

**404. Adolf Baeyer und William A. Noyes:  
Ueber die Succinylobernsteinsäure.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 7. August.)

Vor einiger Zeit hat Baeyer<sup>1)</sup> den Dioxyterephthalsäureäther durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in Succinylobernsteinsäureäther übergeführt, es ist aber noch nicht versucht worden die freie Dioxyterephthalsäure durch Natriumamalgam in die Succinylobernsteinsäure zu verwandeln. Diese Reduction gelingt nun sehr leicht, wenn man die Vorsichtsmaassregeln beobachtet, welche Baeyer für die Reduction der Terephthalsäure angegeben hat<sup>2)</sup>.

4 g des nach Herrmann aus Succinylobernsteinsäureäther gewonnenen Dioxyterephthalsäureäthers werden durch einige Minuten langes Kochen mit 40 ccm einer 5 procentigen Natronlauge verseift. Schüttelt man nun die stark abgekühlte Flüssigkeit in einer kleinen zugestopften Flasche mit 35 g 3 procentigem Natriumamalgam in Eiswasser tüchtig um, so ist schon nach 8 — 10 Minuten alles Natrium verschwunden, und man erhält beim Eingiessen der Flüssigkeit in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure einen sehr reichlichen, gelblich weissen pulverigen Niederschlag von Succinylobernsteinsäure. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren ca. 60 pCt. der Theorie, indessen enthält die Säure noch kleine Mengen unveränderter Dioxyterephthalsäure, die sich nur durch mit erheblichem Verluste verbundene weitere Reduction beseitigen lassen. Woraus das leicht lösliche Nebenproduct besteht und was bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam entsteht, soll später untersucht werden. Die Succinylobernsteinsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und scheint im aufgelösten Zustand durch den Sauerstoff der Luft allmählich wieder in Dioxyterephthalsäure zurückgeführt zu werden. Sie erleidet ferner in Berührung mit einer wässrigen Flüssigkeit, wie schon Herrmann<sup>3)</sup> beobachtet hat, eine allmähliche Zersetzung in Kohlensäure und die sehr leicht lösliche Succinylopropionsäure, wodurch die Löslichkeitsbestimmung erschwert wird. Zur Ausführung derselben wurde folgendermaassen verfahren. 0.2325 g Succinylobernsteinsäure wurden in einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit auf 499 ccm mit Wasser verdünnt und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die gefällte Säure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 21 ccm Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. 0.1569 g Säure wurden wieder gewonnen, woraus sich eine Löslich-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 432.

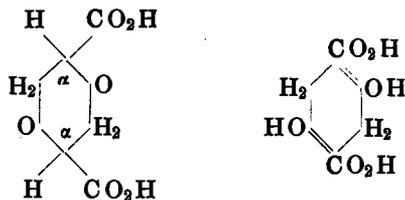
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 291.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 321.

keit von 1 Theil Säure in 6600 Theilen Wasser bei  $19.5^{\circ}$  ergibt. Diese Zahl kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, indessen folgt doch daraus, dass die Succinylobernsteinsäure ausserordentlich schwer löslich ist und in dieser Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit der  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure besitzt, welche in 19 000 Theilen kaltem Wasser löslich ist.

Wenn man nun mit Hülfe dieser Thatsache die Frage diskutirt, ob die freie in fester Form abgeschiedene Succinylobernsteinsäure Dioxydihydroterephthalsäure oder Diketohexahydroterephthalsäure ist, so wird man sich ohne Zweifel für die erstere Formel entscheiden müssen, da die Hexahydroterephthalsäure schon in 1000 Theilen kaltem Wasser löslich ist und sich aus verdünnten Lösungen in grösseren Krystallen ausscheidet, was aller Wahrscheinlichkeit nach bei einem Diketo-derivat derselben in noch höherem Maasse der Fall sein würde. Hat man sich aber einmal dafür entschieden die Succinylobernsteinsäure als ein Derivat der Dihydroterephthalsäure anzusehen, so ist es nach den neueren Untersuchungen von Baeyer<sup>1)</sup> nicht schwer unter den vier isomeren Formen derselben die richtige auszusuchen; und zwar führen zwei verschiedene Wege zu demselben Resultat.

