

Neben der Methylcitraconsäure erhält man bei der Destillation der Aethyläpfelsäure noch etwas Methyl-itaconsäure in verzwillingten Prismen vom Schmp. 166—167^o 1).

$C_6H_8O_4$. Ber. C 49.98, H 5.59.
Gef. » 49.70, » 5.84.

Auch ganz geringe Mengen von Methyl-mesaconsäure konnten im Destillationsproduct nachgewiesen werden: mehr von dieser Säure liefert die Aethyläpfelsäure, wenn man sie mit 60-procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler etwa zwei Stunden erwärmt. Die in einer Ausbeute von ca. 7 pCt. erhaltenen feinen Kryställchen von Methyl-mesaconsäure schmolzen bei 194—196^o 2).

$C_6H_8O_4$. Ber. C 49.98, H 5.59.
Gef. » 49.80, » 5.65.

Bei der Darstellung des zu diesen anspruchslosen Untersuchungen über Aethyläpfelsäure nothwendigen Aethyl-oxalessigesters wurden zwei Wege eingeschlagen, indem Oxalester und Buttersäureester einerseits mit metallischem Natrium, andererseits mit Hilfe von alkoholfreiem Natriumäthylat condensirt wurden; die zweite Methode liefert viel bessere Ausbeuten und ein reineres Product, aber beim Arbeiten nach der ersten wurden wir zur Beobachtung eines interessanten rothen Nebenproductes geführt, von dessen näherer Untersuchung die nachstehende Abhandlung berichten soll.

Basel, Mai 1904. Universitätslaboratorium I.

356. Fr. Fichter und Adolf Willmann: Ueber Synthesen dialkylirter Dioxychinone durch Ringschluss.

(Eingegangen am 28. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Darstellung von Aethyl-oxalessigester aus Oxalester und Buttersäureester in ätherischer Lösung unter Mitwirkung von Natriummetall entsteht eine gelbroth gefärbte, in Alkali mit violetter Farbe lösliche Substanz sehr flüchtiger Natur als Nebenproduct, die bei der Destillation des Aethyl-oxalessigesters im Vacuum mit den Dämpfen des Esters übergeht und sich im Destillat in feinen blättrigen Krystallen abscheidet. Bei vielen Versuchen, die angestellt wurden, um ohne Rücksicht auf die Ausbeute an Aethyl-oxalessigester die Bildung der rothen Substanz zur Hauptreaction zu machen, zeigte es sich, dass eine Vermehrung der Menge des Natriums, sowie eine Vermehrung der Menge des Buttersäureesters günstig ist zur Gewinnung des neuen Körpers: immerhin erzielen wir auch nach dem ausprobirten Verfahren noch keine guten Ausbeuten.

1) Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 36 [1889].

2) Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 42 [1889].

Zu 5 g fein geschnittenem Natrium, das sich unter 100 ccm absolutem Aether befindet, lässt man zuerst 14 ccm Oxalester und dann in kleinen Portionen 25 ccm Buttersäureester zufließen, wobei die heftige Reaction durch gelegentliches Eintauchen in ein kaltes Wasserbad zu mässigen ist. Nach etwa 8-tägigem Stehen ist das Natrium aufgezehrt: man versetzt mit Wasser, hebt die ätherische Schicht mit den unverbrauchten Estern ab und säuert die braunroth gefärbte, wässrige Schicht an, worauf der rothe Körper, mit öligen und harzigen, stark riechenden Verunreinigungen vermengt, ausfällt; er wird durch Krystallisation gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 0.6 g.

Unsere Beobachtung der Bildung rother Substanzen bei der Synthese alkylirter Oxalessigester ist nicht die erste auf diesem Gebiet. In der Dissertation Ed. Arnold's¹⁾, eines Schülers von W. Wislicenus, ist ein Nebenproduct der Darstellung des Methyloxalessigesters aus Oxalester und Propionsäureester bei der Einwirkung von Natriummetall erwähnt, das unserem rothen Körper äusserst ähnlich ist. Arnold giebt für seine Substanz die empirische Formel C_2H_2O : er hatte zu kleine Mengen unter Händen, um sie näher untersuchen zu können.

