

Silbersalz.

Dieses Salz scheidet sich aus der siedenden wäßrigen Lösung in Krystallen aus, welche wie poliertes Silber glänzen und ebenso wie die Lösung etwas lichtempfindlich sind. Es ist wasserfrei und, wie die meisten Silbersalze bei höherer Temperatur schmelzbar. In der Glühhitze verglimmt es zu einem schneeweißen Schwamm von Silbermetall.

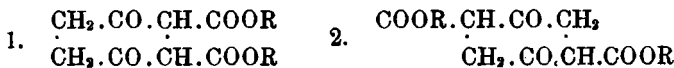
0.3671 g Salz lieferten 0.1254 g Silber = 34.16%.

$C_{10}H_7SO_2Ag$. Ber. Ag 34.28%.

39. A. Hantzsch: Die Konstitution des Succinylo-bernsteinsäureesters und seiner Halogenderivate.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Der längst bekannte, analog dem Acetessigester aus Bernsteinsäureester entstehende Succinylo-bernsteinsäureester, welcher von F. Herrmann¹⁾ als *o*-Dicarbonsäureester des *p*-Diketohexamethylens (Formel 1) angesehen, aber später von meinem damaligen Mitarbeiter H. Ebert²⁾ als der isomere *p*-Dicarbonsäureester (Formel 2) erwiesen worden ist³⁾, wurde damals, als die Ketoformel des Acetessigesters



fast allgemein angenommen wurde, von F. Herrmann und mir, sowie auch von einigen andern Autoren³⁾ auf Grund gewisser Reak-

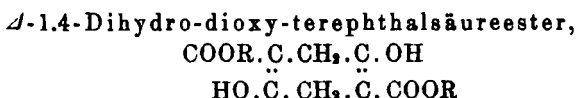
¹⁾ A. 211, 327.

²⁾ A. 229, 45. Gegenüber der verbreitetsten, auch noch kürzlich von Hans Liebermann (A. 404, 272) geteilten Ansicht, daß der Succinylo-bernsteinester erst durch seine von A. v. Baeyer (B. 19, 428 [1886]) ausgeführte Umwandlung in Terephthalsäure als ein *para*-Derivat erwiesen sei, möge erwähnt werden, daß dieser Beweis schon früher durch die eben zitierte von H. Ebert und mir ausgeführte glatte Spaltung seines Dinitrosoderivats in 2 Mol. Oximidoätherbernsteinsäure $COOR.C(NO_2).CH_2.COOH$ völlig eindeutig erbracht worden ist — womit auch die symmetrische Konstitution der *para*-Derivate nach einer von allen anderen prinzipiell verschiedenen Methode (nämlich durch Ringspaltung) bestätigt wurde. Übrigens hat auch J. U. Nef (A. 258, 272) die Ermittlung der Konstitution dieses Dinitrosoesters zufolge eines unrichtigen Zitats nicht H. Ebert, sondern A. v. Baeyer zugeschrieben.

³⁾ H. Goldschmidt und Meißler, B. 23, 259 [1890]; Drude, B. 30, 940 [1897].

tionen ebenfalls für ein Keton im Sinne der obigen Formel gehalten, aber später von A. v. Baeyer¹⁾ und namentlich von J. U. Nef²⁾ als ein isomerer Dihydro-dioxy-phthalsäureester angesehen. Doch hat K. H. Meyer³⁾ noch neuerdings an der Auffassung des Esters als Diketon festgehalten, da er sein Verhalten gegen Brom auf seine große Umlagerungsgeschwindigkeit zur Enolform zurückführt.

Durch Kombination der eben erwähnten chemischen Methode mit der optischen Absorptionsmethode ist die Konstitution des Succinylobernsteinsäureesters endgültig ermittelt und mit Hilfe der optischen Methode zugleich ein wesentlicher Unterschied dieses Esters von dem ihm genetisch nächst verwandten Acetessigester festgestellt worden: der Succinylobernsteinerester ist:



und zwar ein »starres« Dienol, das also in scharfem Gegensatz zum Acetessigester in keinem Lösungsmittel und überhaupt unter keinen Bedingungen eine Ketoform bzw. Keto-Enol-Gleichgewichte in nachweisbaren Mengen bildet.

Die obige Dienol-Formel ergibt sich chemisch dadurch, daß der Succinyloester bei Anwesenheit von Alkohol auch im festen Zustande glatt 4 Atome Brom zu einem leicht löslichen Tetrabromid addiert⁴⁾. In den meisten anderen Medien versagt allerdings die Brom-Methode, weil alle nicht alkoholischen Lösungen nur langsam, unvollständig oder gar nicht mit Brom reagieren. Doch zeigt alsdann die optische Methode, daß der Ester in allen, auch in den gegen Brom indifferenten Medien nur als Dienol gelöst ist; denn seine Absorption bleibt stets mit der der alkoholischen Lösung fast identisch und ist durchaus verschieden von der der im *C*-Dimethyl-succinylobernsteinerester stabilisierten Ketoform — wie die erst später zu behandelnde Tafel I zeigt.