1. Stellt man sich die Succinylobernsteinsäure als Diketohexahydroterephthalsäure vor, so wird bei der Umlagerung in Dioxydihydroterephthalsäure der am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff als der labilste wandern müssen, woraus folgt, dass die Succinylobernsteinsäure die Dioxy- $\Delta^{1,4}$ -dihydroterephthalsäure ist<sup>2)</sup>:



2. Die Terephthalsäure wird bei vorsichtiger und schneller Behandlung von Natriumamalgam zu  $\Delta^{2,5}$ -Dihydrosäure reducirt, welche bei längerem Verweilen in der alkalischen Flüssigkeit in die  $\Delta^{1,4}$ -Dihydrosäure übergeht. Nun ist es zwar sehr wahrscheinlich, dass die Wasserstoffaufnahme bei der Reduction der Dioxyterephthalsäure in der nämlichen Weise vor sich geht, aber auch ebenso unwahrscheinlich, dass die Succinylobernsteinsäure eine Dioxy- $\Delta^{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure ist, weil die Muttersubstanz in 300 Theilen kaltem Wasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

<sup>2)</sup> Von diesem Gedankengang geleitet hat Baeyer schon vor der Aufklärung der Natur der  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure diese Formel für den Succinylobernsteinsäureäther aufgestellt. Ann. Chem. Pharm. 245, 190.

löslich ist und in grossen Krystallen krystallisirt. Man muss daher annehmen, dass dieselbe Umlagerung, welche bei der  $\Delta^{2,5}$ -Dihydro-säure in der Kälte langsam, in der Wärme sofort erfolgt, bei dem Dioxyderivat auch in der Kälte ohne weiteres vor sich geht.

Das oben beschriebene Verfahren zur Gewinnung der Succinylobernsteinsäure ist die beste Methode zur Darstellung derselben. Herrmann erhielt bei der Verseifung des Aethers mit Alkalien nur eine geringe Ausbeute, ein besseres Resultat erhält man durch Verseifung des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure bei 50—60° und darauf folgende Trennung des dabei gebildeten Monoäthyläthers von der Säure nach Herrmann, indessen wird auch auf diesem Wege keine genügende Ausbeute erzielt.

#### Derivate der Succinylobernsteinsäure.

Im Besitze einer Methode, welche gestattet diese Säure in beliebig grossen Mengen darzustellen, haben wir das von Herrmann begonnene Studium der Derivate derselben weiter fortgesetzt. Herrmann hat bekanntlich durch Abspaltung von einem und von zwei Molekülen Kohlendioxyd die Succinylopropionsäure, und das von ihm Tetrahydrochinon genannte Diketoexamethylen dargestellt. Wir haben nun die Einwirkungsproducte von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure auf das letztere genauer untersucht.

#### Darstellung des *p*-Diketoexamethylens.

Die rohe noch etwas Dioxyterephthalsäure enthaltende Succinylobernsteinsäure wird nach dem Trocknen im Vacuum im Knierohr einige Minuten lang im Oelbad auf 200° erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Destillirt man nun unter vermindertem Druck, so geht das Diketon als farblose sofort krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, während die Dioxyterephthalsäure unzersetzt zurückbleibt. Den Schmelzpunkt haben wir bei 78° gefunden, Herrmann<sup>1)</sup> giebt 75° an. Seiner Beschreibung des Körpers haben wir sonst nichts hinzuzufügen.

#### Dioxim des Diketoexamethylens.

Das Dioxim scheidet sich krystallinisch ab, wenn man das Diketon mit freiem Hydroxylamin in concentrirter Lösung zusammenbringt. Beispielsweise wurde folgendermaassen verfahren. Eine Lösung von 4.4 g Diketon in 15 cm Wasser wurde mit einer Lösung von 8.5 g salzsaurem Hydroxylamin und 11 g krystallisirtem, kohlen-saurem Natron in ebenfalls 15 cm Wasser versetzt. Nach 2 Stunden ist die fast sofort beginnende Abscheidung des Dioxims beendet. Die Substanz bildet

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 322.

farblose, kleine Krystalle, die in Wasser ziemlich löslich sind und, schnell erhitzt, bei 200°, langsam bei 192° unter geringer Zersetzung schmelzen. Die wässrige Lösung des Dioxims giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen Niederschlag, der in kalter, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Die Analyse zeigte, dass die Substanz nicht ganz rein war und wahrscheinlich etwas Monoxim enthielt.

