

Wallach aus Rechts- und Links-Limonen gewonnenen vier isomeren Nitrolaminen zu ziehen.

Diese Erklärung glaubt Hr. Wallach¹⁾ als »nicht wohl anwendbar« bezeichnen zu müssen, weil schon in den Nitrosochloriden dieselben asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten seien, wie in den Nitrolaminen. Dem gegenüber mache ich darauf aufmerksam, dass gerade bei den Halogenderivaten die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms am allerwenigsten zu beobachten ist. Wir finden im Gegentheil, dass die Asymmetrie scheinbar verschwindet, wenn z. B. Hydroxyl durch Halogen ersetzt wird. So entsteht aus der Aepfelsäure inactive Monobrombernsteinsäure²⁾ und aus der activen Mandelsäure die inactive Phenylchlor- oder Bromessigsäure³⁾.

Es wäre mithin wohl möglich, dass aus demselben Limonennitrosochlorid zwei verschiedene Nitrolamine in der angedeuteten Weise entstehen. Ich stimme aber Hrn. Wallach darin gern bei, dass diese Frage nur dann eine reale Bedeutung hat, wenn die betreffenden Nitrolamine durch die weitere Untersuchung als structuridentisch erkannt werden.

433. Adolf Baeyer: Ueber die Beziehungen des Succinyl- bernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Nachdem ich gefunden hatte⁴⁾, dass das Phloroglucin sich unter Einwirkung des Hydroxylamins in ein Derivat des Triketohexamethylens verwandelt, versuchte ich diese Umlagerung auch bei dem Paradioxyterephthalsäureäther zu bewerkstelligen. Als dies nicht gelang, führte ich diesen Aether durch Wasserstoffaddition in Succinylbernsteinsäureäther über⁵⁾, von dem durch Knorr und Bülow's Untersuchungen⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1563.

²⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 130, 21.

³⁾ Easterfield, Jour. chem. soc. 1891, 72.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 428.

⁶⁾ Diese Berichte XVII, 2053.

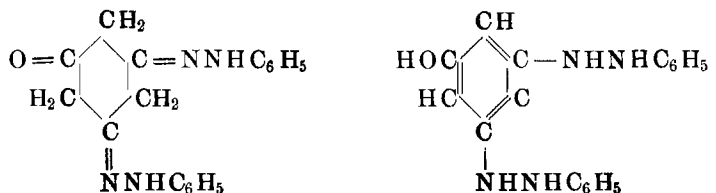
bekannt war, dass er dem Phenylhydrazin gegenüber eine ähnliche tautomere Umlagerung erleidet.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme, dass der Succinylobernsteinsäureäther sich wie ein Paradiketoderivat verhält, wurde nach Knorr's Vorgang ¹⁾ durch Darstellung einer Ammoniakverbindung des Aethers beigebracht, welche ich als Diimid des Succinylobernsteinsäureäthers beschrieb ²⁾.

Nachdem ich dann durch das Studium der Hydroterephthalsäuren zu der Ansicht gelangt war, dass der Succinylobernsteinsäureäther im freien Zustande nicht ein Ketoderivat, sondern ein Dioxydihydroterephthalsäureäther ³⁾ und demnach ebenso wie das freie Phloroglucin ein phenolartiger Körper ist, begann ich eine Reihe von Untersuchungen, welche den Zweck hatten, zu ermitteln, wie weit die Analogie zwischen dem Phloroglucin und dem Succinylobernsteinsäureäther geht.

Als geeignetster Weg zur Beantwortung dieser Frage erschien das Studium der Phenylhydrazinverbindungen beider Substanzen, da bei diesen die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung aus den ursprünglich entstehenden Hydrazonen in Hydrazinverbindungen zu erwarten und auch leicht experimentell nachzuweisen war.

So wurde dann zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin in Gemeinschaft mit Kochendörfer ⁴⁾ in Angriff genommen und gezeigt, dass dieser Körper zwei Moleküle Hydrazin aufnimmt, damit aber nicht ein Hydrazon, sondern eine Hydrazinverbindung bildet, indem das hypothetisch als primäres Product auftretende Hydrazon des Triketohexamethylens durch tautomere Umlagerung in die Hydrazinverbindung des Benzols übergeht.



Der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch die Ueberführung des Condensationsproductes in die entsprechende Azoverbindung mittelst Eisenchlorid geführt.