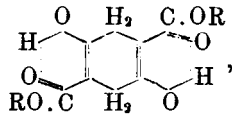
¹⁾ A. 245, 189.

²⁾ A. 258, 261.

³⁾ B. 44, 2721 [1911].

⁴⁾ Wegen dieser Bromaddition kann dem Ester also nicht die von J. U. Nef (A. 258, 272) bevorzugte Formel eines Δ -2.5-Dihydroderivates mit zwei Gruppen $>\text{CH.COOR}$ zukommen. Die Bildung seines Dinitrosoderivates, in dem unzweifelhaft zwei Gruppen $>\text{C(NO).COOR}$ vorhanden sind, beweist also nicht die präformierte Existenz zweier Gruppen $>\text{CH.COOR}$ im Succinyloester; vielleicht wird sich N_2O_2 ähnlich dem Brom primär an die Enolgruppen C(OH):C.COOR anlagern und so vorübergehend zwei Gruppen $\text{.C(ON)(O.NO).C(NO).COOR}$ erzeugen, aus denen dann die Gruppen .CO.C(NO).(COOR) hervorgehen würden, die natürlich nach jetziger Auffassung noch zum Bisnitroso-Komplex zusammentreten.

Diese außerordentliche Stabilität der Enolform beim Succinylo-bernsteinester hängt jedenfalls mit dessen ringförmiger Struktur als *cis*-Enol zusammen, und wird noch verständlicher, wenn man sie zu der folgenden, an anderer Stelle zu begründenden Nebenvalenzformel mit drei Ringen erweitert:



denn nur die ringförmigen *cis*-Enole werden durch Konjunktion direkt einen Sechsring bilden und sich so stabilisieren können, während die offenen Enole wie der Acetessigester, der *cis*-Konfiguration und damit der Ringbildung durch Übergang in *trans*-Enole ausweichen können.

Die Halogenderivate des Succinylobernsteinsäureesters sind sehr mannigfaltig und von eigenartigem Verhalten.

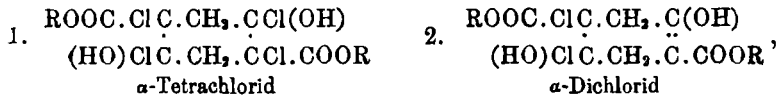
Das in alkoholischer Lösung glatt entstehende Tetrabromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6, \text{Br}_4$, kann allerdings ebensowenig isoliert werden, wie das analoge Acetessigester-Dibromid; es zerfällt schon durch die meisten indifferenten Lösungsmittel primär wieder in seine Komponenten und erklärt damit, daß der Succinyloester, obgleich er in allen Medien ein Enol ist, doch in verschiedenen Medien mit Brom nicht reagiert. Auch das aus der Tetrabromid-Lösung durch Silberchlorid erhältliche Succinylo-bernsteinester-Tetrachlorid ist nur in alkoholischer Lösung nachzuweisen, aber ebensowenig zu isolieren.

Dihalogen-Additionsprodukte des Succinyloesters sollten eigentlich durch Anlagefug von nur 1 Mol. Halogen an nur eine Enol-Doppelbindung primär, also vor den Tetrahaloiden gebildet werden. Doch konnten sie nicht einmal vorübergehend nachgewiesen werden; sie scheinen sogar nach den später anzugebenden Versuchen umgekehrt spontan in Tetrahaloide und freien Succinyloester zu zerfallen.

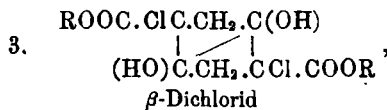
Dafür gibt es aber bemerkenswerter Weise noch eine zweite, völlig verschiedene Reihe von Haloid-Additionsprodukten. Die beiden Reihen seien als α - und β -Haloide bezeichnet; sie sind chemisch deutlich verschieden. Die bisher besprochenen α -Haloide sind nur in alkoholischer Lösung zu erhalten, an sich aber nicht isolierbar; erkennbar und bestimmbar sind sie durch ihre momentane Abscheidung von Jod aus Jodkalium. Sie geben ferner mit Silberoxyd augenblicklich Silberhaloide und regenerieren endlich aus ihrer alkoholischen Lösung primär stets unveränderten Succinylo-bernsteinester, indem das Halogen den Alkohol oxydiert.

Die β -Dihaloide, von denen allerdings nur das aus dem festen Ester durch Chlor bei tiefer Temperatur erhältliche β -Dichlorid, $C_{12}H_{16}O_6, Cl_2$, gut charakterisiert ist, sind in jeder Weise stabiler. Dieses Dichlorid ist in fester Form isolierbar und zerfällt nur langsam, aber völlig glatt in 2 Mol. Salzsäure und Dioxy-terephthalsäureester, $C_{12}H_{14}O_6$; es ist ferner indifferent gegen Jodkalium, Silberoxyd und auch gegen überschüssiges Halogen, also überhaupt nicht in ein Tetrahaloid überzuführen und nur durch Reduktion, nicht aber wie das α -Tetrachlorid durch Lösungsmittel wie Alkohol in Succinyloester zurückzuverwandeln.