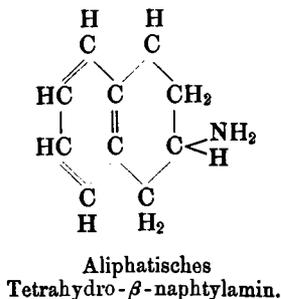
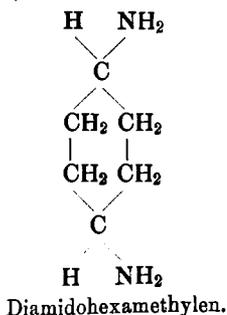
Ber. für $C_6H_8(NO)_2$	Gefunden
C 50.70	51.23 pCt.
H 7.04	7.45 »
N 19.72	18.95 »

### *p*-Diamidohexamethylen.

Das Dioxim lässt sich mit Alkohol und Natrium zu dem Diamidohexamethylen reduciren, ebenso wie das Campheroxim bei dieser Behandlung in Bornylamin übergeht<sup>1)</sup>. 2 g Dioxim wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter gelinder Erwärmung 6 g Natrium in kleinen Stücken, sowie weitere 70 ccm Alkohol allmählich hinzugefügt. Darauf wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf behandelt, wobei darauf zu achten ist, dass die Flüssigkeit wegen der Schwerflüchtigkeit der Base möglichst concentrirt bleibt. Das in vorgeschlagener Salzsäure aufgefangene Destillat liefert bei dem Verdunsten das salzsaure Salz der Basis in Form einer farblosen, nicht hygroskopischen Krystallmasse von salzigem Geschmack. In Wasser ist es leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und verflüchtigt sich beim Erhitzen theilweise unzersetzt ohne zu schmelzen.

Die freie Base wird von Natronlauge aus der concentrirten Lösung des Salzes in Form von Oeltropfen abgeschieden und besitzt einen schwach ammoniakalischen Geruch.

In chemischer Beziehung gleicht das Diamidohexamethylen durchaus den von Bamberger entdeckten aliphatischen Tetrahydronaphtylaminen, was bei der Aehnlichkeit der Constitution vorauszusehen war:



<sup>1)</sup> Leuckart und Bach, diese Berichte XX, 111.

So liefert die freie Base mit Kohlendioxyd behandelt ein Carbonat, mit salpetriger Säure ein beständiges Nitrit, so färbt sich die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid rothbraun, während sie von mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumdichromatlösung selbst beim Kochen nicht verändert wird.

Das Sulfat scheidet sich in Form sehr leicht löslicher Nadeln beim Verdunsten einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes ab.

Das Carbonat fällt beim Durchleiten feuchter Kohlensäure durch eine ätherische Lösung der Base sofort als ein weisser, voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der an der Luft rasch zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit zerfliesst.

Das Nitrit fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung der Base als weisser Niederschlag zu Boden, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Die wässrige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade das unveränderte Salz in Form einer krystallinischen Masse.

Das Chloroplatinat scheidet sich allmählich in gelben, schwer löslichen Blättchen ab, wenn die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst orange und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen, aus kochendem Wasser kann es indessen ohne Veränderung umkrystallisirt werden.

Eine Platinbestimmung lieferte mit der Formel  $C_6H_{10}(NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$  übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	37.35	37.08 pCt.

Diacetyldiamidohexamethylen wird durch Kochen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gewonnen. Der nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids hinterbliebene Rückstand lieferte nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge eine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Masse, die von heissem Wasser leichter aufgenommen wird und beim Erkalten in wohlausgebildeten Nadeln auskrystallisirt. Diese sind zuerst wasserhell, werden aber bald matt und undurchsichtig. Die Substanz schmilzt erst über  $310^\circ$ , verflüchtigt sich aber allmählich schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Analyse lieferte für die Formel  $C_6H_{10}(NHC_2H_3O)_2$  stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	60.61	60.88 pCt.
H	9.09	9.39 »

Versuche, die weiter unten beschriebene Hydrazinverbindung des Diketons zu dem Diamidohexamethylen zu reduciren, gaben kein

günstiges Resultat, da Zink und Essigsäure nur Anilin und Ammoniak lieferten und bei der Behandlung mit Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol neben viel Hydrazohexamethylen nur wenig von der gewünschten Base gebildet wurde. Ebenso wenig gelang die directe Reduction des Paraphenylendiamins nach der Methode von Bamberger — Natrium und Amylalkohol, da immer nur Spuren einer sich ähnlich verhaltenden Base gewonnen wurden.

