

beschreiben werde, bestätigen im vollen Maasse die aus der Verbrennungswärme des Benzols abgeleitete Constitution desselben, d. h. die Gegenwart von 9 einfachen Bindungen im Molekül.

Aehnliche Untersuchungen über die Verbrennungswärme des Thiophens, über welche ich auch in dem vierten Bande berichten werde, führen zu dem Schluss, dass Thiophen keine doppelten Bindungen enthält, sondern dass die vier Kohlenstoffatome des Thiophens durch fünf einfache Bindungen miteinander verknüpft sind. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass dasselbe wie das Benzol drei Di-Substitutionsproducte zeigen wird.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juli 1885.

364. R. Nietzki und Th. Benckiser: Die Synthese von Benzolderivaten aus Kohlenoxyd und Kalium.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch eine kürzlich der Gesellschaft mitgetheilte Untersuchung¹⁾ gelangten wir, von Derivaten des Chinons ausgehend, zu einem Körper, welchen Gmelin zuerst aus den Nebenproducten der Kaliumbereitung darstellte, zur »Krokonsäure, $C_5H_2O_5$ «.

Wir sprachen ferner die Vermuthung aus, dass die von Lerch aus dem Kohlenoxydkalium dargestellten und mit den Namen »Trihydrocarboxylsäure, Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure« belegten Körper mit dem von uns beschriebenen Hexaoxybenzol, dem Tetraoxychinon und dem Dioxydichinoylbenzol identisch seien.

Eine Wiederholung der Lerch'schen Versuche hat diese Vermuthung^{*} bestätigt.

Erst vor Kurzem gelangten wir in den Besitz der Lerch'schen Originalarbeit²⁾, welche weit ausführlichere Angaben, als die in Liebig's Annalen³⁾ mitgetheilte enthielt, und waren dadurch in die Lage gesetzt, die grosse Ausdauer und Geschicklichkeit, welche dieser Chemiker bei der Behandlung des schwierigen Materials bewiesen hat, richtig zu würdigen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 4.

²⁾ Wiener Akademieberichte (II), 25.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 20.

Durch unsere Versuche können wir den experimentellen Theil der Lerch'schen Arbeit grösstentheils bestätigen, obwohl uns die in-zwischen gefundenen Thatsachen zwingen, die betreffenden Körper von einem andern Gesichtspunkte aus zu betrachten!

Lerch benutzte als Ausgangsmaterial die bei der Kaliumbereitung sich bildende, bekannte schwarze Masse. Es ist uns nicht gelungen, dieses Product aus Kaliumfabriken fertig zu erhalten. Durch gütige Vermittlung des Hrn. Professor H. Roscoe erfuhren wir, dass in der Magnesium Metall Company zu Manchester, vielleicht der einzigen Fabrik, welche gegenwärtig Kalium darstellt, die Bildung dieses gefährlichen Nebenproductes jetzt gänzlich vermieden wird.

Es blieb uns daher nichts anderes übrig, als das Kohlenoxyd-kalium nach den Angaben von Liebig¹⁾ und Brodie²⁾ direct aus Kalium und Kohlenoxyd darzustellen.

Wir operirten zu diesem Zweck in folgender Weise:

Das Kalium wurde in Quantitäten von etwa 5 g, nachdem es sorgfältig vom Petroleum befreit war, in ein kurzes, ziemlich weites Ver-
brennungsrohr gebracht, welches auf einer mit Sand gefüllten Rinne mittelst einfachen Bunsen'schen Brenners erhitzt werden konnte. Von einem Ende wird ein Strom von vollkommen getrocknetem und sauerstofffreiem Kohlenoxydgas zugeleitet, während sich am anderen Ende ein in Petroleum getauchtes Ableitungsrohr befindet.

Sobald das Kohlenoxydgas, welches aus einem Gasometer zunächst im langsamen Strom übergeleitet wird, die Luft aus den Apparaten verdrängt hat, erwärmt man das Kalium etwas über seinen Schmelzpunkt.

