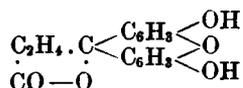


Der Zerfall des Succineins bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Benzoylierungsversuchen ist an sich auffällig; er ist es noch mehr, da die Acetylierung gelingt ohne Abspaltung von Hydrochinon. Man könnte deshalb meinen, daß auch bei der Acetylierung nur Hydrochinonacetat gebildet wäre, womit aber Eigenschaften und Zusammensetzung des Acetylierungsproduktes im Widerspruch sind. Unerwartet ist ferner, daß bei der Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Hydrochinon nur 1 Mol. Wasser austritt, da die Stellung der Hydroxylgruppen die Bildung des Pyronringes begünstigt. Diese erfolgt aber erst bei der Acetylierung. Bei dem Versuche, durch Verseifung des Acetats zu dem Körper



zu gelangen, trat wieder Zerfall des Moleküls ein. Auch gelang es nicht, den Pyronkörper durch wasserabspaltende Mittel aus dem Succinein zu gewinnen.

Braunschweig, Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

417. Richard Meyer und Karl Marx: Zur Tautomerie des Succinylchlorids.

(Eingegangen am 22. Juni 1908.)

Vor längerer Zeit ist im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Estern der Phthalsäure und Tetrachlorphthalsäure dargestellt worden, einerseits aus den Silbersalzen dieser Säuren, andererseits aus ihren Chloriden¹⁾. Beide Reihen von Estern erwiesen sich als identisch; die Bildung isomerer Ester war in keinem Fall beobachtet worden. Da die Silbersalze und die aus ihnen entstehenden Ester wohl unzweifelhaft symmetrisch konstituiert sind, das Phthalylchlorid aber bei einer ganzen Reihe anderer Umsetzungen im Sinne der unsymmetrischen Formel reagiert, so konnten diese Feststellungen wohl als Beweis für den tautomeren Charakter des Phthalylchlorids gelten²⁾.

Wir haben nun das dem Phthalylchlorid in seinem Verhalten so ähnliche Succinylchlorid in der gleichen Richtung untersucht³⁾. Bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Alu-

¹⁾ R. Meyer und A. Jugilewitsch, diese Berichte 30, 780 [1897].

²⁾ Vergl. dagegen V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organ. Chem. Bd. II, T. I, S. 584. ³⁾ K. Marx, Dissertat., Braunschweig 1907.

miniumchlorid erhielt V. Auger das Succinophenon und das isomere γ -Diphenylbutyrolacton ¹⁾, woraus er den Schluß zog, daß das Succinylchlorid ein Gemisch der symmetrischen und der unsymmetrischen Verbindung ist. Eine Bestätigung hierfür erblickte er in dem Verhalten des Succinylchlorids zu Ammoniak ²⁾. Kurz darauf hat dann W. O. Emery den Bernsteinsäuremethylester dargestellt 1. aus bernsteinsaurem Silber- und Methyljodid, 2. aus Succinylchlorid und Natriummethylat. Beide Ester zeigten denselben Schmp. 19°, denselben Sdp. 80° (bei 10—11 mm) und annähernd dieselbe Dichte ³⁾.

Unsere Versuche ergaben eine Anzahl Bernsteinsäureester, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest und durch einen scharfen Schmelzpunkt charakterisiert sind. In jedem Falle waren die beiden, auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate völlig identisch, sie hatten denselben Schmelzpunkt, gleiche Krystallform und Löslichkeit. In keinem Falle konnte aus den Mutterlaugen, welche sorgfältig daraufhin untersucht wurden, ein Isomeres isoliert werden. — In derselben Weise und mit dem gleichen Erfolge wurde eine Anzahl Ester der »gewöhnlichen« (schwer löslichen) Dibrombersteinsäure dargestellt und untersucht.

Ester der Bernsteinsäure.

Bersteinsaurer Benzylester.

a) Aus bernsteinsaurem Silber und Benzyljodid. Zu diesen wie den folgenden Versuchen diente ein Silbersalz, welches durch Fällung erhalten und in einem Exsiccator aus braunem Glase getrocknet war. Es stellte ein weißes, im Dunkeln unveränderliches Pulver dar.