Das β -Dichlorid verhält sich also fast wie eine gesättigte Verbindung. Auch optisch ist es von den α -Haloiden prinzipiell verschieden, es absorbiert nur allgemein, während die α -Haloide ähnlich dem Succinyloester selektiv absorbieren. Nach alledem kann dieses Dichlorid nicht die dem α -Tetrachlorid (1) verwandte Konstitution des vergeblich gesuchten α -Dichlorids (2) besitzen:



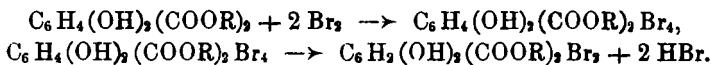
denn alsdann müßte es leicht in Tetrachlorid übergehen und durch Jodkalium Jod und Succinylo-bernsteinester ergeben. Da es aber gegen Halogene und Jodkalium indifferent ist, also keine Enol-Doppelbindung mehr enthält, wird ihm die einzige mit diesen Eigenschaften vereinbare Formel (3):



zukommen, obgleich sie wegen der Anwesenheit einer *para*-Bindung im Sechsering etwas auffallend ist. Da sich dieses β -Dichlorid nur aus dem festen Succinyloester in ätherischer Suspension bildet, wird man anzunehmen haben, daß entweder zuerst das labilere, nicht isolierbare α -Chlorid der Formel (2) entsteht, aber als *ortho*-Derivat unter diesen Bedingungen spontan zu dem isomeren *para*-Derivat der Formel (3) isomerisiert wird; oder auch, daß zuerst festes α -Tetrachlorid (Formel 1) entsteht, aber durch Abgabe von Chlor an den Äther das β -Dichlorid liefert.

Die Versuche zur Isolierung des analogen β -Dibromids waren vergeblich; sie scheiterten an seiner Unbeständigkeit. Dafür wurden aber bei diesem Anlaß zwei von diesem β -Dibromid des Succinyloesters verschiedene Dibromide entdeckt. Sie entstehen nämlich unter

Abspaltung von Bromwasserstoff und verwandeln sich nicht, wie das eben behandelte β -Dichlorid des Succinyloesters unter Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoff, sondern von 1 Mol. freiem Brom (bezw. durch Jodkalium von 1 Mol. Jod) in Dioxy-terephthalsäureester. Sie sind also Dibromide des Dioxy-terephthalesters und gehören damit einer dritten Reihe von Haloid-Derivaten an. Ihre Bildung aus Succinyloester verläuft wohl primär über das oben zuerst erwähnte Tetrabromid, also folgendermaßen:

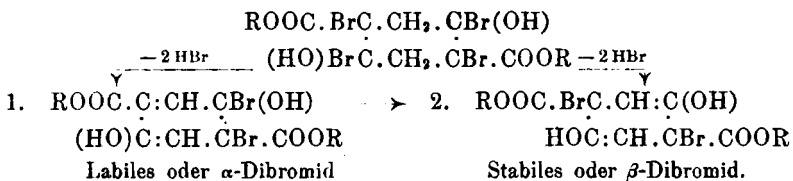


Diese beiden isomeren Dibromide des Dioxy-terephthalsäureesters unterscheiden sich fast nur dadurch, daß ihre Spaltung in die beiden Komponenten:



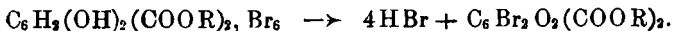
bei dem einen, dem α -Dibromid leichter und bei niedriger Temperatur erfolgt als bei dem anderen, dem β -Dibromid. Das α -Dibromid geht auch spontan in das β -Dibromid über; ersteres ist also die labilere, letzteres die relativ stabilere Form.

Die Konstitution dieser beiden merkwürdigen Isomeren ergibt sich aus diesen Eigenschaften unter der Annahme, daß sie beide aus dem Succinylo-bernsteinester-Tetrabromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen; denn diese Abspaltung kann entweder zwei in *ortho*-Stellung oder zwei in *para*-Stellung befindliche Bromatome betreffen:



Diese Formeln drücken also aus, daß das α -Bromid weniger symmetrisch ist als das β -Dibromid und deshalb leichter sein Brom verliert als dieses sowie daß es sich spontan zu letzterem isomerisiert. Ob das stabilere Dibromid nur indirekt aus dem labileren, oder auch direkt aus dem Tetrabromid des Succinyloesters entsteht, wie es in obigem Schema dargestellt ist, konnte nicht entschieden werden.

Die Enolnatur dieser Dibromide wird dadurch angezeigt, daß sie in Alkohol sofort Brom absorbieren. Das durch Addition zweier Brommoleküle zu erwartende Hexabromid ist allerdings nicht einmal in Lösung zu erhalten, sondern liefert durch spontanen Zerfall Dibromchinon-dicarbonsäureester:



Spezieller Teil.