Die Einwirkung geht zu Anfang ziemlich träge von Statten und lässt sich auch durch stärkeres Erhitzen nicht beschleunigen. Nach einiger Zeit efflorescirt aus der Oberfläche des Metalls eine graue kry-
stallinische Masse und mit diesem Moment wird das Gas lebhaft absor-
birt.

Die erwähnte graue Masse saugt oftmals plötzlich das darunter befindliche, metallische Kalium auf, sie wird alsdann silberweiss, amalgamartig, und bildet glänzende, baumartige Krystalle. Mit dem Eintreten dieser Erscheinung verminderte sich meistens die Gas-
absorption, und dieselbe wird erst wieder lebhafter, sobald der Metall-
glanz der Masse verschwunden ist.

Gegen Ende der Operation wird das Gas häufig so stark absor-
birt, dass trotz schneller Zuleitung keine Blasen entweichen und durch die frei werdende Wärme das Ver-
brennungsrohr einige Male gesprengt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 11, 182.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 358.

wurde. Sobald die Absorption aufhört, lässt man das Rohr im langsamen Gasstrom erkalten.

Die Gewichtszunahme, welche das Kalium erlitt, betrug durchschnittlich etwa 70 pCt. Es bestätigt dieses die Beobachtung von Brodie, dass für 1 Atom Kalium 1 Molekül Kohlenoxyd aufgenommen wird. Der Umstand jedoch, dass die Masse stets noch eingeschlossene Kaliumpartikelchen enthält, und dass ferner der Luft-sauerstoff nicht absolut auszuschliessen ist, macht die quantitativen Resultate wenig zuverlässig.

Das Einwirkungsproduct bildet eine ziemlich feste, stellenweise hellgraue, an anderen Stellen rothbraune, grüne oder schwarze Masse, welche sich nicht besonders leicht aus dem Rohr entfernen lässt.

Da das Kohlenoxydkalium im Rufe grosser Gefährlichkeit steht, möchten wir einige, in dieser Richtung gemachte Erfahrungen mittheilen.

Das frisch bereitete Product ist, wenn es mit völlig trockenem Kohlenoxyd dargestellt wurde, weder explosiv noch überhaupt pyrophor, und man kann das erkaltete Rohr ohne Gefahr öffnen!

War das Gas unvollkommen getrocknet, so finden in der Masse beim Kratzen mit einem Draht locale Explosionen oder wohl auch ein, übrigens gefahrloses Erglühen und Verbrennen derselben statt.

Wirft man die Masse in Wasser, so erfolgt eine heftige Einwirkung, es werden Theile durch die starke Gasentwicklung an die Oberfläche geführt und verbrennen dort zum grossen Theil. Offenbar rührt diese Erscheinung von noch unangegriffenen Kaliumpartikelchen her.

Alkohol wirkt ruhig und langsam auf das Product ein.

Wir halten es deshalb für das Vortheilhafteste, nach beendeter Operation das Rohr an einem Ende zu verstopfen, mit Alkohol zu füllen und einige Stunden bei Seite zu stellen. Die Masse kann alsdann ohne jede Gefahr mit Wasser oder verdünntem Alkohol weiter behandelt werden.

So wenig das Operiren mit Kohlenoxydkalium, bei Einhaltung dieser Bestimmungen, gefährlich ist, möchten wir jedoch dringend vor dem Aufbewahren desselben warnen.

Beim Liegen an der Luft nimmt die Substanz unter noch nicht näher erkannten Bedingungen höchst explosive Eigenschaften an.

Kleine Stückchen, welche unbemerkt auf dem Boden liegen geblieben waren, explodirten beim Zertreten häufig mit grosser Heftigkeit, fast wie Jodstickstoff. Begreiflicher Weise haben wir die explosive Substanz nicht näher untersucht. Vielleicht entstehen hier unter dem Einflusse des aus dem vorhandenen Kalium und der Luftfeuchtigkeit entwickelten Wasserstoffs Derivate des Acetylens, denen ja häufig explosive Eigenschaften zukommen.