Die beiden Körper wurden in der berechneten Menge zusammengerieben, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur eine deutliche Reaktion eintrat, kenntlich durch merkbare Wärmeentwicklung und Gelbfärbung infolge der Bildung von Jodsilber. Das bei 24° schmelzende Benzyljodid verflüssigt sich dabei, so daß die ganze Masse feucht wird. Zur Vollendung der Umsetzung wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden war. Die beim Erkalten wieder fester gewordene Masse wurde im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, wobei reines Jodsilber zurückblieb. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung resultierte ein Öl, das nach einiger Zeit zu einer vaselinähnlichen Masse erstarrte. Auf dem Tonteller hinterließ diese einen weißen, seifenartig sich anführenden Körper,

¹⁾ Bull. soc. chim. [1] 49, 323, 345 [1888].

²⁾ Vergl. dagegen D. Vorländer, diese Berichte 30, 2268 [1897].

³⁾ Diese Berichte 22, 3184 [1889].

der aus Petroleumbenzin in flachen Säulen mit aufgesetzten Domen anschoß und nach mehrmaligem Umkrystallisieren den konstanten Schmp. 49—50° zeigten. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform; unlöslich in Wasser.

0.1957 g Sbst.: 0.5182 g CO₂, 0.1082 g H₂O.

C₂H₄(COO C₇H₇)₂. Ber. C 72.4, H 6.1.

Gef. > 72.2, > 6.2.

Die Tonscherben wurden mit Äther extrahiert und ergaben nur noch eine kleine Menge desselben Körpers.

b) Aus Succinylchlorid und Benzylalkohol. Zur Bereitung des Natriumbenzylats erwies es sich zweckmäßig, den über geglühter Pottasche getrockneten Benzylalkohol in wasserfreiem Äther zu lösen und nach Zufügung der berechneten Menge Natriumdraht auf dem Wasserbade unter Rückfluß zu kochen. Nach 2—3 Tagen war das Natrium zum größten Teil gelöst, die letzten Mengen, welche vom Benzylate eingeschlossen waren, ließen sich nicht völlig entfernen. Infolgedessen traten beim Zugeben des Succinylchlorids kleine Feuererscheinungen auf, so daß mehrmals die ganze Masse in Brand geriet. Deshalb wurde das Benzylat mit wasserfreiem Äther übergossen und darauf die berechnete Menge Succinylchlorid hinzugefügt. Die Reaktion trat sofort ein, die Lösung erwärmte sich, wurde aber noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wurde nun im Scheidetrichter mit Sodalösung und einer weiteren Menge Äther geschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieb nur eine geringe Menge eines Öls zurück, das auch im Eisschrank flüssig blieb, aber beim Impfen mit einigen Kryställchen des aus dem Silbersalze gewonnenen Esters erstarrte. Der Körper ließ sich aus Petroleumbenzin umkrystallisieren und wurde durch den Schmp. 49—50° mit dem aus dem Silbersalz gewonnenen Ester identifiziert. Zur Elementaranalyse reichte die Menge nicht hin.

Die vom Äther getrennte Sodalösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdunsten blieb ein weißer krystallinischer Körper zurück, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroleumbenzin den Schmp. 120° zeigte. Vermutlich lag ein Gemisch von freier Bernsteinsäure und dem sauren Benzylester vor.

Der Bernsteinsäuredibenzylester wurde bereits von Del Zanna und Guareschi aus bersteinsäurem Silber und Benzylbromid dargestellt¹⁾; später von C. A. Bischoff und A. v. Hedenström²⁾ aus Bernsteinsäure und Benzylalkohol und ferner aus Succinylchlorid und Benzylalkohol. Erstere gaben den Schmelzpunkt zu 41.5—42.5° an; die

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 11, 256.

²⁾ Diese Berichte 85, 4078 [1902].

letzteren zu 41—44° bezw. 45°. — Auch den Monobenzylester haben Bischoff und v. Hedeström dargestellt¹⁾; er schmilzt nach ihrer Angabe bei 59°.