Succinylo-bernsteinsäureester als Dienol wird chemisch und optisch folgendermaßen charakterisiert: Zunächst chemisch dadurch, daß der feinverteilte feste Ester, ebenso wie seine alkoholische Lösung bei 0°, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur momentan genau 4 Atome Brom unter Bildung einer farblosen Lösung addiert, und zwar entgegen einer anders lautenden Literaturangabe¹⁾ sehr scharf. Titriert wurde bei 0° nach Kurt H. Meyer durch Zusatz von überschüssiger alkoholischer Bromlösung von unbekanntem Gehalt nach Wegnahme des freien Broms durch β -Naphthol, mit Jodkalium und Thiosulfat.

Succinyloester	Br verbraucht	für 4Br ber.
0.1008 g	0.1250 g	0.1258 g
0.1170 »	0.1456 »	0.1461 »
0.1434 »	0.1782 »	0.1790 »
0.1716 »	0.2132 »	0.2142 »

In anderen Medien reagiert der Ester mit Brom allerdings träger; in Eisessig werden die vier Bromatome nur langsam, aber doch vollständig addiert:

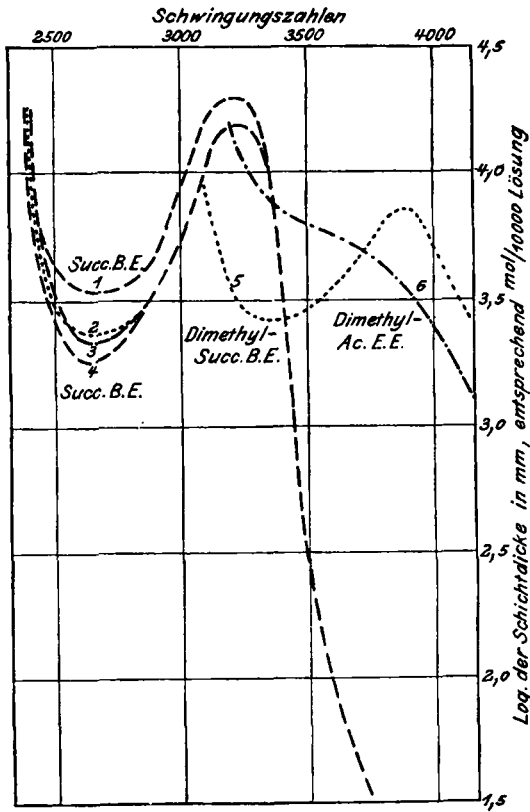
Ester 0.2549 g. Ber. Br 0.3206 g. Gef. Br 0.3208 g.

In Chloroformlösung wird Brom zwar anfangs sehr rasch, später aber langsamer absorbiert, in ätherischer Lösung schon anfangs träger, und in Benzol und Ligroin fast gar nicht. Daß aber die Indifferenz gegen Brom in diesen Lösungen nicht auf Anwesenheit der Ketoform gedeutet zu werden braucht, zeigt schon das nach Kurt H. Meyer ganz analoge Verhalten der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans gegen Brom. Und daß der Succinylo-bernsteinester auch in den gegen Brom indifferenten Medien praktisch nur als Enol gelöst ist, ergibt sich aus dem optischen Verhalten seiner Lösungen. Zwischen diesen und denen des Acetessigesters besteht der größte optische und somit auch chemische Gegensatz; während letztere mit der Natur der Medien optisch außerordentlich stark variieren, also chemisch die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts verändern, ist, wie Tafel I zeigt, die Absorption des Succinyloesters in Äther, Äthylalkohol und Methylalkohol (Wasser und Ligroin können wegen minimalen Lösungsvermögens nicht verwendet werden) kaum verschieden; er ist also in all diesen Medien, weil dies für die Äthylalkohol-Lösung chemisch nachgewiesen worden ist, sicher nur als Dienol gelöst, obgleich dieselben Medien den Acetessigester in der oben angeführten Reihenfolge sehr

¹⁾ B. 44, 2721 [1911].

viel durchlässiger machen, also immer stärker ketisieren. Und während Acetessigester durch verdünnte Säuren am durchlässigsten und praktisch total ketisiert wird, wird Succinylöester durch Eisessig zwar

Tafel I.

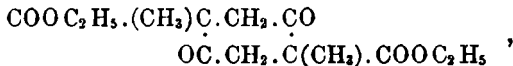


Succinyl-bernsteinester.

