,



Er entspricht alsdann vollkommen dem ebenfalls gefärbten Reductionsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers, dem Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther,  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, \text{H}_2$ . Dieser Diamidohydroester verwandelt sich leicht in den Diamidochinondicarbonsäureäther zurück. Beim Erhitzen zersetzt er sich ohne zu schmelzen, und es sublimiren die charakteristischen gelben Blättchen des Diamidoäthers. Er oxydirt sich langsam schon beim Stehenlassen der alkoholischen oder Benzollösung und momentan beim Schütteln der alkalischen Lösung unter Luftzutritt zu dem ursprünglichen Diamidochinondicarbonsäureäther. Es ist daher auch unmöglich, durch Verseifen mit Alkali zu der dem Ester zugehörigen Säure  $\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{COOH})_2$  zu gelangen. In der Kälte entsteht stets nur der Diamidochinondicarbonsäureäther, in der Wärme unter Ammoniakentwicklung Dioxychinondicarbonsäureäther.

Der Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther bildet, wie bereits oben erwähnt, im Gegensatz zum Diamidochinondicarbonsäureäther, Salze, wenn auch von geringer Beständigkeit.

Das salzsaure Salz,  $\text{C}_6\text{O}_2(\text{NH}_2)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, 2\text{HCl}$ , krystallisirt aus der entzinnten Reductionsflüssigkeit in sehr langen, citronengelben zu Drusen vereinigten Nadeln.

| Berechnet   |       | Gefunden   |
|---|-------|------------|
| $\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, 2\text{HCl}$ |       |            |
| Cl  | 19.89 | 20.05 pCt. |

Dieses Salz wird schon durch Wasser in der Kälte zersetzt, was man an der intensiven Rothfärbung der mit Wasser geschüttelten gelben Krystallnadeln erkennt.

Aus der nicht entzinnten Reductionsflüssigkeit krystallisirt beim Erkalten ein

Zinndoppelsalz,  $\text{C}_6\text{O}_2\text{H}_2(\text{NH}_2)_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2, \text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in langen gelben Nadeln. Die ausgeführte Zinnbestimmung ergab gegenüber dem zu 18.0 pCt. berechneten Zinngehalt 17.8 pCt. Zinn.

Dass diese Salze gefärbt sind, erklärt sich ohne weiteres dadurch,

dass sie nach der Formel  $C_6 \begin{matrix} O_2 \\ \diagdown \\ (NH_3X)_2 \end{matrix} (COOR)_2, H_2$  ebenfalls dem hydrirten Chinotypus entsprechen.

Der vorliegende Ester lässt sich auch gleich dem Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther acetyliren. Erwärmt man ihn, am zweckmässigsten in Form seines salzsauren Salzes, vorsichtig mit der zwei Molekülen entsprechenden Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid, so lösen sich die Krystalle unter Entfärbung rasch auf und beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer noch schwach gelb gefärbten Masse. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol erscheint der Körper in vollkommen farblosen, perlmutterglänzenden, zu sternförmigen Drusen vereinigten Nadelchen, die unzersetzt bei  $236^\circ$  schmelzen. Zufolge der ausgeführten Stickstoffbestimmung sind dieselben ein Diacetat und zwar, bei ihrer Farblosigkeit, das

Diacetat des Diamidohydrochinondicarbonsäureäthers.

| Berechnet                                       |      | Gefunden  |
|---|------|-----------|
| für $C_6(OH)_2(NH \cdot COCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ |      |           |
| N   | 7.61 | 7.68 pCt. |

Dieser Diacetylkörper löst sich in Natronlauge leicht auf; aus der gelbgefärbten Lösung fällt Salzsäure das unveränderte Diacetat vom Schmelzpunkt  $236^\circ$  wieder aus.