In einem Falle wurde hierbei eine beträchtliche Menge von Diamyl-*p*-phenylendiamin erhalten.

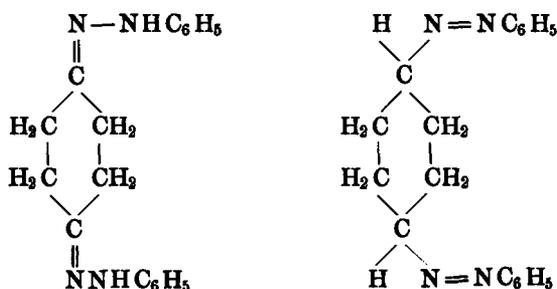
Diamylparaphenylendiamin bildet farblose Krystalle, die bei 49° schmelzen. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel  $C_8H_4(NHC_5H_{11})_2$  übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	76.91 pCt.
H	11.29	11.14 ›
N	11.29	11.53 ›

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich.

#### Di-Phenylhydrazon des *p*-Diketoexamethylens.

Versetzt man die wässrige Lösung des Diketons mit essigsauerm Phenylhydrazin, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der allmählich gelb wird. Der weisse Körper schmilzt bei etwa 125° und verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 150°. Es muss vorläufig dahin gestellt bleiben, ob hierbei eine Umlagerung stattfindet oder ein ursprünglich gebildetes Hydrazon in eine Azoverbindung des Hexamethylens übergeht:



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Diketon zu isoliren, da die Succinylobernsteinsäure sich in alkalischer Lösung direct mit Phenylhydrazin verbindet und sodann beim Ansäuern unter Kohlensäureverlust in dieselbe Substanz verwandelt.

Zur Anstellung dieses Versuches verfährt man genau so, wie oben bei der Anstellung der Succinylobernsteinsäure angegeben worden ist. 4 g Dioxyterephthalsäureäther werden durch kurzes Kochen mit 40 ccm

einer 10procentigen Natronlauge verseift. Die schnell abgekühlte und mit 7 ccm Phenylhydrazin und 30 g 3procentigem Natriumamalgame versetzte Flüssigkeit wird darauf unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen mit Eiswasser bis zum Verschwinden des Natriumamalgame geschüttelt, was ungefähr 5 bis 10 Minuten in Anspruch nimmt. Beim Eingiessen der schnell von ungelöstem Phenylhydrazin abfiltrirten Flüssigkeit in überschüssige Essigsäure scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der bald gelb und unlöslich in kohlensaurem Natron wird, woraus hervorgeht, dass die ursprünglich gebildete Substanz die Phenylhydrazinverbindung der Succinylbernsteinsäure ist. Nach dem Waschen mit diesem Reagens wird die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet kleine Prismen von gelber Farbe und schmilzt bei 150—151° unter Zersetzung und ist identisch mit dem aus dem Diketon gewonnenen. Im reinen Zustande ist er haltbar, im unreinen zersetzt er sich dagegen schon nach einigen Wochen vollständig.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Dihydrazons,  $C_6H_8(=N-NHC_6H_5)_2$ , übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.97	73.55 pCt.
H	6.85	6.90 »
N	19.18	18.80 »

Das Hydrazon ist eine schwache Basis und bildet mit Salzsäure ein unbeständiges Salz, welches in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages ausfällt, wenn man etwas Salzsäure zu der alkoholischen Lösung hinzusetzt. In salzsäurefreiem Alkohol ist es wahrscheinlich wegen theilweisen Zerfalles leichter löslich. Basen machen das Hydrazon aus dem Salze wieder frei, auch beim blossen Liegen an der Luft scheint es Salzsäure zu verlieren, wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht, von denen die erste mit einem frisch bereiteten, die zweite mit einem einige Tage alten Präparat ausgeführt ist.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_8(NNHC_6H_5 \cdot HCl)_2$		I.	II.
Cl	19.45	20.05	17.93 pCt.

#### *p*-Di-Phenylhydrazohexamethylen.

Behandelt man das Hydrazon mit Natrium und Alkohol, so wird es zu der Hydrazinverbindung des Hexamethylens reducirt, welches im Gegensatz zu den Hydrazoverbindungen der aromatischen Gruppe eine starke und sehr beständige Basis ist.