- | | |
|---|---|
| 1 ——— in $\text{CH}_3.\text{COOH} (+\text{SO}_4\text{H}_2)$. | 4 ——— in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. |
| 2 - - - - in $\text{CH}_3.\text{OH}$. | 5 - - - - Keto-Dimethyl-Succ.-B.-E. |
| 3 ——— in $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$. | 6 ——— Dimethyl-Acetessig-E. |

ein wenig durchlässiger, aber alsdann auch durch Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure nicht weiter verändert. Schon hiernach ist diese sehr geringe Zunahme der Durchlässigkeit schwerlich als beginnende Ketisierung, sondern nur als eine spezifische Wirkung des Mediums zu deuten, da die Ketisierung mit Zunahme der H-Ionen, also bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zunehmen und sich somit auch durch Zunahme der optischen Veränderung anzeigen

müßte. Außerdem liegt diese geringe optische Veränderung gar nicht in der Richtung der Absorptionskurve des Keto-Succinylobernsteinesters. Denn der Repräsentant der strukturell stabilisierten Ketoform, der nach A. v. Baeyer erhaltene, in Alkali unlösliche C-Dimethyl-succinylo-bernsteinester¹⁾,



ergab nach Tafel I eine stark nach rechts ins Ultraviolett verschobene Kurve, die der des Acetons und des Dimethyl-acetessigesters ähnlich ist.

Der Succinylo-bernsteinester ist also in allen Medien ein unveränderliches, nicht nachweisbar ketisierbares Dienol; sein in den verschiedenen Lösungen stark verschiedenes Verhalten gegen Brom wird also ausschließlich durch die Lösungsmittel bedingt und teils dadurch zu erklären sein, daß sie mit Brom Additionsprodukte von verschiedener Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit bilden, von denen die Brom-Alkoholate an der Spitze stehen; teils aber auch dadurch, daß für die gebildeten Enol-Haloide ähnliches gilt.

Das Succinylo-bernsteinester-Tetrabromid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Br}_4$, eignet sich für den Nachweis seiner Unbeständigkeit besonders gut wegen der Beständigkeit und Schwerlöslichkeit des ursprünglichen Esters. So wird dieses nur in den farblosen Alkohollösungen relativ stabile Dienol-Tetrabromid schon durch viel Wasser in seine Komponenten gespalten; es fällt reiner Succinyloester aus, während das Brom wohl wegen seiner Neigung, Bromhydrat zu bilden, durch das Wasser abgespalten wird. Ähnlich zersetzt sich die frisch bereitete Eisessiglösung durch Gießen auf Eiswasser. Auch beim Verdunsten der Alkohol- und Eisessig Lösungen selbst im Vakuum unter 0° bleibt im wesentlichen Succinyloester zurück, während das Brom wohl zur Bromierung der Lösungsmittel verbraucht wird. Das feste Tetrabromid ist also nicht isolierbar.

Dennoch liefert die Alkohollösung des Tetrabromids beim Schütteln mit frisch gefälltem und mit Alkohol ausgewaschenem Silberchlorid bei Ausschluß von Licht fast glatt eine Alkohollösung von

Succinylo-bernsteinester-Tetrachlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_4$, die sich in allem wesentlichen wie die des Tetrabromids verhält und in der auch das Chlor analog wie das Brom quantitativ durch Jodkalium titriert werden kann.

0.1382 g Ester: Ber. Cl 35.82. Gef. Cl 35.88.

¹⁾ B. 25, 2123 [1892].

Die beiden Tetrabaloide geben mit Ferrichlorid eine rotbraune Farbenreaktion, während der Succinyloester bekanntlich eine rote und der Dioxy-terephthalester eine grüne Eisenchlorid-Reaktion erzeugt.

Daß die vor diesen labilen Tetrabaloiden primär zu erwartenden labilen Dibaloide nicht nachgewiesen werden können, zeigen die folgenden Versuche, nach denen diese α -Dibaloide anscheinend spontan in Tetrabaloide und freien Succinyloester übergehen.

1. Beim Schütteln von fein zerteiltem festem Succinyloester mit einer Alkohol-Lösung von 2 Atomen Brom bei 0° bleibt fast die Hälfte des in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Esters unverändert zurück, während, wie durch Titration festgestellt wurde, die andere Hälfte in der farblos gewordenen Lösung als Tetrabromid (natürlich neben etwas unverändert gelöstem ursprünglichen Ester) vorhanden ist. Würde sich ein Dibromid gebildet haben, so sollte der ganze Ester schon durch 2 Atome Brom verändert worden bzw. in Lösung gegangen sein, während er tatsächlich 4 Atome Brom zur Lösung als Tetrabromid braucht.

2. Aus einer Alkohol-Lösung des Tetrabromids wird durch genau 2 Mol konzentrierter wäßriger Jodkalium-Lösung, also durch Wegnahme von 2 Atomen Brom ebensowenig eine Lösung des Dibromids erhalten, sondern fast die Hälfte als regenerierter Succinyloester momentan ausgefällt und die andere Hälfte als Tetrabromid in Lösung gehalten. Daß die Alkohollösung des Tetrabromids unter gleichen Bedingungen durch Zusatz von etwas Wasser (bei Abwesenheit von 2 Mol KJ) anfangs nicht verändert wird, wurde zur Sicherheit noch konstatiert. Erst sehr langsam zerfällt es in dieser wasserarmen Lösung unter Abscheidung von Succinyloester.