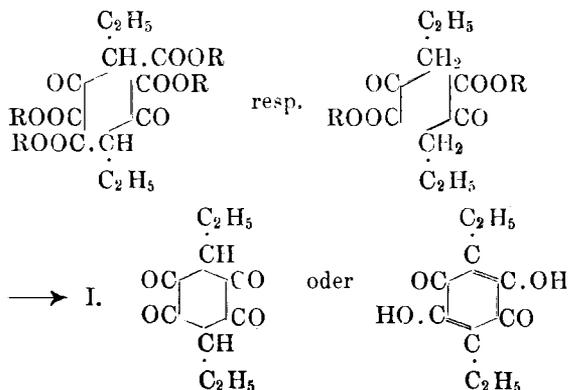
Der rothe Körper aus Oxalester und Buttersäureester besitzt die Zusammensetzung $C_5H_6O_2$, sodass also die Formel der Arnold'schen Substanz, vorausgesetzt, dass die beiden Producte homolog sind, mindestens zu verdoppeln wäre.

$C_5H_6O_2$. Ber. C 61.20,

H 6.16.

Gef. » 61.59, 61.30, 61.17, » 6.49, 6.30, 6.26.

Die genaue Untersuchung der eigenthümlichen rothen Substanz hat ergeben, dass dieselbe ein *p*-Diäthyl-dioxy-chinon (I) ist, dessen Bildung aus dem Aethyl-oxalessigester oder aus dem daraus intermediär entstehenden Butyrylameisensäureester durch einen Ringschluss erfolgen kann, der viele Aehnlichkeit mit der v. Pechmann'schen Synthese des *p* Xylochinons aus Diacetyl²⁾ besitzt.



¹⁾ Dissertation, Würzburg 1888, S. 8.

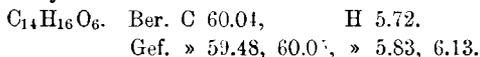
²⁾ Diese Berichte 21, 1417 [1888].

Es ist uns indessen nicht gelungen, diesen Ringschluss mit fertigem Aethyl-oxalessigester oder Butyrylameisensäureester¹⁾ durch die Einwirkung von Natriummetall zu erzwingen; die Reaction durchläuft vielleicht andere Zwischenstadien.

Das *p*-Diäthyl-dioxy-chinon krystallisirt aus Alkohol oder aus Eisessig in feinen Blättchen, aus Benzol in Nadelchen, von gelbrother Farbe. Es löst sich auch in Aether und Aceton, kaum in Wasser; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine blau-violette Lösung. Es ist sehr flüchtig, auch mit Wasserdampf; im Vacuum lässt es sich unter 15 mm Druck bei 196° sublimiren. Der Schmelzpunkt (im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen bestimmt) liegt bei 217—218°.

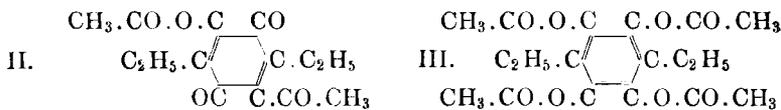
In Alkalien, auch in Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Ammoniak, löst es sich in der Kälte leicht auf zu einer violetten Lösung, aus der es beim Ansäuern wieder ausfällt; auch in Natriumacetat löst es sich, wenn gleich unvollständig, auf. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit löslichen Calcium- oder Baryum-Salzen fast schwarze, glänzende, krystallinische Niederschläge von Salzen, die indessen weitgehender Hydrolyse unterworfen sind, sodass ihre Analysen wechselnde und immer zu niedrige Metallgehalte ergeben. Dieser Umstand hat uns lange den wahren Sachverhalt verschleiert, da wir auf Grund der Salzanalysen das Molekulargewicht der rothen Substanz zu hoch annahmen.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das *p*-Diäthyl-dioxy-chinon unter sichtbarer Hellerfärbung über in das *p*-Diäthyl-dioxy-chinon-diacetat (II) das, mit Wasser gefällt, aus Alkohol in grossen gelben Nadeln krystallisirt und bei 130° schmilzt.



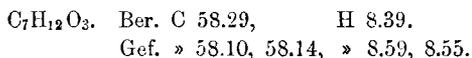
Molekulargewicht ebullioskopisch in Benzol: Ber. 280.1. Gef. 282.4.