Bei dieser Reaction wird das Hydrazon zur Hälfte in einen festen und zur Hälfte in einen flüssigen Körper verwandelt. Wir glauben, dass in diesen beiden Substanzen die fumaroide und maleinoide Form derselben Hydrazinverbindung vorliegt, können indessen in Bezug auf

die ölförmige Substanz wegen der nicht vollständig stimmenden Analyse diese Ansicht vorläufig nur mit Vorbehalt aussprechen.

Bei dem Diamidohexamethylen gelang uns die Trennung in zwei geometrisch isomere Formen nicht, was indessen bei der geringen, uns zu Gebote stehenden Menge keineswegs gegen die Existenz derselben spricht.

Zur Darstellung der Hydrazinverbindung wurde die heisse Lösung von 5 g des Hydrazins in 80 g Aethylalkohol in kleinen Portionen, aber rasch in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eingetragen, der mit 9 g in kleine Stücke zerschnittenen Natriums beschickt war. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde der Alkohol mit den gebildeten flüchtigen Basen — Anilin und etwas Diamidohexamethylen — mit Wasserdampf übergetrieben. Das zurückbleibende, zum Theil krystallinisch erstarrende Oel wurde darauf mit Alkohol behandelt, welcher den öligen Theil aufnimmt. Die feste Base, welche vermuthlich die fumaroide Form darstellt, ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Sie ist völlig farblos und schmilzt bei 147—148°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel:



stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.97	72.89 pCt.
H	8.11	8.43 »
N	18.92	19.10 »

Das Chlorhydrat fällt beim Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Form von silberweiss glänzenden Blättchen, die in Alkohol sehr schwer, in Wasser schwer löslich sind.

Die ölige Base wurde aus der alkoholischen Lösung durch Oxalsäure gefällt, und das Salz aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen weggeht.

I. 0.2144 g verloren bei 120—125° 0.0098 g an Gewicht.

II. 0.1958 g verloren bei 120—128° 0.0090 g an Gewicht.

Ber. für 1 Mol. Wasser	Gefunden	
	I.	II.
4.46	4.56	4.59 pCt.

Das getrocknete Salz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des neutralen oxalsauren Salzes:



ziemlich übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	62.17	61.67	61.65 pCt.
H	6.74	7.85	7.45 »

aber darauf hinweisen, dass dem Körper noch etwas von einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht Diamidohexamethylen oder ein Zwischenproduct, beigemischt ist.

### Cyanhydrin des Diketo-hexamethylens.

Das Diketon addirt Blausäure mit grösster Leichtigkeit. 1 g Substanz wurde mit 1.5 g Cyankalium zusammen verrieben und unter Umrühren 3 ccm concentrirter Salzsäure tropfenweise zugesetzt. Die dickflüssig gewordene Masse wird darauf nach einigem Stehen mit Wasser behandelt, welches das darin fast unlösliche Cyanhydrin als eine feste Substanz zurückerlässt. Aus dem Waschwasser extrahirte Aether einen leicht löslicheren Körper, von dem wir es dahingestellt lassen, ob er das geometrisch isomere Cyanhydrin ist.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 180°, ist ganz farblos, leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

Von Alkohol wird er sehr leicht, von Aether ziemlich leicht aufgenommen.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel  $C_6H_8(CN)_2OH_2$  übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.95 pCt.
H	6.02	6.34 »

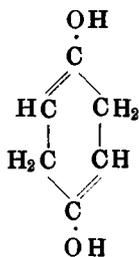
Das Cyanhydrin wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und darauf folgendes Kochen mit Barytlösung verseift. Es bildet sich so ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann, aus dem es sich theils in kurzen dicken Prismen, theils in concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet. Es ist wahrscheinlich ein Salz der  $\alpha$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure. Beim Erhitzen auf 170—180° verliert es 14.28 pCt. entsprechend  $3\frac{1}{2}$  Molekül  $H_2O$ , berechnet 15.67 pCt. Das wasserhaltige Salz gab 33.59 pCt. Baryum, während die Formel  $C_6H_8(OH)_2(CO_2)_2Ba$  34.08 pCt. Baryum verlangt.

Diese Säure entspricht der von Baeyer dargestellten  $\alpha$ -Dibromhexahydroterephthalsäure und muss in diese übergeführt werden können.