Eine nähere Untersuchung des Kohlenoxydkaliums hat die schon früher geäußerte Vermuthung, dass hier durch Einwirkung von 6 Molekülen Kohlenoxyd auf 6 Atome Kalium das Hexaoxybenzolkalium, $C_6O_6K_6$, entstehe, bestätigt.

Durch Behandeln der frisch bereiteten Masse mit verdünnter Salzsäure erhielten wir den von Lerch unter dem Namen »Trihydrocarboxylsäure« beschriebenen Körper, welcher sich in allen Eigenschaften mit dem von uns beschriebenen Hexaoxybenzol als identisch erwies.

Das Hexaoxybenzol ist übrigens auf obigem Wege nur schwierig von seinem ersten Oxydationsproduct, dem Tetraoxychinon, frei zu erhalten.

Es könnte nun hier der Einwand gemacht werden, dass das Hexaoxybenzol erst bei der Behandlung mit Salzsäure unter dem reducirenden Einflusse des stets vorhandenen Kaliums aus dem zuerst gebildeten Tetraoxychinon gebildet würde.

Die Bildung der Kaliumverbindung letzterer Substanz wäre nach der Gleichung $6 CO + 4 K = C_6(OK)_4 O_2$ denkbar.

Um diese Frage zu entscheiden, trugen wir frisch bereitetes Kohlenoxydkalium in Essigsäureanhydrid ein. Dasselbe löste sich unter mässig heftiger Reaction zu einer braunen Flüssigkeit, welche beim Vermischen mit Wasser eine schwach bräunlich gefärbte Substanz ausschied. Durch Krystallisation aus heissem Eisessig konnten aus letzterer reichliche Mengen des durch seine Krystallform, durch seinen Essigsäuregehalt und durch seinen Schmelzpunkt (203°) charakteristischen Hexaacetylhexaoxybenzols erhalten werden.

Es unterliegt somit kaum einem Zweifel, dass das Hexaoxybenzolkalium das directe Einwirkungsproduct des Kaliums auf Kohlenoxyd ist.

Tetraoxychinon.

Behandelt man das Kohlenoxydkalium zunächst mit starkem und darauf mit verdünntem Alkohol, so geht zunächst freies, später kohlen-saures Kali in Lösung, und es restirt ein dunkelgrünes Pulver, welches sich beim Liegen an der Luft schnell roth färbt.

Kocht man die noch grün gefärbte Substanz mit verdünnter Salzsäure, so geht sie mit bräunlich rother Farbe in Lösung und beim Erkalten scheiden sich sternförmig gruppirte, stahlblau glänzende Nadeln und Blättchen aus, welche im durchfallenden Licht gelb, im reflectirten fast schwarz erscheinen.

Diese Substanz ist die von Lerch beschriebene Dihydrocarboxylsäure.

Wir stellten durch Oxydation des Hexaoxybenzols an der Luft, bei Gegenwart von kohlen-saurem Natron, ein Natriumsalz dar, welches

nach unseren Analysen die Zusammensetzung $C_6Na_2H_2O_6$ besitzt, und welches wir als secundäres Natriumsalz des Tetraoxychinons von der Constitution $C_6(NaO)_2(HO)_2O_2$ auffassen.

Kocht man dieses Salz mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten der entstandenen röthlich braunen Lösung das freie Tetraoxychinon in Form von blauschwarzen Krystallen ab. Dasselbe erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der oben beschriebenen Dihydrocarboxylsäure von Lerch.

Das freie Tetraoxychinon ist, wie das Hexaoxybenzol, unschmelzbar. In Alkohol und heissem Wasser löst es sich mit grosser Leichtigkeit, in kaltem Wasser und in Aether ziemlich schwierig. Der Körper lässt sich auch, wie schon Lerch gezeigt hat, durch Oxydation einer wässrigen Hexaoxybenzollösung an der Luft erhalten.