Das Diäthyl-dioxychinon-diacetat lässt sich schon durch Natriumcarbonat leicht wieder verseifen.



Schmelzen des *p*-Diäthyl-dioxychinons mit Benzoësäureanhydrid bewirkt die Bildung des *p*-Diäthyl-dioxy-chinon-dibenzoats,

¹⁾ Butyryl-ameisensäure gewannen wir durch Verseifung von Aethyl-oxalessigester mit verdünnter Schwefelsäure: der Ester, dargestellt mit Hülfe von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure, siedet bei 179—180° und besitzt einen an Brenztraubensäureester erinnernden Geruch.



$(C_2H_5)_2C_6O_2(O.COC_6H_5)_2$, das als blassgelber, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag zurückbleibt und aus Benzol in feinen Flittern vom Schmp. 201° krystallisirt.

$C_{24}H_{20}O_6$. Ber. C 71.26, H 4.99.

Gef. » 71.14, » 5.06.

Reductionsmitte, wie Zinkstaub in Eisessig, geben bei der Einwirkung auf *p*-Diäthyl-dioxychinon farblose Lösungen, die aber schon durch den Luftsauerstoff wieder zum Chinon rückoxydirt werden. Leicht gelingt es, durch Reduction und gleichzeitige Acetylierung ein Acetylderivat des unbeständigen farblosen Productes zu fassen: es ist zu betrachten als *p*-Diäthyl-tetraoxy-benzol-tetraacetat (III) und krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Krystallblättchen vom Schmp. 213° .

$C_{18}H_{22}O_8$. Ber. C 59.00, H 6.05.

Gef. » 58.91, 58.90, » 6.62, 6.07.

Auch das gelbe *p*-Diäthyl-dioxychinondiäacetat lässt sich durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in ein ziemlich beständiges Derivat des *p*-Diäthyltetraoxybenzols, das *p*-Diäthyl-tetraoxy-benzoldiäacetat (Formel IV, s. S. 2388) überführen, das aus Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 205° herauskommt und in feuchtem Zustand schon für sich, noch leichter bei Gegenwart von Alkalien der Verseifung und Oxydation anheimfällt.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.54, H 6.42.

Gef. » 59.36, » 6.62.

Wird das *p*-Diäthyl-tetraoxy-benzol-diäacetat mit Benzoesäureanhydrid zusammengeschmolzen, so verwandelt es sich unter Verdrängung der vorhandenen Acetylgruppen in das *p*-Diäthyl-tetraoxy-benzol-tetrabenzoat, $(C_2H_5)_2C_6(O.COC_6H_5)_4$, das, in Alkohol schwer löslich, am besten aus Eisessig krystallisirt, und zwar in farblosen Kryställchen vom Schmp. 275° .

$C_{38}H_{30}O_8$. Ber. C 74.24, H 4.92.

Gef. » 74.09, 74.03, » 5.14, 5.09.

Das *p*-Diäthyl-dioxychinon ist isomer mit dem Dioxythymochinon von Ladenburg und Engelbrecht¹⁾ und von Zincke²⁾. Dass es damit — trotz des naheliegenden Schmelzpunktes — nicht identisch ist, beweisen die ausführlich beschriebenen Acylderivate, die durchweg höher schmelzen als die entsprechenden Abkömmlinge des Dioxythymochinons.

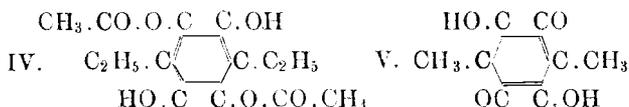
Vom nicht substituirten Dioxychinon, dessen Kenntniss wir den klassischen Untersuchungen von Nietzki³⁾ verdanken, unterscheidet

¹⁾ Diese Berichte 10, 1223 [1877]. ²⁾ Diese Berichte 14, 95 [1881]

³⁾ Nietzki und F. Schmidt, diese Berichte 21, 2374 [1888].

sich das *p*-Diäthylendioxychinon sehr charakteristisch durch die Farbe seiner Lösung in Alkali und durch die Reactionslosigkeit gegenüber Hydroxylamin und *o*-Diaminen, welche an das Verhalten der Chloranilsäure erinnert¹⁾.