Bernsteinsaurer Cetylester.

a) Aus bernsteinsaurem Silber und Cetyljodid. Darstellung wie bei dem Benzylester. Auch hier trat die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ein unter merklicher Wärmeentwicklung. Es wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und mit Äther extrahiert. Dieser hinterließ den Ester als feste krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle rein erhalten wurde. Feine, silberglänzende Blättchen, Schmp. 58°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Petroleumbenzin, Chloroform, Äther; schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, Amylalkohol; in Wasser unlöslich.

0.1883 g Sbst.: 0.5230 g CO₂, 0.2078 g H₂O.

C₂H₄(COO C₁₆H₃₄)₂. Ber. C 76.2, H 12.4.

Gef. » 75.75, » 12.3.

b) Aus Succinylchlorid und Cetylalkohol. Durch Erwärmen einer absolut ätherischen Lösung des Alkohols mit der berechneten Menge Natriumdraht wurde zunächst Natriumcetylat bereitet. Nach einigen Tagen war alles Natrium gelöst. Der Äther wurde abdestilliert und das feste Natriumcetylat mit der berechneten Menge Succinylchlorid versetzt. Es trat sofort Reaktion ein, welche durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt wurde. Die nach dem Erkalten fest gewordene Masse wurde mit verdünnter Natronlauge und Äther behandelt, wobei sie vollständig in Lösung ging. Beim Verdunsten des Äthers blieb der Cetylester in festem Zustande zurück; er wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol [mit Tierkohle gereinigt, und zeigte dann den Schmp. 58° und alle Eigenschaften des auf obige Weise dargestellten Esters.

0.1956 g Sbst.: 0.5447 g CO₂, 0.2171 g H₂O.

C₂H₄(COO C₁₆H₃₃)₂. Ber. C 76.2, H 12.4.

Gef. » 75.9, » 12.4.

Die Natronlauge wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, doch blieb beim Verdunsten derselben nichts zurück. Es hatte sich also kein saurer Ester gebildet.

Bernsteinsaurer *p*-Nitrobenzylester.

a) Aus bernsteinsaurem Silber und *p*-Nitrobenzyljodid. Das Jodid²⁾ wurde mit der berechneten Menge bernsteinsaurem Silber gut verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt. Der Eintritt der Reaktion war daran zu erkennen, daß die Masse feucht wurde und sich, infolge der Bildung

¹⁾ a. a. O. 4077.

²⁾ Dargestellt nach Kumpf, Ann. d. Chem. 224, 99, aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Jodkalium in alkoholischer Lösung. Es schmolz bei 127°.

von Jodsilber, gelb färbte. Sie wurde nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, welcher beim Verdunsten den Ester zurückließ. Dieser krystallisierte, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 90°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2044 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 759 mm), über Kalilauge gemessen.

$C_2H_4(COOCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. C 55.6, H 4.2, N 7.2.

Gef. » 55.0, » 3.7, » 7.9.

b) Aus Succinylchlorid und *p*-Nitrobenzylalkohol. In diesem Falle genügte es, den Alkohol selbst mit der berechneten Menge des Chlorids zu verreiben und auf dem Wasserbade zu erwärmen, bis die Entwicklung salzsaurer Dämpfe aufhörte. Nach dem Erkalten wurde mit kalter Natronlauge behandelt und das Ungelöste abfiltriert und getrocknet. Aus Alkohol wurde dann der Ester in feinen Nadeln erhalten, die den Schmp. 90° zeigten und in den Löslichkeitsverhältnissen mit dem aus dem Silbersalze erhaltenen Ester übereinstimmten. — Aus der Natronlauge konnte kein saurer Ester abgeschieden werden.

0.1962 g Sbst.: 0.4028 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 759 mm).

$C_2H_4(COOCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. C 55.6, H 4.2, N 7.2.

Gef. » 56.0, » 3.6, » 7.4.

Bernsteinsaurer *o*-Nitrobenzylester

a) Aus bersteinsaurem Silber und *o*-Nitrobenzyljodid. Das nach Kumpf dargestellte *o*-Nitrobenzyljodid zeigte den von diesem angegebenen Schmp. 75°. Es wurde in derselben Weise wie die *p*-Verbindung in den Ester übergeführt. Aus der Reaktionsmasse durch Essigester extrahiert und aus Ligroin krystallisiert, zeigte dieser den Schmp. 104—105°. Er ist leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton; schwer löslich in Benzol, Alkohol, Ligroin, in Wasser unlöslich.

