

Alle diese Körper können nicht ohne Vorbehalt als Sauerstoff-erregter betrachtet werden, da sie als solche unwirksam sind, ohne ein zweites Agens, das Sonnenlicht. Für ein gedeihliches Fortschreiten der Untersuchung ist es durchaus erforderlich, in offenbar verschiedener Weise wirkende Gruppen von Körpern scharf auseinander zu halten.

In meinen folgenden Abhandlungen werde ich mich zunächst nur mit den oben genannten unzweifelhaften Sauerstoffregern beschäftigen.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bodländer, spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei den vorliegenden Versuchen meinen Dank aus.

Breslau, Privatlaboratorium, December 1882.

28. C. Duisberg: Ueberführung des Acetessigesters in Succinylobernsteinsäureester beziehungsweise Hydrochinon.

(Eingegangen am 25. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bereits früher mitgetheilte Vermuthung, dass der von mir aus dem Acetessigester dargestellte und »Oxytétrolsäureester¹⁾« genannte Körper identisch sei mit dem von F. Herrmann²⁾ aus dem Bernsteinsäureester erhaltenen »Succinylobernsteinsäureester« hat sich durch eine genaue Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Substanzen im vollsten Maasse bestätigt.

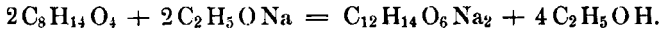
Nach F. Herrmann stellte ich mir den Succinylobernsteinsäureester in der Weise dar, dass ich 53 g zu kleinen Kugeln zertheiltes Natrium allmählich in kleinen Antheilen mit 200 g ganz reinem Bernsäureäthylester zusammenbrachte. Sowohl beim längern Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim allmählichen Erhitzen im Wasserbade auf 100° C. trat keine Einwirkung ein. Erst als ich zu dem Bernsteinsäureester einige Tropfen Aethylalkohol hinzufügte, fand unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine stürmische Reaction statt, die erst nach ca. 4—5 Wochen ziemlich beendet war.

Demnach scheint Natrium auf reinen Bernsteinsäureester bei 100° C. noch nicht einzuwirken. Erst dadurch, dass durch Hinzufügen von Alkohol Natriumalkoholat gebildet wird, tritt nach Analogie der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 213, 182. — Diese Berichte XV, 1335.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 211. — Verhandl. d. phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg N. F. XVI. Bd. (1881).

Einwirkung von Natriumäthylat auf Essigäther eine Reaktion ein, die dann nach folgender Gleichung verläuft:



Diese Thatsache stimmt überein mit der von Volhard gemachten Beobachtung¹⁾, nach welcher es ihm gelungen ist, den Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester zu erhalten.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt wurde hierauf in der von Herrmann angegebenen Weise weiter verarbeitet. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol und Aether erhielt ich schliesslich eine grosse Menge des reinen, bei 127° C. schmelzenden Succinylobernsteinsäureesters, der in jeder Hinsicht die chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigte, die Herrmann in seiner schönen, ansehnlichen Arbeit angegeben hat.

Um nun einen genauen Vergleich dieser Substanz mit dem von mir durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Monobromacetessigester erhaltenen Oxytetrolsäureester durchführen zu können, unterwarf ich letzteres Produkt derselben Reinigung wie den »Succinylobernsteinsäureester«.

Ich löste den rohen Oxytetrolsäureester in sehr verdünnter Natronlauge auf und leitete sofort in die sich braunfärbende Lösung Kohlensäuregas bis zur Sättigung ein. Es schied sich ein weisser Niederschlag ab, der als reine unveränderte Substanz erkannt und nach mehrmaliger Krystallisation aus Aether in schönen, durchsichtigen Krystallen von bläulicher Fluorescenz erhalten wurde. Während es mir, wie ich früher gezeigt habe, nicht möglich war, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Aether den Oxytetrolsäureester von Gelbfärbung gänzlich zu befreien, erhielt ich jetzt durch Ausfällen desselben aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure, ein rein weisses Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 127° C. lag und dessen physikalische Eigenschaften vollkommen mit denen des Succinylobernsteinsäureesters übereinstimmten. Eine Vergleichung der chemischen Eigenschaften ergab dasselbe Resultat.

Durch Zusatz von Metallsalzlösungen zu der mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzten alkalischen Lösung des Oxytetrolsäureesters entstanden dieselben, gleichgefärbten Niederschläge wie bei dem Succinylobernsteinsäureester. Magnesiumsulfat lieferte einen dottergelben, Baryumchlorid einen rosenrothen, Zinnsulfat einen hellgelben Niederschlag.

¹⁾ Verhandl. der phys.-med. Gesellschaft zu Würzburg, N. F. XVI. Bd. (pag. 66).