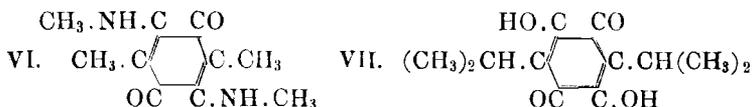
Das Diäthylendioxychinon zieht auf Chrom- und Eisen-Beize in dunkel oliven Tönen



Wenn es nach dem Mitgetheilten noch wirklich eines Constitutionsbeweises für die Natur des durch Ringschluss erhaltenen *p*-Diäthylendioxychinons bedarf, so mögen unsere Versuche mit dem Arnoldschen Körper die Grundlagen schaffen.

Jene Substanz muss folgerichtig aufgefasst werden als Dioxyxylochinon oder Dioxyphloron (V). Sie wird genau wie das *p*-Diäthylendioxychinon gewonnen durch Einwirkung von Propionsäureester auf Oxalester unter Mithilfe von Natriummetall, aber in schlechterer Ausbeute als das Homologe. Wir erhielten das Dioxyxylochinon aus Eisessig oder aus Benzol in braunrothen Nadeln vom Schmp. 245° (im geschlossenen Schmelzröhrchen): es löst sich in Aether, ferner in den schwächsten Alkalien, in Natriumacetat schon in der Kälte, mit blavioletter Farbe; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine blau-violette Lösung. Es zieht auf Beizen schwächer als das Diäthylhomologe.

Die Constitutionsformel des Dioxyxylochinons haben wir sicher festgelegt durch eine Synthese auf anderem Wege. Lässt man nämlich auf *p*-Xylochinon in alkoholischer Lösung Methylamin einwirken, so erhält man ein graubraunes Krystallpulver, das sich aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiren lässt und den Schmp. 227° aufweist. Es ist zu betrachten als Bismethylamino-xylochinon (VI) und geht beim Kochen mit 33-procentiger Schwefelsäure leicht über in das rothbraune Dioxyxylochinon, das in Folge seiner grossen Flüchtigkeit in den Kühler sublimirt, und sich in jeder Beziehung als identisch erwies mit dem auf dem Wege des Ringschlusses erhaltenen Präparat.



¹⁾ Oder der Nitranilsäure, vergl. z. B. Nef, Americ. chem. Journ. 11, 17 [1889], der mit Hydroxylamin ein Salz statt eines Oxims erhielt.

Auch der Isovaleriansäureester eignet sich zur Gewinnung eines Dioxychinons auf dem beschriebenen synthetischen Wege. Bei der ungefähr in derselben Weise vorgenommenen Condensation von Oxal-ester und Isovaleriansäureester in absolut-ätherischer Lösung bei Gegenwart von reichlichen Mengen metallischen Natriums erhält man bei der Anfarbeitung der Reactionsproducte (neben rothbraunen, öligen, unangenehm riechenden Substanzen) rothe Flocken des neuen Dioxychinons, das aus Eisessig in prachtvollen, dunkelrothen, mit gezackten Rändern versehenen Blättern krystallisirt. Das *p*-Diisopropyl-dioxy-chinon (VII) lässt sich auch aus Benzol krystallisiren und schmilzt im geschlossenen Schmelzröhrchen bei 154°. Es löst sich auch in Alkohol und Aether; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine blauviolette Lösung. In Alkalien löst es sich in der Kälte, auch in Natriumbicarbonat, in Natriumacetat erst beim Erwärmen, zu den rothvioletten Alkalisalzen. Es sublimirt leicht, unter 15 mm Druck bei 165—168°. Auf Eisenbeize färbt es dunkelolive mit bräunlicher Nuance, auf Chrombeize olive, und zieht besser als das *p*-Diäthylidioxychinon.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.25, H 7.15.
Gef. » 63.82, 64.11, » 7.62, 7.43.

Molekulargewicht Ber. 224.1. Gef. ebullioskop. in Benzol 245.6.
» kryoskop. » » 219.4¹⁾.