0.1714 g Sbst.: 0.3506 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1343 g Sbst.: 9.0 ccm N (21°, 761 mm).

$C_2H_4(COOCH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. Ber. C 55.6, H 4.2, N 7.2.

Gef. » 55.8, » 3.9, » 7.6.

b) Aus Succinylchlorid und *o*-Nitrobenzylalkohol. Der Versuch, den Ester ebenso wie die *p*-Verbindung durch Erwärmen berechneter Mengen der beiden Körper auf dem Wasserbade darzustellen, schlug fehl: die Reaktion war so heftig, daß der Kolben zerschmettert wurde und die ganze Masse verkohlte. Man suchte deshalb die Reaktion durch Anwendung eines Verdünnungsmittels zu mäßigen. Nach einigem vergeblichen Tasten erwies sich überschüssiges Succinylchlorid dazu geeignet. Der *o*-Nitrobenzylalkohol wurde langsam in das überschüssige Chlorid eingetragen und dann unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs starke Entwicklung salzsaurer Dämpfe aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde in

Wasser gegossen, wobei nach der Zersetzung des Chlorids der Ester zurückblieb. Er wurde abfiltriert, getrocknet und aus Ligroin krystallisiert. Schmp. 104—105°. Löslichkeitsverhältnisse wie oben.

0.1939 g Sbst.: 0.3956 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 758 mm).

-C₂H₂(COO.CH₇.C₆H₄.NO₂)₂. Ber. C 55.6, H 4.2, N 7.2.
Gef. » 55.6, » 4.1, » 7.6.

Ester der Dibrombernsteinsäure.

Man kennt bekanntlich zwei isomere Dibrombernsteinsäuren: die gewöhnliche, schwer lösliche Säure und die leichter lösliche Isodibrombernsteinsäure. Beide sind strukturidentisch und entsprechen, wie angenommen wird, der Mesoweinsäure und der Traubensäure. Unsere Versuche erstreckten sich nur auf die schwer lösliche Säure, welche von Kahlbaum bezogen wurde. Michael gibt an, daß die Säure im geschlossenen Capillarröhrchen unter Bromwasserstoffentwicklung je nach der Art des Erhitzens bei 255—256° oder bei 260—261° schmilzt¹⁾. Wir fanden den Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 258°.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure in das Natriumsalz übergeführt und mit Silbernitrat gefällt. Es wurde schnell abgesehen, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator aus braunem Glase getrocknet.

Das Chlorid der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure wurde zuerst von Kekulé²⁾ durch Einwirkung von Brom auf Fumarylchlorid bei 140—150° erhalten; ferner von Perkin und Duppa³⁾ durch Erhitzen von Succinylchlorid mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Michael⁴⁾ hat die Kekulé'sche Methode dadurch etwas bequemer gestaltet, daß er das Gemisch von Fumarylchlorid und Brom in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff dem Sonnenlichte aussetzte.

Da alle diese Methoden nicht besonders vorteilhaft sind, so wurde versucht, das Dibromsuccinylchlorid auf bequemere Weise zu erhalten. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure schlug fehl, sowohl bei Anwendung der freien Säure als des Natriumsalzes fand keine Reaktion statt, und es wurde unveränderte Säure zurückgewonnen. Im Gegensatze dazu reagierte das Silbersalz so heftig, daß die ganze Masse verkohlte. Der Versuch, in einem Lösungsmittel zu arbeiten, war ohne Erfolg. Dagegen ließ sich die Methode von Perkin und Duppa sehr vorteilhaft dadurch abändern, daß man statt im Einschmelzrohr im Kolben mit Rückflußkühler arbeitete.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1631 [1895]. ²⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 2, 86.

³⁾ Ann. d. Chem. 117, 130. ⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 295.

Zur Darstellung der Ester diente teilweise ein nach Kekulé dargestelltes Chlorid, anderenteils ein nach der abgeänderten Perkin-Duppaschen Methode erhaltenes. Beide Präparate lieferten dieselben Ester.