Wenn nun der Succinylobernsteinsäureäther sich analog verhält, so muss die Phenylhydrazinverbindung desselben ebenfalls nicht ein

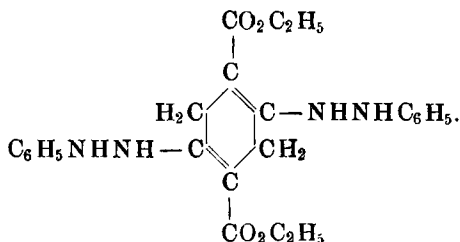
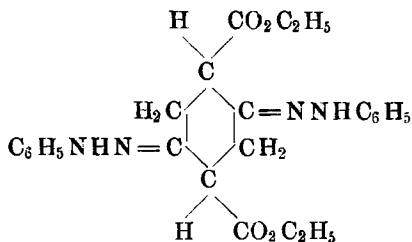
¹⁾ Diese Berichte XIX, 46.

²⁾ Diese Berichte XIX, 429.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 190. Diese Berichte XXII, 2169.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2189.

Hydrazon, sondern eine Hydrazinverbindung der Dihydroterephthalsäure sein.



Der Beweis hierfür ist in den beiden folgenden, in Gemeinschaft mit R. Jay, L. Jackson und G. v. Brüning ausgeführten Untersuchungen erbracht.

Da nun das der Succinylobernsteinsäure zu Grunde liegende Diketohexamethylen nach den Untersuchungen von mir und Noyes¹⁾ sich ganz wie ein Diketon verhält, so ist die Umwandlung des letzteren in ein dem Phloroglucin ähnliches Phenol der Gegenwart der Carbäthoxylgruppe zuzuschreiben.

Die Thatsache, dass man durch einfache Substitution im Ring ein Hydroxylderivat des Dihydrobenzols erhalten kann, welches alle Eigenschaften eines vom Benzol abgeleiteten Phenols — des Phloroglucins — zeigt, ist von fundamentaler Bedeutung für die Benzoltheorie. Denn wenn der doppelten Bindung im Dihydrobenzol, welche sich nach der Erlenmeyer'schen Regel durch Hydroxylierung in eine Ketogruppe umlagert, durch die Gegenwart einer Carbäthoxylgruppe der Charakter der doppelten Bindung im Phloroglucin verliehen werden kann, so steht dem nichts entgegen, anzunehmen, dass durch anderweitige Substitution oder sonstige Veränderung im Molekül die Befestigung der doppelten Bindung den Grad von Stabilität zu erreichen vermag, welchen wir bei den gewöhnlichen Benzolverbindungen beobachten. Der Einwand, dass die Parastellungen im Succinylobernstein-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2168.

säureäther Veranlassung zur Befestigung der doppelten Bindung geben, ist durch die Beobachtung von mir und Tutein ¹⁾ zu beseitigen, dass die Monoxytetrahydroterephthalsäure sich ganz ähnlich wie die Succinylobernsteinsäure verhält.

434. Adolf Baeyer, R. Jay und L. Jackson: Die Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Knorr und Bülow ²⁾ haben durch Kochen von Succinylobernsteinsäureäther mit Phenylhydrazin, Toluol und etwas Essigsäure verschiedene nicht näher untersuchte Substanzen erhalten, von denen die eine — Diphenylzinsuccinylobernsteinsäureester genannte — die Zusammensetzung eines doppelten Phenylhydrazons des Succinylobernsteinsäureäthers besitzt.

Die Reaction verläuft viel einfacher, wenn man das Phenylhydrazin ohne Zusatz von Essigsäure in alkoholischer Lösung einwirken lässt, indem dabei nur der eben genannte Körper von gelber Farbe neben einem isomeren von weisser Farbe entsteht.

Zur Darstellung dieser beiden Substanzen verfährt man nach einer von uns aufgefundenen und später von G. von Brüning verbesserten Methode folgendermaassen:

Zu einem Gemisch von 5 g fein zerriebenem Succinylobernsteinsäureäther und 15 ccm absolutem Alkohol werden 4.2 g Phenylhydrazin zugesetzt — es können übrigens auch grössere Mengen genommen werden. Nachdem auf dem Wasserbade erwärmt worden ist, bis vollständige Lösung eingetreten, überlässt man die Flüssigkeit 3 bis 4 Tage sich selbst, filtrirt das alsdann abgeschiedene Gemenge des weissen und gelben Körpers ab und kocht dasselbe mit Alkohol aus. Beim Abkühlen des Filtrates scheidet sich der weisse Körper ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten wird. Der gelbe Körper, welcher in Alkohol so gut wie unlöslich ist, wird durch wiederholtes Auskochen damit gereinigt. Die ursprüngliche Mutterlauge liefert bei längerem Stehen und allmählichem Versetzen mit Wasser noch weitere Mengen beider Sub-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2178.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2053.