Auch wurden durch Zersetzung des Oxytetrolsäureesters mit verdünnter Natronlauge bei Luftabschluss dieselben Zersetzungsprodukte beobachtet, die Herrmann bei dem Succinylobernsteinsäureester untersucht und beschrieben hat.

Durch Ansäuern des Filtrats der mit Kohlensäure gesättigten alkalischen Lösung des Aethers mit Essigsäure erhielt ich einen grünlichweissen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether schwer, in kaltem Wasser sehr schwierig löste, und in dessen neutraler Lösung Eisenchlorid eine violette Färbung hervorrief. Bei ca. 100° C. schmolz diese Substanz unter Gasentwicklung (CO₂) zu einer schwachgelbgefärbten Flüssigkeit, die nicht wieder erstarrte. In kochendem Wasser löste sie sich unter Entweichen von Kohlensäure sehr schnell auf.

Eine Analyse konnte der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden, doch spricht die vollkommene Uebereinstimmung in den Eigenschaften dafür, dass diese Substanz der Monäthylester der Succinylobernsteinsäure (C₁₀H₁₂O₆) war.

Ferner entstand aus dem essigsauren Filtrat von der Fällung des Monaethylesters auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Zwischen 2 gut aufeinander passenden Uhrgläsern erhitzt, blähte sich diese Verbindung unter Kohlensäureentwicklung auf; an dem obern Uhrglas setzen sich wasserhelle Tropfen an, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrten. Mithin hat sich aus dem Oxytetrolsäureester durch Zersetzung mit Natronlauge auch Succinylobernsteinsäure (C₈H₈O₆) gebildet, die jedoch nicht identisch ist mit der von mir auf ähnliche Weise erhaltenen Oxytetrolsäure. Vielmehr zeigt letztere Verbindung, wie wir später sehen werden, dieselben Eigenschaften, wie die von Herrmann aus dem Succinylobernsteinsäureester durch Einwirkung von Brom oder durch Zersetzung mit Natronlauge bei Luftzutritt gewonnene, wasserstoffärmere Chinhydrondicarbonsäure (C₈H₆O₆).

Um zu sehen, ob es auch möglich sei, den Oxytetrolsäureester in den Chinhydrondicarbonsäureester umzuwandeln, löste ich jenen in Schwefelkohlenstoff auf und setzte so lange trockenes Brom hinzu, bis dieses nicht mehr verschwand. Bei dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus dem Wasserbade bildete sich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und es blieb ein gelber, krystallinischer Rückstand, der durch Lösen in verdünnter Natronlauge und rasches Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt wurde. Ich erhielt so langgestreckte, prismatische Nadeln von grünlich gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz, die in Farbengestalt grosse Aehnlichkeit mit dem Succinylobernsteinsäureester (Oxytetrolsäureester) zeigten, jedoch um 6° C. höher als letzterer, bei 133° C. schmolzen und mit

Eisenchlorid keine rothe, sondern eine grüne Färbung lieferten, also Chinhydrondicarbonsäureester ($C_{12}H_{14}O_6$) waren.

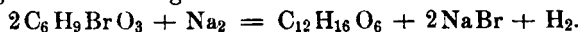
Auch gelang es mir, durch die Behandlung dieses Aethers mit Natronlauge, dessen Säure, die Chinhydrondicarbonsäure, als eine mit 2 Molekülen Krystallwasser in langen, weissen Nadeln krystallisirende Verbindung zu erhalten, die ihr Wasser bereits unter dem Exsiccator unter Annahme einer citronengelben Farbe abgiebt, beim vorsichtigen Erhitzen ohne zu schmelzen sublimirt und in ihren Lösungen durch Eisenchlorid tief kupferammoniakblau gefärbt wird — die also in ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit der von mir als Oxytetrolsäure beschriebenen Substanz ist.

Während nun die Chinhydrondicarbonsäure nach Herrmann die Formel $C_8H_6O_6 + 2H_2O$ hat, habe ich bei der Analyse der Oxytetrolsäure eine um 2 Wasserstoffatome reichere Formel, $C_4H_4O_3 + H_2O = C_8H_8O_6 + 2H_2O$, gefunden.

Da ich aber früher, nicht bekannt mit jener grossen Menge von Zersetzungsprodukten, die sich durch Behandlung mit Natronlauge aus dem Oxytetrolsäureester (Succinylobernsteinsäureester) bilden lassen, bei der Darstellung der Oxytetrolsäure nicht zuvor den unveränderten Aether durch Kohlensäure den Monäthylester durch Essigsäure ausfällte, sondern die alkalische Lösung nach einiger Zeit sofort mit Salzsäure ansäuerte, da ich ferner, nicht wissend, dass derselbe durch Oxydation der Luft in alkalischer Lösung verändert wird, nicht so peinlich die Luft bei jener Umsetzung ausschloss, wie dieses erforderlich gewesen wäre, so wird die von mir für reine Oxytetrolsäure gehaltene Substanz sicherlich ein Gemenge jener Zersetzungsprodukte, vor allem aber, in Folge der Zersetzung der grössten Mehrzahl derselben beim Erhitzen hauptsächlich Chinhydrondicarbonsäure gewesen sein.