Die Darstellung eines Diimids nach der Methode von Knorr gelang nicht. Als das Diketon mit essigsauerm Ammoniak, welches den Succinylornsteinsäureäther so leicht in ein Diimid überführt, behandelt wurde, entstand ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkohol mit schön grüngelber Fluorescenz löste. Dieser Umstand scheint auf einer Neigung des Diketons zur Bildung complicirter Condensationsproducte zu beruhen, welche dem Succinylornsteinsäureäther abgeht. Auch die Darstellung des Glykols wollte nicht

recht glücken. Natriumamalgam verwandelt das Diketon zwar leicht in einen süß schmeckenden Syrup, der aber weder krystallisirt noch flüchtig ist, weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid nach Baumann's Methode krystallisirbare oder destillirbare Producte giebt. Wir glauben daher, dass auch bei dieser Reaction Condensationen stattfinden.

Da die oben beschriebenen Reactionen den Beweis liefern, dass das Tetrahydrochinon Herrmann's weder ein Chinon noch eine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein wahres Diketon ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob der Körper sich auch wie seine Carbäthoxylverbindung, der Succinylobernsteinsäureäther, in der tautomeren Form als Dihydrohydrochinon:



verhalten könnte. Als das Diketon zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 155—165° erhitzt wurde, blieb er fast vollständig unverändert. Mit Chloracetyl 6 Stunden auf 110—120° erhitzt, wurde es zwar, wie die Chlorwasserstoffentwicklung zeigte, angegriffen, aber es wurden keine fassbaren Producte erhalten. Festes Natriumalkoholat in ätherischer Lösung giebt mit der ätherischen Lösung des Diketons einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft rasch bräunt, aber auch aus diesem gelang es nicht, mit Acetylchlorid ein fassbares Product zu erhalten, während Succinylobernsteinsäureäther auf diesem Wege mit der grössten Leichtigkeit acetylirt wird. Wenn nun auch die Natriumverbindung sich möglicher Weise von dem Dihydrohydrochinon ableitet, so besteht doch offenbar nur eine sehr geringe Neigung, aus der Keto- in die Oxyform überzugehen. Diese wird offenbar beim Succinylobernsteinsäureäther durch die Nachbarschaft der Carbäthoxylgruppe hervorgerufen, und man hat daher einstweilen das Diketohexamethylen aus der Reihe der tautomeren Formen zu streichen, was für die Theorie insofern von Wichtigkeit ist, als es zeigt, dass die Ringform allein nicht genügt, um den Widerstand aufzuheben, welcher dem Uebergang der Ketoform in die Oxyform hindernd im Wege steht, sondern dass dazu eine Lockerung

der am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, sei es durch eine Carboxylgruppe — wie bei der Succinylobernsteinsäure —, sei es durch eine zweite Ketogruppe — wie beim Phloroglucin — hinzutreten muss.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**405. Adolf Baeyer und Friedrich Tutein:**  
**Ueber die Reductionsproducte der Oxyterephthalsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das grosse Interesse, welches die reducirte Dioxyterephthalsäure — die Succinylobernsteinsäure — in wissenschaftlicher Beziehung besitzt, veranlaste uns die Reductionsproducte der Oxyterephthalsäure darzustellen. Wir benutzten dazu dieselbe Methode, welche Baeyer und Noyes zur Ueberführung der Dioxyterephthalsäure in Succinylobernsteinsäure angewendet haben, nämlich die Reduction mit Natriumamalgam.

**Darstellung der Terephthalsäure und der Oxyterephthalsäure.**

Die Terephthalsäure wurde anfangs aus *p*-Xylol, später auf leichter zugängliche Weise aus *p*-Toluidin (mittelst der Sandmeyer'schen Reaction, Verseifen des Nitrils und Oxydation der gebildeten *p*-Toluylsäure mit Permanganat) dargestellt.

In einem 5 L fassenden Rundkolben werden 188.0 g Kupfersulfat in 1125.0 g Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210.0 g reines gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80.0 g *p*-Toluidin in 600.0 g Wasser und 150.0 g Salzsäure gelöst, mit 53.0 g Natriumnitrit diazotirt und die Diazoflüssigkeit allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wird noch einige Zeit lang erwärmt und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblich weissen spiessförmigen Nadeln, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt werden, bis die entstandene *p*-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimiren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrirte und gut ausgewaschene *p*-Toluylsäure wird