Kocht man dagegen den Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther oder auch den Diacetylkörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit und fällt mit Wasser, so erhält man nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ein ebenfalls farbloses, mikrokristallinisches, aber bereits bei  $206^\circ$  schmelzendes Acetat, welches erscheint als Tetraacetat des Diamidohydrochinondicarbonsäureäthers.

| Berechnet   |      | Gefunden  |
|---|------|-----------|
| für $C_6(OCOCH_3)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$ |      |           |
| N   | 6.19 | 6.46 pCt. |

Dieser Tetraacetylkörper löst sich in Folge der Anwesenheit von Imidwasserstoff ebenfalls in Alkali, jedoch nur unter Verseifung der beiden an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppen; denn beim Ansäuern fällt der Diacetylkörper vom Schmelzpunkt  $236^\circ$  aus.

Während die farbige Natur des Esters  $C_6(NH_2)_2O_2(COOC_2H_5)_2, H_2$  sich auch in seinen Salzen erhält, weil bei der Salzbildung die farbige Gruppierung der Chinonderivate erhalten bleibt, so müssen umgekehrt gefärbte Imidhydrokörper dann farblose Salze bilden, wenn sich mit der Bindung der Säuremoleküle eine Umwandlung in eine Amidoverbindung und damit in ein normales Benzolderivat vollzieht. Genau wie das in vorhergehender Notiz angezogene Beispiel, der sogenannte »Diamidoterephthalsäureäther«, verhält sich auch die aus diesem Aether dargestellte, bisher noch nicht beschriebene

Säure,  $C_6H_6N_2(COOH)_2$ .

Diese sogenannte »Diamidoterephthalsäure« kann aus dem nach v. Baeyer's<sup>1)</sup> Angabe dargestellten Aether durch Kochen der alkoholischen Lösung mit wässrigem Alkali und Fällen mit Essigsäure erhalten werden. Sie bildet grünelbe, kurzprismatische Krystalle. Dieselben sind unschmelzbar, fast unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und können durch erneutes Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure leicht rein erhalten werden.

|   |                         |            |
|---|-------------------------|------------|
|   | Ber. für $C_8H_8N_2O_4$ | Gefunden   |
| C | 48.97                   | 48.66 pCt. |
| H | 4.08                    | 4.42 »     |

Gleich dem Diimidohexahydrobenzoldicarbonsäureäther und ihrem Ester bildet sie, obwohl gefärbt, beim Kochen mit Mineralsäuren farblose Salze.

Das salzsaure Salz,  $C_8H_8N_2O_4, 2HCl$ ,

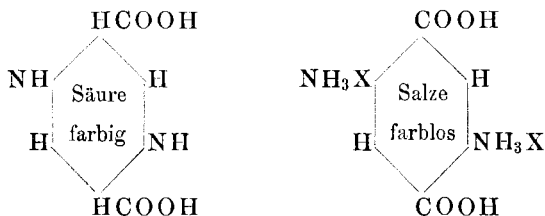
krystallisirt in vollkommen farblosen Tafeln, die sich aber lufttrocken unter Abgabe von Salzsäure ziemlich rasch in die grünelbe Säure zurückverwandeln. Es konnte daher bei den mehrfach ausgeführten Analysen nie mehr als 25.5 pCt. Chlor festgestellt werden, während dem der für obige Formel berechnete Chlorgehalt 26.39 pCt. beträgt.

Diese Erscheinungen sind nach unserer Anschauungsweise folgendermassen zu deuten: Die Säure existirt für sich in der Form der gefärbten

Diimidochinonhydrodicarbonensäure,  $C_6 \begin{smallmatrix} (NH)_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} (COOH)_2, H_2$ ,  
gleich dem entsprechenden Sauerstoffkörper, der

Chinonhydrodicarbonensäure,  $C_6 \begin{smallmatrix} O_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} (COOH)_2, H_2$ .

Erst bei der Anlagerung von Säuren geht sie in die farblose Modification der Diamidoterephthalsäure über, indem durch Hinüberziehen der betreffenden beweglichen Wasserstoffatome zu den negativen Säureradicalen die Gruppe  $NH_3X$  gebildet wird:



Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

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