Nach dieser Vergleichung ist nunmehr mit Sicherheit die vollkommene Identität des Oxytetrolsäureesters mit der Succinylobernsteinsäure bewiesen und kommt ersterem daher nicht die einfache Formel $C_6H_8O_3$, sondern, da der letztere, wie Herrmann gezeigt hat, eine zweibasische Säure ist, die doppelte Formel $C_{12}H_{16}O_6$ zu.

Was die Entstehung dieser Verbindung anbetrifft, die ich nunmehr nur noch als Succinylobernsteinsäureester bezeichnen will, so geht die Einwirkung von Natrium auf den Monobromacetessigester nach folgender Gleichung vor sich



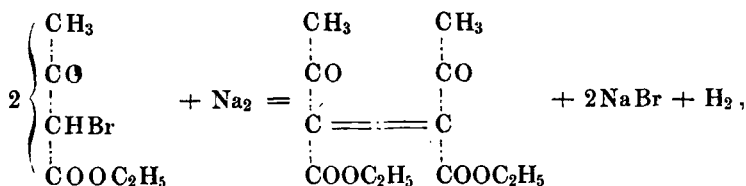
Aus 2 Molekülen des Monobromacetessigesters treten 2 Moleküle Bromwasserstoff aus und es bildet sich der Succinylobernsteinsäureester, dessen Entstehung aus dem Bernsteinsäureester nach Analogie der Darstellung des Acetessigesters aus dem Essigäther



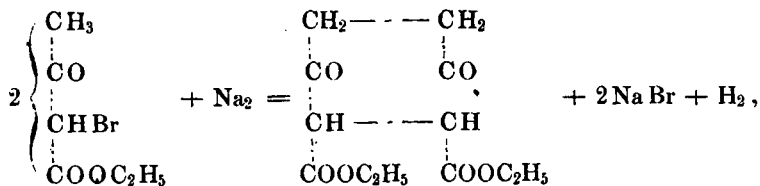
uns im Verein mit obiger Darstellung leicht Aufschluss über seine Constitution gewähren kann.

Betrachten wir zuerst die Bildung des Succinylobernsteinsäureesters aus dem Acetessigester, für welchen wir die Frankland-Duppa'sche Formel als richtig annehmen wollen, so finden wir, dass hiernach verschiedene Constitutionen für die neue Verbindung möglich sind.

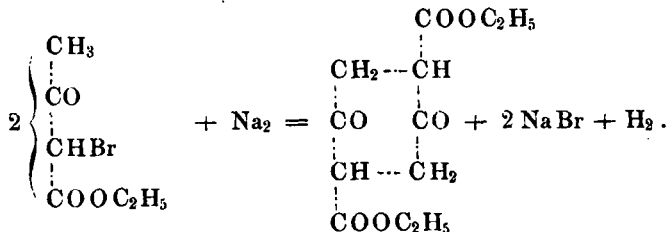
I. Entweder es tritt, wie L. Rügheimer¹⁾ glaubt, das Bromatom mit dem Wasserstoffatom derselben Gruppe CHBr als BrH aus, und es findet eine doppelte Bindung der beiden Kohlenstoffatome unter Bildung einer Diacetmalein- oder Diacetfumarsäure statt,



oder aber es tritt II. das Bromatom der CHBrgruppe mit einem Wasserstoffatom der CH₃gruppe aus, und 6 Kohlenstoffatome vereinigen sich zu einem Ring nach Analogie des Benzols,

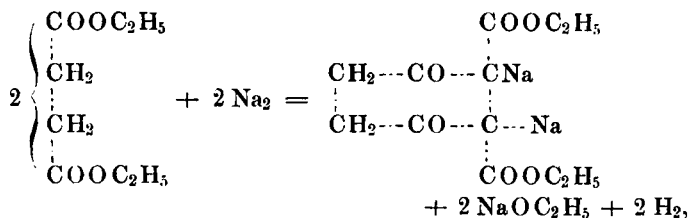


oder schliesslich III. ein Wasserstoffatom des einen Moleküls tritt mit einem Bromatom des andern Moleküls als Bromwasserstoff aus, die 6 Kohlenstoffatome treten wieder zu einem Ring zusammen, und die Carbäthoxylgruppen stehen nicht wie im vorigen Falle in Ortho-, sondern in Parastellung:

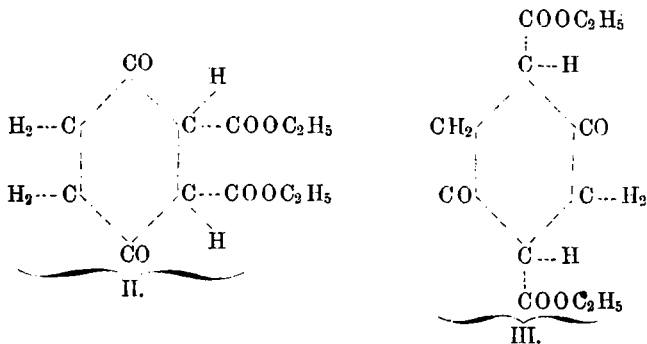


¹⁾ Diese Berichte XV, 1629.

