

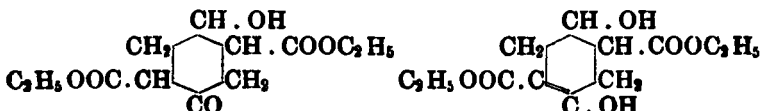
## 49. B. Stollé: Ueber die Hydrirung des Succinylobernsteinsäureesters.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Die Trennung der bei dem Behandeln des Succinylobernsteinsäureesters mit Natriumamalgam entstehenden Hydrirungsproducte gelingt, wenn man die vom Quecksilber abgegossene Lösung derselben mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne bringt, das so gewonnene Salzgemenge mit Alkohol und Salzsäure esterificirt und das Estergemisch der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterwirft.

Dihydrosuccinylobernsteinsäureäthylester oder Tetrahydrodioxyterephthalsäurediäthylester,



Die unter 14 mm Druck bei 218—219° (I und II) und bei 219—220° (III und IV) übergelenden Fractionen ergaben gut stimmende Analysenzahlen.

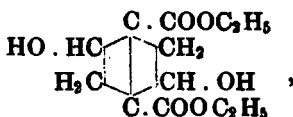
C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 55.81,

H 6.97.

Gef. » 56.00, 55.79, 56.03, 55.74, » 6.89, 7.13, 7.03, 7.23.

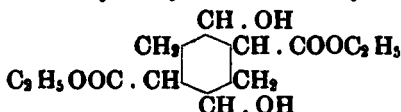
Dickflüssiges Oel, wenig löslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Mit Soda und Permanganat in der Kälte Braunfärbung.

Der isomere Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureester<sup>1)</sup>,



schmilzt bei 128°.

Tetrahydrosuccinylobernsteinsäureäthylester = Hexahydrodioxyterephthalsäureäthylester,



Aus dem Estergemisch, wie auch aus dem beim Fractioniren desselben erhaltenen Antheil II (Antheil I Dihydrosuccinylobernsteinsäureester, Antheil II Dihydrosuccinylobernsteinsäureester und Tetrahydro-

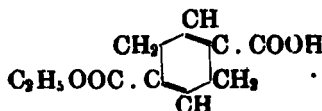
<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 20, 2801.

succinylobernsteinsäureester, Antheil III Dihydroterephthaläthylester-säure) schieden sich weissgelbe, krystallinische Massen aus, die mit Aether ausgewaschen, rein weiss wurden und, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 135—136° zeigten. Etwas löslich in Wasser; mit Soda und Permanganat keine Braunfärbung. Auch der Chinit<sup>1)</sup> ist in der Kälte gegen Permanganat beständig, während Paradiketo-hexamethylen und Succinylobernsteinsäureester oxydirt werden.

$C_{13}H_{20}O_6$ . Ber. C 55.38, H 7.69.

Gef. » 54.81, » 7.72.

Der beim Fractioniren des Estergemisches höchst siedende und, da schnell erstarrende, aus dem Schwanzkolben destillirte Antheil III wurde mit Aether ausgewaschen und mehrfach aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Feine, seidenglänzende Nadelchen, die bei 178—179° schmolzen. In kohlensaurem Natrium löslich, mit Säuren wieder ausfällbar. Die Analysen ergaben auf Dihydroterephthaläthylester-säure gut stimmende Zahlen.

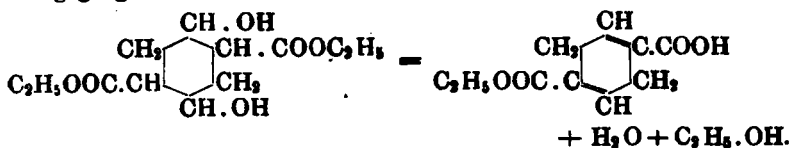


$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.01, 61.26, » 6.01, 6.26.

Verseift man die Dihydroterephthaläthylestersäure durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches, wie die  $\Delta$ -1.4-Dihydroterephthalsäure<sup>2)</sup>, ohne zu schmelzen sublimirt.

Was die Entstehung der Dihydroterephthaläthylestersäure anbelangt, so dürfte dieselbe durch Wasserabspaltung und Verseifung einer Aethoxylgruppe aus Hexahydrodioxyterephthalsäuredimethylester bei der Destillation entstanden sein, indem Letzterer nur zum Theil unzersetzt übergegangen wäre.



Auffallend würde sein, dass nur eine Aethoxylgruppe verseift wird, doch tritt ein Gleiches nach Baeyer<sup>3)</sup> beim Behandeln des Dihydroterephthalsäuredimethylesters mit alkoholischem Kali und Zusatz von wenig Wasser ein, wobei nur eine Methoxylgruppe verseift wird.

<sup>1)</sup> A. d. Baeyer, diese Berichte 25, 1038.

<sup>2)</sup> A. d. Baeyer, Ann. d. Chem. 245, 143.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146.

Die Verseifung muss während der Destillation stattgefunden haben, da die ätherische Lösung des rohen Esters mit kohlensaurem Natrium behandelt worden war.

Der Versuch, durch Erhitzen von Hexahydrodioxyterephthalsäurediäthylester Dihydroterephthäläthylestersäure zu erhalten, steht noch aus.

Entsprechende Methylester sind beim Behandeln des Salzgemeses mit Methylalkohol und Salzsäure gewonnen worden.

**Dihydrosuccinylobernsteinsäuremethylester oder Tetrahydrodioxyterephthalsäuremethylester.**

Dickflüssiges Oel; Sdp. 211—212° bei 14 mm Druck. Wenig löslich in Wasser; auf Zusatz von Soda und Permanganat Braunfärbung.

$C_{10}H_{14}O_6$ . Ber. C 52.17, H 6.08.  
Gef. » 52.06, » 5.77.

**Tetrahydrosuccinylobernsteinsäuremethylester = Hexahydrodioxyterephthalsäuremethylester**

bleibt bei dem Behandeln des rohen Methylestergemisches mit Aether, da in demselben kaum löslich, grösstentheils zurück. Krystallisirt aus Methylalkohol in schönen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 187°; sublimirt bei schnellem Erhitzen unzersetzt. Löslich in Chloroform. Mit Soda und Permanganat keine Braunfärbung.

$C_{10}H_{16}O_6$ . Ber. C 51.72, H 6.89.  
Gef. » 51.51, 51.49, » 6.86, 6.86.

**Dihydroterephthalmethylestersäure**

krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadelchen. Baeyer<sup>1)</sup> giebt den Schmp. 225° an; ich fand denselben etwas niedriger zu 223—224°. Sublimirt bei höherem Erhitzen; mit Soda und Permanganat Braunfärbung.

$C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.34, H 5.49.  
Gef. » 59.02, 59.39, » 5.36, 5.59.

Die Untersuchung wird fortgeführt.

Leidelsberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 245, 146; 251, 272.