Darstellung des Dibromsuccinylchlorids nach Kekulé.

1 Mol. Fumarylchlorid (bezogen von Dr. Heinr. König & Co. in Leipzig-Plagwitz), welches durch Destillation nochmals gereinigt war, wurde mit 1 Mol. Brom im Ölbad auf $140-150^{\circ}$ erhitzt, unter Verwendung eines auf den Kolben aufgeschliffenen Rückflußkühlers. Die Flüssigkeit siedete beständig; ein eingetauchtes Thermometer zeigte ziemlich konstant 137° . Nach etwa 2 Tagen war das Brom verschwunden, worauf die Flüssigkeit im Vakuum bei $15-18$ mm Druck destilliert wurde. Bis 95° gingen nur einige Tropfen über; die Hauptmenge zwischen $95-113^{\circ}$, davon der größte Teil bei 107° . Im Kolben blieb eine dunkle, harzige Masse. Einige Tropfen des zwischen $95-113^{\circ}$ übergelenden Produkts wurden mit der 3-4-fachen Menge Wasser geschüttelt. Nach etwa 2 Stunden verwandelte sich die ölige Flüssigkeit in einen farblosen, krystallinischen Körper, welcher nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt der Dibrombernsteinsäure zeigte, 258° im geschlossenen Capillarrohr.

Darstellung des Dibromsuccinylchlorids aus Succinylchlorid und Brom.

1 Mol. Succinylchlorid wurde in einem Kolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler auf $140-150^{\circ}$ erhitzt (Temperatur des Ölbad). Dann ließ man mittels Tropftrichter 2 Mol. Brom langsam zufließen. Jeder Tropfen reagierte, sobald er in die Flüssigkeit fiel, und aus dem Kühler entwichen große Mengen Bromwasserstoff. Als der letzte Tropfen Brom zugeflossen war, wurde noch so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen; die Operation war in 2-3 Stunden beendet. Die schwach rot gefärbte Flüssigkeit wurde nun in einen Fraktionierkolben gebracht und zunächst durch einen schwachen Luftstrom kleine Mengen freien Broms entfernt; darauf bei einem Vakuum von $15-18$ mm abdestilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

- I. Vorlauf — 105° , 2-3 Tropfen.
- II. Hauptmenge $105-115^{\circ}$.
- III. Nachlauf $115-127^{\circ}$.
- IV. Rückstand: braune, harzige Masse.

Einige Tropfen der Fraktion II gaben, mit Wasser geschüttelt, ebenso wie oben Dibrombernsteinsäure vom Schmp. 258° . Ebenso der Nachlauf III. Mit ihm wurden noch einige Versuche angestellt, über welche am Schlusse dieser Abhandlung berichtet ist. Zur Darstellung der Ester wurde nur die Fraktion II benutzt.

Dibrombernsteinsaurer Methylester.

Dieser Ester wurde bereits von Asipow¹⁾ und von Anschütz²⁾ dargestellt. Letzterer erhielt ihn durch Behandlung von Dibrombernsteinsäure mit Alkohol und Salzsäure und durch Anlagerung von Brom an den Fumarsäureester. Wir stellten ihn dar:

a) Aus dibrombernsteinsaurem Silber und Methyljodid. Das Silbersalz wurde mit einem Überschuß von Methyljodid einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, wobei die Masse sich dunkelgelb färbte. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodids wurde mit Äther extrahiert, bei dessen Verdunsten der Ester in farblosen Nadeln zurückblieb. Er wurde aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 60—61°. Anschütz gibt 61.5—62° an, demnach schien der Ester genügend charakterisiert und eine Analyse überflüssig.

b) Aus Dibromsuccinylchlorid und Methylalkohol. Bei Anwendung von Natriummethylat war die Einwirkung selbst bei 0° so heftig, daß die Masse verkohlte. Dagegen gelang die Umsetzung mit dem freien Alkohol in folgender Weise: Zu Dibromsuccinylchlorid wurde vorsichtig über frisch geglühter Pottasche destillierter Methylalkohol gegeben. Zuerst mischten sich die beiden Flüssigkeiten nicht, bald aber trat eine ziemlich energische Reaktion ein unter Erwärmung und lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung. Das Ende der Umsetzung erkannte man daran, daß ein weiterer Tropfen Methylalkohol nun keine Gasentwicklung mehr hervorrief. Nach dem Erkalten wurde Sodalösung hinzugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ beim Verdunsten der Ester in weißen Krystallen, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Schmp. 60—61°.