Obwohl dem Tetraoxychinon nach den gegenwärtigen Anschauungen eine völlig symmetrische Structur zukommen muss, zeigen zwei seiner Hydroxyle ein völlig anderes Verhalten als die beiden anderen. Sie tauschen ihren Wasserstoff mit viel grösserer Leichtigkeit gegen Metalle aus, und das Tetraoxychinon ist deshalb eine starke, zweibasische Säure, welche Kohlensäure, und selbst Essigsäure aus ihren Salzen vertreibt, und beständige Salze nach dem Typus $C_6(OH)_2(OR')_2O_2$ bildet.

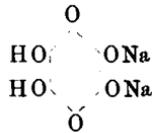
Hier stehen offenbar zwei Hydroxyle in ähnlicher Weise, wie es mit zwei Chloratomen des Chloranils der Fall ist, unter dem Einfluss der Chinongruppe, und diese verleiht ihnen, wie den Hydroxylen der Chloranilsäure, einen stark sauren Charakter. Offenbar entsprechen auch diese beiden Hydroxyle des Tetraoxychinons in ihrer Stellung denen der Chloranilsäure.

Die beiden anderen Hydroxyle des Tetraoxychinons verhalten sich wie diejenigen eines Phenols: sie werden nur durch kaustische Alkalien angegriffen. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Tetraoxychinons mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, welcher sich an der Luft schnell roth färbt. Das entstandene Kaliumsalz geht, wie weiter unten gezeigt, in das Dioxydichinoylkalium $C_6K_2O_6$ über. Offenbar entsteht zunächst die Verbindung $C_6(OK)_4O_2$, welche an der Luft in ähnlicher Weise wie das Hexaoxybenzolkalium unter Abspaltung von 2 Kaliumatomen oxydirt wird.

Der Umstand, dass die zweibasischen Tetraoxychinonsalze sich an der Luft nicht in obiger Weise oxydiren, scheint darauf hinzudeuten, dass die beiden leichter substituierbaren Hydroxyle sich nicht in der, zur Bildung einer neuen Chinongruppe geeigneten Stellung befinden.

Nach allen Analogien dürfte letztere Stellung die Parastellung sein, und da die Metastellung aus manchen Gründen unwahrscheinlich ist, lässt sich vermuthen, dass beide in der Orthostellung zu einander

und zu den Chinonsauerstoffen stehen. Dem Tetraoxychinonatrium käme demnach die Constitutionsformel



zu, und für die Chloranilsäure wäre alsdann auch die Orthostellung der Hydroxyle wahrscheinlich.

Die Chloride des Phosphors wirken auf das Tetraoxychinon entweder nicht ein, oder sie bewirken (bei höherer Temperatur) eine Zersetzung desselben.

Rhodizonsäure.

Wäscht man das Kohlenoxydkalium anhaltend mit verdünntem Alkohol aus, so färbt es sich zunächst an der Oberfläche roth und verwandelt sich schliesslich in ein Pulver, welches etwa die Farbe des wasserfreien Eisenoxyds besitzt.

Dieses Product ist zuerst von Berzelius und Wöhler beobachtet, und später von Heller¹⁾ unter dem Namen des »rhodizonsauren Kali's« beschrieben worden. Genauer analysirt wurde es zuerst von Will²⁾, später von Lerch³⁾.

Sowohl in Betreff dieses Salzes als auch der daraus abgeschiedenen Säure weichen die von den verschiedenen Chemikern gegebenen Beschreibungen erheblich von einander ab.