Das Silbersalz des Diisopropyldioxychinons bildet ein rothbraunes Pulver und scheidet beim Erwärmen mit Wasser einen Silberspiegel ab. Das mit Hilfe der berechneten Menge Natriumäthylat durch Verdunsten im Vacuumexsiccator gewonnene Natriumsalz stellt dunkelviolette, Krystallalkohol enthaltende Nadeln dar.

$C_{12}H_{14}O_4Na_2$. Ber. Na 17.16. Gef. Na 16.95.
 $C_{12}H_{14}O_4Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 21.84. Gef. $C_2H_5.OH$ 22.28.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat in kleinen Portionen entsteht aus dem *p*-Diisopropyldioxychinon nach kurzer Zeit unter sichtlicher Entfärbung das *p*-Diisopropyldioxychinon-diacetat (Formel VIII, s. S. 2390), das, nach der Fällung mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt, sehr schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 137.5¹⁾ bildet, die in Benzol und Aceton leicht löslich sind.

$C_{16}H_{20}O_6$. Ber. C 62.31, H 6.54.
Gef. » 62.29, 62.15, » 6.94, 6.84.

Molekulargewicht: Ber. 308.1. Gef. ebullioskop. in Benzol 312.6.

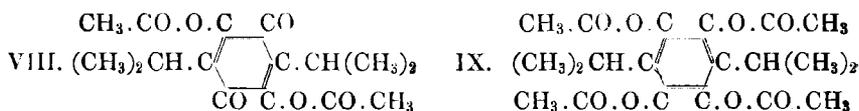
Durch kurzes Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und Essigsäureanhydrid gewinnt man aus dem *p*-Diisopropyldioxychinon das *p*-Diiso-

¹⁾ Bei der letzteren Bestimmung erfreuten wir uns der Unterstützung der HHrn. Prof. Dr. Kahlbaum und M. Steffens, wofür ihnen auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

propyl-tetraoxy-benzol-tetraacetat (IX), das aus Alkohol in schönen farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 245° herkommt.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 60.88, H 6.64.

Gef. » 61.09, » 6.93.



Die Untersuchung der interessanten Reactionsproducte, welche durch diese Synthese *p*-dialkylierter Dioxychinone mit Leichtigkeit erhalten werden, ist noch nicht abgeschlossen. Wir hoffen, in Bälde weitere Mittheilungen aus diesem Gebiet machen zu können.

Basel, Mai 1904. Universitätslaboratorium I.

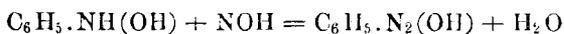
357. Angelo Angeli: Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In den letzten Jahren haben F. Angelico und ich¹⁾ gezeigt, dass die Salze der Nitrohydroxylaminsäure²⁾ $H_2N_2O_3$, der Sulphydroxamsäure und der Benzolsulphydroxamsäure mit grösster Leichtigkeit gespalten werden unter Bildung des Restes »NOH«, den wir »Nitroxyl« genannt haben, und der Salze der salpetrigen oder schwefligen Säure bezw. der Benzolsulfinsäure. Das Nitroxyl ist höchst wahrscheinlich als das »Dioxyammoniak« zu betrachten, da man bei der Oxydation von Hydroxylamin mit der Caro'schen Säure eine Lösung erhält, die ganz dieselben Eigenschaften zeigt³⁾: $NH_2(OH) \rightarrow NH(OH)_2 \rightarrow NOH$.

Das Nitroxyl reagirt äusserst leicht mit vielen Substanzen, und die Reactionen gehen in der Mehrzahl der Fälle glatt und quantitativ vor sich: so addirt es sich an Aldehyde unter Bildung von Hydroxamsäuren, an Nitrosoderivate unter Bildung von Nitrosohydroxylaminen, liefert mit secundären, aliphatischen Aminen Tetrazone und polymerisirt sich unter Bildung von untersalpetriger Säure.

Neuerdings habe ich nun constatiren können, dass es mit Phenylhydroxylamin unter Bildung von Diazobenzolhydrat reagirt:



¹⁾ Gazzetta chimica 30 I, 593 u. f.

²⁾ Angeli, Gazzetta chimica 26 II, 17.

³⁾ Angeli und Angelico, Rend. Lincei 10 II, 303 [1901].