Succinylo-bernsteinsäureester- β -Dichlorid, $C_{12}H_{16}O_6Cl_2$ (Strukturformel s. oben) ist erheblich beständiger, aber nur unter Einhaltung folgender Bedingungen sicher darzustellen: Man fällt den Ester aus kochend gesättigter alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz und rasches Abkühlen in feinsten Verteilung, filtriert und trocknet ihn, übergießt mit wenig Äther und leitet bei -15° Chlor bis zur bleibenden Gelbfärbung der Lösung ein. Der anscheinend unveränderte feste Ester ist fast reines Dichlorid. Es läßt sich vorsichtig aus Äther, Eisessig, Benzol und besonders gut aus warmem Essiganhydrid in farblosen Nadelchen unverändert umkristallisieren, wobei sich der ursprünglich gegen 98° liegende Zersetzungspunkt bis auf 106° erhöht.

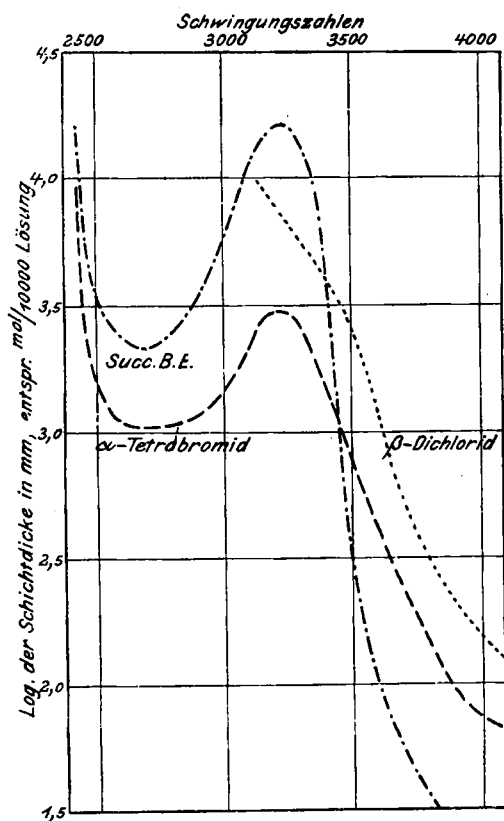
$C_{12}H_{16}O_6Cl_2$. Ber. Cl 21.69. Gef. Cl 21.48.

Das β -Dichlorid gibt im Gegensatz zu den α -Haloiden mit Ferrichlorid keine Färbung, mit Jodkalium kein Jod und mit Silberoxyd

kein Silberchlorid, auch in keinem Lösungsmittel mit Chlor ein Tetrachlorid — kurz, es verhält sich wie eine gesättigte Verbindung. Nur durch Zinkstaub und Eisessig wird es sofort glatt in Succinylobernsteinester zurückverwandelt. Da Dioxy-terephthalsäureester unter diesen Umständen unyerändert bleibt, wird hierdurch bestätigt, daß sich das Dichlorid nicht von diesem, sondern vom Succylester ableitet. Durch Erwärmen mit Alkohol sowie durch längeres Erhitzen, aber auch schon nach mehrwöchigem Stehen im Kali-Exsiccator geht es glatt und quantitativ unter Verlust von 2 Mol. HCl in reinen Dioxy-terephthalsäureester über.

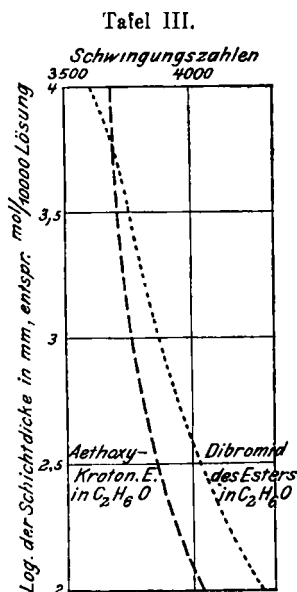
Gewichtsverlust für 2 HCl. Ber. 22.30. Gef. 22.21.

Tafel II.



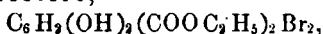
Das analoge β -Dibromid konnte auch unter ähnlichen Bedingungen nicht erhalten werden; aus dem Reaktionsgemisch wurde nur Dibromchinon-dicarbonsäureester isoliert.

Der optische Vergleich dieser Haloid-Additionsprodukte hat ebenfalls, wie Tafel II zeigt, die völlige Verschiedenheit der beiden Reihen ergeben. Die α -Haloide absorbieren selektiv und sind durch die Form und Lage ihres Bandes dem Succinyloester ähnlich, das β -Dichlorid absorbiert sehr viel schwächer und nur noch allgemein.