Nach Heller bildet die freie Rhodizonsäure schwarze Krystalle, und es ist zu vermuthen, dass dieser Chemiker das Tetraoxychinon in Händen hatte. Das Kaliumsalz erhielt er in stahlblauen Nadeln, während Will dasselbe als rothes, amorphes Pulver beschreibt. Nach Analysen des letzteren Forschers entspricht seine Zusammensetzung der Formel $\text{C}_5\text{K}_2\text{H}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Lerch stellte endlich ein Kaliumsalz dar, welches er carboxylsaurer Kali nennt. Er erhielt dasselbe, als er die aus der Dihydrocarboxylsäure (Tetraoxychinon) mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verbindung aus heissem Wasser krystallisirte. Aus seinen Analysen schliesst er auf die Formel:



Nach Lerch entsteht beim Behandeln des carboxylsaurer Kaliums mit Salzsäure die freie Rhodizonsäure, welche er als in farblosen

¹⁾ Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure, Prag 1837.

²⁾ Annalen 118, 187.

³⁾ l. c.

Nadeln krystallisirt beschreibt. Nach seinen Analysen besitzt sie die Zusammensetzung $C_5H_4O_6 + H_2O$. Lerch scheint diese Verbindung nur einmal und in kleiner Menge erhalten zu haben.

Das rhodizonsaure Kali, welches Lerch als ein rothes Pulver beschreibt, bildet sich nach seiner Beobachtung aus dem carboxylsauren Kali beim Behandeln mit Wasser unter nicht näher angegebenen Bedingungen. Es wurde von ihm nicht analysirt.

Das von uns aus Kohlenoxydkalium erhaltene rhodizonsaure Kali besass alle von Will beschriebenen Eigenschaften. In Wasser löste es sich schwierig mit intensiv orangegelber Farbe. Mit Blei- und Baryumsalzen erzeugt diese Lösung lebhaft rothe Niederschläge, welche in Bezug auf Färbung übrigens völlige Uebereinstimmung mit den aus unserem Dioxydichinoyl erhaltenen zeigten. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure löst es zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus der sich selbst bei längerem Stehen nichts ausscheidet.

Wir hatten nun mittlerweile das Kaliumsalz unseres Dioxydichinoyls dargestellt.

Beim Uebersättigen des durch schweflige Säure reducirten Trichinoyls mit Kaliumcarbonat schied sich dasselbe in kleinen, graphitartig glänzenden Nadeln aus.

Das Salz ist, wie das entsprechende Natriumsalz, wasserfrei. Seine Analyse ergab die Formel $C_6K_2O_6$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 29.26 | 28.91 pCt. |
| H | — | 0.49 » |
| K | 31.70 | 31.59 » |

Versetzt man die dunkelgelb gefärbte, wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich dieses in Form eines dunkelrothen Niederschlages aus, welcher mit dem aus Kohlenoxydkalium dargestellten rhodizonsauren Kali die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Löst man das rhodizonsaure Kali in verdünnter Salzsäure und übersättigt die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat, so erhält man andererseits wieder ein Kaliumsalz, welches genau das Aussehen des Dioxydichinoylkaliums besitzt. Wir sprachen früher schon die Vermuthung aus, dass Lerch's Carboxylsäure mit unserem Dioxydichinoyl identisch sei. Obiges Verhalten lässt nun vermuthen, dass auch die Rhodizonsäure von Will und Heller nichts anderes ist als Dioxydichinoyl.

Das rhodizonsaure Kali, welches Will in amorphem Zustande analysirte, ist, wie dieser Chemiker selbst zugiebt, nicht rein gewesen. Die Blei- und Baryumsalze sind, wie wir uns überzeugt haben, von keiner constanten Zusammensetzung, da sie mit grosser Hartnäckigkeit

Ueberschüsse des Fällungsmittels festhalten. Lerch hat ganz richtig beobachtet, dass das schön rothe Baryumsalz chlorbaryumhaltig ist.