Aus der Sodalösung konnte kein saurer Ester gewonnen werden.

Dibrombernsteinsaurer Äthylester.

Der Ester wurde zuerst von Kekulé³⁾ erhalten, später von Anschütz⁴⁾. Beide geben den Schmelzpunkt zu 58° an, was auch von Gorodetzky und Hell⁵⁾ bestätigt wurde. Die abweichende Angabe 68° von Th. Lehrfeld⁶⁾ scheint auf einem Druckfehler zu beruhen. — Darstellung des Esters

a) Aus dibrombernsteinsaurem Silber und Äthyljodid. Verfahren wie bei dem Methylester. Krystallisierte aus Alkohol mit Tierkohle in feinen Nadeln. Schmp. 58°.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **11**, 288.

²⁾ Diese Berichte **12**, 2282 [1879].

³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. **1**, 358.

⁴⁾ Diese Berichte **12**, 2281 [1879].

⁵⁾ Diese Berichte **21**, 1733 [1888].

⁶⁾ Diese Berichte **14**, 1820 [1881].

b) Aus Dibromsuccinylchlorid und Äthylalkohol. Zu dem Chlorid wurde vorher über Natrium destillierter Alkohol in kleinen Portionen gefügt. Es trat lebhafte Reaktion ein unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäuregas. Nach dem Erkalten wurde mit Sodalösung und Äther geschüttelt. Der aus dem Äther gewonnene Ester krystallisierte aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 58°. — Ein saurer Ester war nicht nachweisbar.

Dibrombernsteinsaurer Cetylester.

a) Aus dibrombernsteinsaurem Silber und Cetyljodid. Als die beiden Körper wie in den vorigen Fällen auf dem Wasserbad erhitzt wurden, trat noch keine Umsetzung ein. Sie erfolgte aber im Ölbad bei 125—135°. (Temperatur des Bades.) Der Ester wurde durch Extraktion mit Äther vom Jodsilber getrennt und durch Krystallisation aus Alkohol mit Tierkohle rein erhalten. Schmp. 36—37°.

0.1248 g Sbst.: 0.0634 g AgBr.

$C_{22}H_{42}Br_2(COOC_{16}H_{33})_2$. Ber. Br 22.0. Gef. Br 21.6.

b) Aus Dibromsuccinylchlorid und Cetylalkohol. Beide Körper wurden in berechneter Menge zusammengebracht und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Umsetzung erfolgte unter Salzsäureentwicklung. Zu lange durfte man nicht erwärmen, da sonst die Masse schwarz wurde und schließlich ganz verkohlte. Es wurde mit Sodalösung und Äther geschüttelt. Der aus letzterem gewonnene Ester krystallisierte aus Alkohol und schmolz bei 36—37°. Er mußte aus viel Alkohol krystallisiert werden, da er sonst ölig ausfiel.

0.1842 g Sbst.: 0.0934 g AgBr.

$C_{22}H_{42}Br_2(COOC_{16}H_{33})_2$. Ber. Br 22.0. Gef. Br 21.6.

Ein saurer Ester war nicht nachzuweisen.

Dibrombernsteinsaurer Benzylester.

a) Aus dibrombernsteinsaurem Silber und Benzyljodid. Als die Komponenten verrieben und auf dem Wasserbad erwärmt wurden, entstand eine ziemlich heftige Reaktion und die Masse färbte sich dunkelgelb. Es wurde noch einige Stunden erwärmt, bis der Geruch nach Benzyljodid verschwunden war. Die Masse, welche sich beim Eintritt der Reaktion verflüssigt hatte, wurde allmählich vaselineartig, schließlich fest. Nach dem Erkalten wurde der Ester mit Äther extrahiert. Er wurde krystallisiert erhalten, indem man ihn in möglichst wenig Alkohol löste und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte. Beim Erkalten schied er sich dann in kurzen, dicken Krystallen aus. Schmp. 92—93°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin, Äther, Essigester, Chloroform, Aceton; schwer in Petroleumbenzin, verdünntem Alkohol, Eiseesig, Amylalkohol; unlöslich in Wasser.