Daß auch beim Übergang eines einfacheren Enols in das echte Enol-Dibromid sich die Absorption nur wenig verändert, bestätigt Tafel III. Äthoxy-crotonester-Dibromid bleibt optisch dem Äthoxy-crotonester ähnlich. Ähnlich verhält sich auch Acetessigester-Dibromid in Alkohol zu Acetessigester in Hexan, nur daß hier die Unterschiede beider Kurven deshalb größer sind, weil Acetessigester selbst in diesem stärkst enolisierenden Medium nur zu etwa 50 % als Oxy-crotonester vorhanden ist.

Dibromide des Dioxy-terephthalsäureesters,



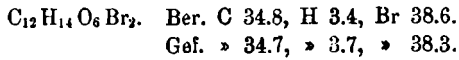
lassen sich nicht aus letzterem, sondern nur aus Succinylo-bernsteinester unter folgenden Bedingungen erhalten: Aus einer warm gesättigten Lösung dieses Esters wird durch Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ Volumen

Wasser die Hauptmenge in feiner Zerteilung gefällt; dann wird bei -10° Bromdampf unter Umschütteln durchgesaugt, bis die Lösung (durch Bildung von etwas Dibrom-chinon-dicarbonsäureester) dunkelgelb geworden ist. Die anscheinend unverändert gebliebenen, fast farblosen Nadelchen werden sofort abgesaugt, mit auf -10° abgekühltem, absolutem Äther gewaschen und sehr rasch getrocknet. Das primäre Produkt ist

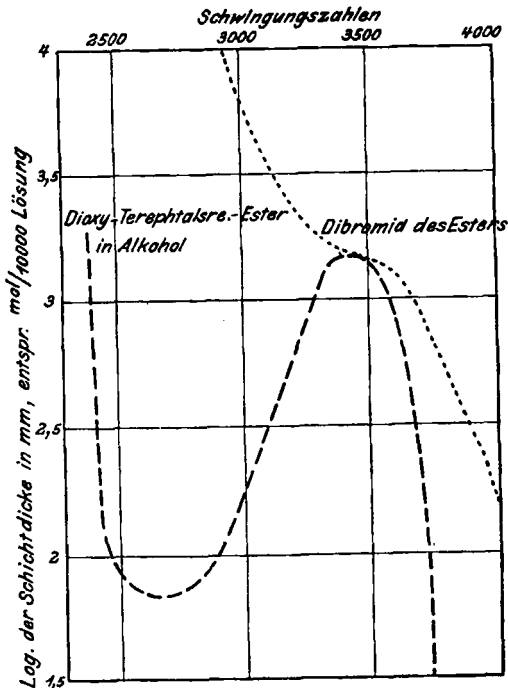
das labile oder α -Dibromid, das aber nur bisweilen bei sehr schnellem Arbeiten mit kleinen Mengen isoliert und deshalb nicht direkt, sondern nur indirekt durch seinen glatten Übergang in das stabilere Isomere analysiert werden kann. Es charakterisiert sich dadurch, daß es schon zwischen $40-50^\circ$ Brom verliert und in Dioxy-terephthalsäureester übergeht. Auch lagert es sich sehr rasch in das stabile β -Dibromid um; denn der Zersetzungspunkt des rasch getrockneten Körpers steigt schon nach etwa 15 Minuten ohne Gewichtsveränderung von $40-50^\circ$ auf 88° , wobei dann unter explosions-

artigem Aufschäumen Bromdämpfe entweichen. Das ursprüngliche Dibromid ist alsdann glatt übergegangen in

das stabile oder β -Dibromid, das also erst bei 88° in Brom und Dioxy-terephthalsäureester zerfällt. Der nach dem Aufschäumen wieder erstarrte Rückstand zeigt dann den Schmelzpunkt dieses Esters. Man erhält das β -Dibromid einfacher und anscheinend direkt, wenn man die bei der Darstellung des α -Dibromids beschriebenen Operationen bei weniger tiefer Temperatur und langsamer vornimmt. Im trocknen Zustand ist es kurze Zeit haltbar, riecht aber immer schwach nach Brom und kann auch nicht umkrystallisiert werden, sondern verwandelt sich in Berührung mit Lösungsmitteln mehr oder minder rasch in Dioxy-terephthalsäureester.



Tafel IV.



Optisch ist dieses Dibromid des Dioxy-terephthalsäureesters, wie Tafel IV zeigt, dadurch interessant, daß bei seiner Bildung das sehr tiefe Band des Dioxy-terephthalsäureesters vollkommen verschwindet.

Das bereits von F. Herrmann¹⁾ aus festem Succinylo-bernsteinester und Bromdampf erhaltene Produkt ist im wesentlichen mit diesem Dibromid identisch. Daß letzteres wirklich ein Dibromid dieses Esters und nicht des ursprünglichen Succinyloesters ist, wird durch die folgenden Versuche bewiesen.

1. Bei der oben angegebenen Darstellung des Dibromids aus Succinylo-bernsteinsäureester und Brom wird Bromwasserstoff frei, was bei der Bildung von Succinylo-bernsteinsäureester-Dibromid nicht eintreten sollte.