Auch in der Untersuchung des Kaliumsalzes ist Lerch der Wahrheit am nächsten gekommen, denn seine Analysen des carboxylsauren Kaliums stimmen fast besser auf die Formel $C_6K_2O_6$ als auf die von ihm aufgestellte: $C_{10}K_3HO_{10}$.

| | Berechnet für | | Gefunden von Lerch | |
|---|--------------------|-------------|--------------------|------------|
| | $C_{10}K_3HO_{10}$ | $C_6K_2O_6$ | | |
| C | 30.10 | 29.26 | 29.50 | 29.28 pCt. |
| H | 0.25 | — | 0.38 | 0.34 » |
| K | 29.51 | 31.70 | 30.83 | 30.60 » |

Der von Lerch gefundene Wasserstoffgehalt überschreitet wohl kaum die Grenzen des üblichen analytischen Fehlers.

Die rothe Farbe des mit Alkohol behandelten rhodizonsauren Kalis beruht nach unserer Ansicht nur auf seiner feineren Vertheilung, denn die blauschillernden Krystalle lassen sich ebenfalls zu einem rothen Pulver zerreiben.

Wir versuchten nun das schön krystallisirende und sehr charakteristische Natronsalz des Dioxydichinoyls aus dem rhodizonsauren Kali darzustellen.

Das Rohproduct wurde zu diesem Zweck unter Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gebracht, diese mit Chlorbaryum versetzt und darauf der Salzsäureüberschuss durch Zusatz von essigsaurem Natron abgestumpft. Das ausfallende, eosinrothe Baryumsalz wurde abfiltrirt, gut ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Uebersättigte man die vom Baryumsulfat abfiltrirte, fast farblose Lösung mit Natriumcarbonat, so färbte sie sich orangegelb und nach kurzer Zeit schieden sich violettschimmernde Nadeln des Dioxydichinoylnatriums aus.

Das Dioxydichinoylnatrium krystallisirt in zwei Formen: Aus concentrirteren Lösungen fallen meist ziemlich lange, violette Nadeln, welche einige Aehnlichkeit mit salzsaurem Amidoazobenzol besitzen. Bei längerem Stehen in der Flüssigkeit verwandeln sich diese in kleine, cantharidenglänzende, anscheinend rhombische Octaeder, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit Fuchsinkrystallen besitzen. Aus verdünnteren Lösungen erhielt man meistens direct die zweite Form, oft aber beide neben einander. Wie wir uns überzeugt haben, besitzen beide Formen dieselbe Zusammensetzung und sind frei von Krystallwasser.

Wir haben schliesslich das aus rhodizonsaurem Kali dargestellte Dioxydichinoylnatrium analysirt.

| | Ber. für $C_8Na_2O_6$ | Gefunden |
|---|-----------------------|------------|
| C | 33.64 | 33.23 pCt. |
| H | — | 0.22 » |

Die Identität von Rhodizonsäure, Carboxylsäure und Dioxydichinoyl scheint uns somit zur Genüge festgestellt zu sein. Wir suchten nun diese Verbindung im freiem Zustande kennen zu lernen, bisher wollte es uns jedoch nicht gelingen, dieselbe in einer zur Analyse genügenden Quantität und Reinheit darzustellen. Mit der von Lerch gegebenen Beschreibung der freien Rhodizonsäure stimmen unsere Beobachtungen soweit überein, dass das Dioxydichinoyl farblose Krystalle bildet.

Unsere Substanz war jedoch im hohen Grade zersetzlich, und wir vermuthen fast, dass Lerch ein uns nicht aufgestossenes Zeretzungsproduct in Händen hatte.

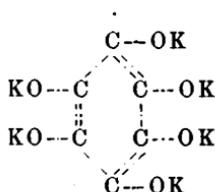
Wurde das beschriebene rothe Baryumsalz genau mit Schwefelsäure zersetzt, so entstand, wie schon oben bemerkt, eine farblose Lösung, aus welcher sich alle charakteristischen Verbindungen des Dioxydichinoyls wieder herstellen liessen.