0.1570 g Sbst.: 0.1318 g AgBr.

$C_{17}H_{21}Br_2(COOC_7H_7)_2$. Ber. Br 35.1. Gef. Br 35.7.

b) Aus Dibromsuccinylchlorid und Benzylalkohol. Das Chlorid und der über Pottasche getrocknete Alkohol reagierten schon bei gewöhnlicher

Temperatur. Beim Erwärmen auf ca. 70° wurde die Reaktion sehr energisch. Als keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen, ließ man erkalten, versetzte mit Sodalösung und schüttelte mit Äther aus. Der Ester krystallisierte wie im obigen Fall; er zeigte den Schmp. 92—93° und die Löslichkeitsverhältnisse des korrespondierenden Eräparats.

0.1758 g Sbst.: 0.1458 g AgBr.

$C_7H_5Br_2(COOC_7H_7)_2$. Ber. Br 35.1. Gef. Br 35.3.

Die bei der Krystallisation des Esters bleibende Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein helles Öl ausfiel, das in Äther aufgenommen wurde. Durch den Sdp. 201° (unkorr.) erwies es sich als unveränderter Benzylalkohol.

Als die Sodalösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, nahm dieser eine geringe Menge eines Körpers auf, welcher aus Chloroform krystallisierte und bei 62—65° schmolz. Es war jedenfalls der saure Ester, seine Menge genügte aber nicht zur Analyse.

Durch die mitgeteilten Versuche wurden die folgenden Ester der Bernsteinsäure und der Dibrombernsteinsäure einerseits aus den Silber- salzen und den Alkyljodiden, andererseits aus den Säurechloriden und den Alkohölen dargestellt:

Bernsteins. Benzylester ¹⁾	Schmp.	49—50°,
»	Cetylester	»	58°,
»	<i>p</i> -Nitrobenzylester	»	90°,
»	<i>o</i> -Nitrobenzylester	»	104—105°,
Dibrombernsteins. Methylester ¹⁾	»	60—61°,
»	Äthylester ¹⁾	»	58°,
»	Cetylester	»	36—37°,
»	Benzylester	»	92—93°.

In allen Fällen wurde durch die Eigenschaften, insbesondere die Schmelzpunkte, völlige Identität der durch beide Reaktionen erhaltenen Körper festgestellt. Isomere Verbindungen wurden nicht aufgefunden.

Auffallend ist, daß der *o*-Nitrobenzylester der Bernsteinsäure höher schmilzt als die isomere *p*-Verbindung.

Wie oben mitgeteilt, wurde bei der Bromierung des Succinylchlorids außer dem bei 105—115° siedendem Hauptanteil noch ein zwischen 115—127° übergelender Nachlauf erhalten (Druck 15—18 mm). Beide lieferten beim Schütteln mit Wasser die gewöhnliche, bei 258° schmelzende Dibrombernsteinsäure. Man konnte daran denken, daß im Rohprodukt zwei isomere Chloride enthalten seien, welche durch die Fraktionierung wenigstens teilweise getrennt wurden. Um wö möglich hierüber Aufschluß zu erlangen, haben wir beide Fraktionen einer Friedel-Craftsschen Synthese unterworfen. Das symmetrische

¹⁾ Schon früher von anderer Seite dargestellt.

viel leichter löslich und fiel auf Zusatz von Wasser in farblosen Blättchen aus, welche zwischen 97—100° unscharf schmolzen. Die Ausbeute war gering. Zwei Brombestimmungen ergaben:

0.0846 g Sbst.: 0.0346 g AgBr = 17.4 % Br.

0.0654 g Sbst.: 0.0274 g AgBr = 17.8 % Br.

Für $C_{16}H_{13}O_2Br_2$ berechnet sich 40.4 % Brom; es war also ein ganz anderer Körper entstanden, doch ließ sich keine auf die obigen Zahlen stimmende Formel berechnen. Auch die Annahme, daß das Brom ganz oder teilweise durch aus dem Chloraluminium stammendes Chlor ersetzt wurde, führte zu keinem annehmbaren Schluß. Bei der geringen Menge der erhaltenen Substanz konnte die Sache nicht weiter verfolgt werden.