2. Beim Schmelzen des Dibromids entweicht Brom und nicht Bromwasserstoff. Der Rückstand ist reiner Dioxy-terephthalsäureester, wie durch den Schmelzpunkt von 133° und die grüne Eisenchloridreaktion nachgewiesen wurde.

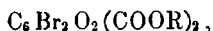
3. Aus einer frisch bereiteten, alkoholischen Lösung des Dibromids wird durch Jodkalium quantitativ die 2 Bromatomen entsprechende Jodmenge abgeschieden, was titrimetrisch mit Natriumthiosulfat bestimmt wurde.

0.1092 g Sbst: 0.0685 g Br.

$C_{12}H_{14}O_6Br_2$. Ber. Br 38.61. Gef. Br 38.52.

Das aus der Lösung abgeschiedene Produkt ist wieder reiner Dioxy-terephthalsäureester.

In alkoholischer Lösung absorbieren die Dibromide sofort Brom, aber nur unter fast ebenso rasch eintretender, bleibender Gelbfärbung. Daß hierbei, wie am Schluß des allgemeinen Teils bemerkt, die zuerst zu erwartenden Hexabromide, $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2Br_6$, in Bromwasserstoff und gelben Dibrom-chinon-dicarbon säureester,



zerfallen, wurde durch dessen fast quantitative Isolierung bestätigt.

Das von A. Zeckendorf²⁾ bei der Oxydation des Succinyloesters durch Brom zu Dioxy-terephthalsäureester in sehr kleiner Menge erhaltene Nebenprodukt, das wegen Übersehen des Bromgehaltes von diesem Autor für ein Hydrat des letzteren Esters angesehen wurde, enthält, wie die Nachprüfung ergab, Brom, zerfällt auch beim Erhitzen in Brom und Dioxy-terephthalsäureester und ist daher wohl (weil nur 23 % Brom gefunden wurde) ein Gemisch dieses Esters mit seinem Dibromid gewesen. Jedenfalls ist das angebliche Hydrat des Dioxy-terephthalsäureesters (der damals noch als Chinon-hydrodicarbon säureester bezeichnet wurde) aus der Literatur zu streichen.

Bei diesem Anlaß sei auch noch bemerkt, daß der ebenda von Zeckendorf aus diesem vermeintlichen Dihydrat durch Hydroxyl-

¹⁾ A. 211, 327 ff. [1882].

²⁾ B. 20, 2800 [1887].

amin in alkalischer Lösung hervorgehende Tetrahydro-dioxy-terephthal-ester¹⁾, sowie die nach Jeanrenaud²⁾ aus Dioxy-terephthalsäureester auf ähnliche Weise entstandene freie Tetrahydro-dioxy-terephthalsäure, $C_6H_6(OH)_2(COOH)_2$, nicht wieder erhalten werden konnten.

Die vorliegende Arbeit ist im wesentlichen von Hrn. Dr. Robert Andrich vollendet worden, zum Teil unter Verwertung einiger schon von Dr. D. Roberts ausgeführter Versuche.

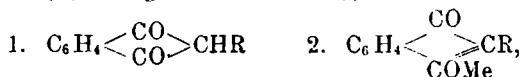
90. A. Hantzsch: Über chromoisomere Salze von Acetessigester-ähnlichen Phenol- und Enol-Derivaten.

(Eingegangen am 31. März 1915.)

Nach meinen bisherigen Untersuchungen bestehen chromoisomere Salze von Nitrophenolen und Azophenolen, sowie von Violursäuren und verwandten Oximidoketonen; nach der vorliegenden Arbeit bilden aber nicht nur derartige stickstoffhaltige, zum Teil ziemlich komplizierte Säuren bezw. Pseudosäuren, sondern auch einfachere, stickstofffreie Verbindungen, nämlich solche von Acetessigester-ähnlicher Struktur, chromoisomere Salze.

Die hier beobachteten Verhältnisse geben über die Ursache und das Wesen der Chromoisomerie von Metallsalzen besonders deutliche Auskunft. Am zweckmäßigsten wird hierbei von den Pseudosäuren, also den Ketoformen, ausgegangen.

Verbindungen von der symmetrischen Strukturformel $R.CO.CH_2.CO.R$ geben niemals chromoisomere Enolsalze. Dies ist, da die offenen Verbindungen wie Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Malonsäureester u. a. wegen der Farblosigkeit ihrer Salze für die Untersuchung ausscheiden, von mir an den aus Indandionen (1.) sich ableitenden Oxindonsalzen (2.) nachgewiesen worden³⁾; diese Salze sind sämtlich



»monochrom«, und zwar je nach der Natur des Substituenten R entweder nur gelb oder nur rot.

Verbindungen von unsymmetrischer Struktur $R_1.CO.CH_2.CO.R_2$, also z. B. Acetessigester-ähnliche Stoffe $R.CO.CH_2.COOR$, geben

¹⁾ B. 20, 2801 [1887].

²⁾ B. 22, 1280 [1889].

³⁾ A. 392, 286 [1912].