Da nun aber ein Körper von der Constitution der Diacetmalein-
säure nach der Herrmann'schen Bildung aus dem Bernsteinsäureester
nicht möglich ist,



so kommt Constitution (I) nicht weiter in Betracht und es bleiben nur
noch Constitution II und III, die aber keinen grossen Unterschied
zeigen. Auf diese Weise hätten wir uns also, ohne Zuhilfenahme der
Eigenschaften des Succinylobernsteinsäureesters, Aufklärung über die
Constitution dieser interessanten Verbindung verschafft und gefunden,
dass dieselbe mit Nothwendigkeit ein Benzolabkömmling sein muss;
— den experimentellen Beweis hierfür hat Herrmann bereits erbracht,
indem er zeigte, dass die aus unserer Verbindung leicht darzustellende
Chinhydronicarbonsäure durch trockne Destillation in Hydrochinon
übergeht. Welche nun von den beiden Formeln, ob II oder III



die richtige ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. F. Herrmann
hält eine Orthostellung der Carbäthoxylgruppen, also Formel II, für
wahrscheinlich.

Demnach ist nunmehr mit Leichtigkeit der Uebergang von dem,
der Fettreihe angehörenden Acetessigester ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) zu aromatischen
Verbindungen ermöglicht. Durch Einwirkung von 2 Mgte Brom auf
1 Mgt. Acetessigester stellt man zuerst den Monobromacetessigester,
 $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_3$, dar, bringt diesen mit alkoholischem Ammoniak oder
besser in ätherischer Lösung mit Natrium zusammen und erhält dann
den Succinylobernsteinsäureester, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$, der wiederum durch die
Oxydation der Luft in alkalischer Lösung oder durch Brom in den

Chinhydrondicarbonsäureester, $C_{12}H_{14}O_6$, übergeht, dessen Säure durch trockne Destillation eine grosse Menge von Hydrochinon, $C_6H_6O_2$, liefert.

Was die Constitution des Acetessigesters betrifft, gegen dessen, von Frankland und Duppa aufgestellte und allgemein angenommene Constitutionsformel verschiedene Gründe sprachen, wie ich in der Einleitung zu jener Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters«¹⁾ gezeigt habe, so glaube ich nun nicht mehr die Richtigkeit derselben bezweifeln zu dürfen, da sowohl die von E. Lippmann und M. Conrad behaupteten Bromadditionsprodukte nicht dargestellt werden konnten, als auch von M. Conrad²⁾ ein Analogon zu dem Kupferacetessigester in der Kupferbarbitursäure Baeyer's gefunden wurde, die gleichfalls von grüner Farbe ist, obgleich bei ihr eine direkte Verbindung von Kupfer mit Kohlenstoff angenommen werden muss. Vor allem aber spricht am meisten für die Richtigkeit der Frankland-Duppa'schen Formel die vor Kurzem in diesen Berichten gebrachte Mittheilung der Herren A. E. Matthews und W. R. Hodgkinson³⁾, denen es gelungen sein soll, den Acetessigester aus dem Acetonchlorür mit Hülfe des Cyanides darzustellen.

München, im Januar 1883.

29. K. Heumann: Verbrennung des Schwefels mit weisser Phosphoreszenzflamme.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem brachte Hr. Perkin⁴⁾ die schon von Davy beobachtete, von schwach leuchtender Flamme begleitete unvollständige Verbrennung des Aethers zur Sprache, und seine Mittheilung regte in mir die Frage an, ob unter den Metalloiden wirklich der Phosphor das einzige Element ist, welches eine derartige, bei niederer Temperatur erfolgende und von Phosphoreszenz begleitete Verbrennungserscheinung zeigt und ob nicht die ihm nahestehenden Elemente Schwefel, Selen, Arsen etc. unter analogen Umständen ebenfalls zu phosphoresciren vermögen.

Während sich Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichterscheinung oxydirt, war voraussichtlich für den weit

¹⁾ Ann. Chem. 213, 135.

²⁾ Diese Berichte XV, 2847.

³⁾ Diese Berichte XV, 2679.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2155.