Um die Ketonnatur des aus der Hauptfraktion erhaltenen Dibromsuccinophenon noch weiter zu betätigen, versuchten wir, ein Hydrazon darzustellen.

1 g des Ketons wurde mit 5 g Phenylhydrazin mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs flüssige Masse erstarrte bald zu einem roten Brei, der nach dem Erkalten zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit Essigsäure behandelt wurde. Es blieben gelbe Flocken zurück, welche aus Alkohol krystallisiert wurden. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden; der Körper begann bei etwa 60° zu erweichen und zersetzte sich bei ca. 100°. In konzentrierter Schwefelsäure war er mit brauner Farbe löslich, die auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid in blaugrün umschlug.

Der Körper war bromfrei.

0.0810 g Sbst.: 9.6 ccm N (19.5°, 756 mm).

$C_{23}H_{27}N_4$. Ber. N 13.5. $C_{23}H_{24}N_4$. Ber. N 13.4. Gef. N 13.45.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf halogenierte Ketone wurde schon mehrfach die Entstehung halogenfreier Körper beobachtet, indem das Hydrazin gleichzeitig mit der Carbonylgruppe und dem Halogen reagiert. Beispielsweise erhielt O. Hess¹⁾ aus Bromacetonphenon den Körper $C_{14}H_{13}N_2$ von der mutmaßlichen Formel I; O. Nastvogel²⁾ aus Dibrombrenztaubensäure das Osazon II:



Aus dem Dibromsuccinophenon konnte unter Abspaltung von 1 Mol Wasser und 2 Mol Bromwasserstoff ein Körper $C_{23}H_{27}N_4$ (III) entstehen. Es war aber auch denkbar, daß das Brom infolge der reduzierenden Wirkung des überschüssigen Phenylhydrazins entfernt

¹⁾ Ann. d. Chem. 232, 234 [1886]. ²⁾ Ibid. 248, 35 [1888].

wurde unter Bildung der um 2 Wasserstoffatome reicheren Verbindung $C_{28}H_{24}N_2$ (IV):

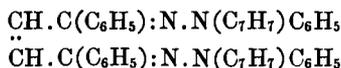


Durch die Analyse kann zwischen beiden Formeln nicht entschieden werden; die ausgeführte Stickstoffbestimmung entspricht beiden in gleicher Weise. Dagegen spricht die Darstellung eines Benzylphenylosazons mittels des unsymmetrischen Benzylphenylhydrazins zugunsten der Formel IV. Man verfuhr dabei ebenso wie bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin. So wurde zunächst ein rotgelbes Öl erhalten, welches schließlich in farblosen Nadeln kristallisierte. Schmp. 109°. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid in rotbraun umschlug.

0.0699 g Sbst.: 5.8 ccm N (19.5°, 745 mm).

$C_{42}H_{36}N_4$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.2.

Danach kann dem Körper die Formel



zugeschrieben werden. Doch ist diese, ebenso wie diejenige des Phenylhydrazinderivates nur mit Vorbehalt anzunehmen. Mangel an Material verhinderte uns leider, sie noch weiter zu erhärten.

Braunschweig, Chem. Laborat. der Techn. Hochschule.

418. Julius Schmidlin: Farbloses und farbiges Triphenylmethyl.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 30. Juni 1908.)

»Das Triphenylmethyl bildet, frisch dargestellt, farblose Krystalle; seine Lösungen sind dagegen immer gelb gefärbt«. So lautet der experimentelle Befund über die Farbeigenschaften dieser merkwürdigen Substanz, wie er sich in allen Arbeiten übereinstimmend wiedergeben findet, und wie er auch in die Lehrbücher übergegangen ist.

Gelegentlich der Darstellung von Triphenylmethyl nach einer noch nicht beschriebenen Methode machte ich die Beobachtung, daß sich das farblose Krystallpulver in Benzol, Chloroform und anderen Lösungsmitteln vollkommen farblos und klar auflöste; erst nach einigen