Eine chemische Veränderung, wie sie Lerch annimmt, hatte somit nicht stattgefunden (vergl. S. 1837). Bei raschem Verdunsten schieden sich farblose, sehr leicht lösliche Blättchen ab. Versuchte man jedoch grössere Mengen der Flüssigkeit zu concentriren, so färbte sie sich, selbst beim Verdampfen im Vacuum, braun und schied reichliche Mengen der bekannten Tetraoxychinonkrystalle ab. In den Mutterlaugen blieb eine amorphe, braune Substanz. Offenbar findet hier eine partielle Reduction des Dioxydichinoyls statt, bei welcher gleichzeitig ein Theil der Substanz weiter oxydirt wird. Dieses Verhalten erklärt die Thatsache, dass Hellér aus dem rhodizonsauren Kali nur die schwarzen Krystalle des Tetraoxychinons erhielt.

Der Process, welcher sich bei Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kalium abspielt, scheint uns durch vorstehende Versuche nunmehr zur Genüge aufgeklärt.

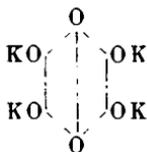
Es lagert sich zunächst an den Sauerstoff des Kohlenoxydmoleküls ein Kaliumatom an, und es werden dadurch drei Valenzen des Kohlenstoffs in Freiheit gesetzt.

Die nunmehr entstandenen Reste $\overset{\text{::}}{\text{C}}\text{---OK}$ bauen sich zu je sechs zum Benzolkern auf und bilden das Molekül

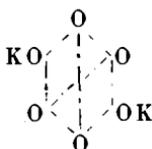


des Hexaoxybenzolkaliums.

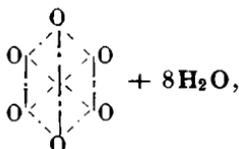
Durch Einwirkung des Luftsauerstoffes werden daraus zunächst zwei Kaliumatome, gerade wie die Hydroxylwasserstoffe des Hydrochinons entfernt, und es entsteht die Tetrakaliumverbindung des Tetraoxychinons:



Aus dieser Verbindung spaltet Oxydation wieder zwei Kaliumatome ab, und es entsteht das Dioxydichinoylkalium oder rhodizonsaure Kalium:



Soweit verläuft die Oxydation bei mässiger Einwirkung des Luftsauerstoffes. Wendet man saure Oxydationsmittel, wie Chlor oder Salpetersäure, an, so entsteht schliesslich die merkwürdige Substanz, welche Lerch als Oxycarboxylsäure bezeichnet und welche wir als Hydrat des Trichinoylbenzols¹⁾,



auffassen. Durch Reduction erfolgt Wasserstoffaddition, es entsteht zunächst Dioxydichinoyl und schliesslich Hexaoxybenzol.

Setzt man das Dioxydichinoyl oder das Tetraoxychinon einer energischeren Einwirkung des Luftsauerstoffes aus, indem man die wasserigen Lösungen mit überschüssigem, freiem oder kohlensaurem Alkali verdampft, so entsteht die Krokonsäure, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$. Dass die Krokonsäure, wie ihre Zusammensetzung vermuthen lässt, einer ganz anderen Reihe angehört, geht aus dem Umstand hervor, dass sie sich durch Reduction nicht in Hexaoxybenzol, durch Oxydation nicht in Trichinoyl überführen lässt. Die Krokonsäure entsteht bei alkalischer Oxydation der meisten sechsfach substituirten Benzolderivate, z. B. des Diimidotetraoxybenzols, des Diimidodioxychinons, sowie des Nitroamidotetraoxybenzols. Aus der Nitransäure konnte sie direct nicht

¹⁾ In unserer ersten Abhandlung ist in Folge eines Versehens »Trioxytrichinoylbenzol« gedruckt worden.

dargestellt werden. Beim Eindampfen mit concentrirter Kalilauge zersetzte sich diese vollständig unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure. Wie schon früher bemerkt, entsteht die Krokonsäure ausserdem beim Kochen des Trichinoyls mit Wasser und Eindampfen der entstandenen Lösung mit Alkali, sie ist jedoch nicht, wie wir anfangs glaubten, das directe Zersetzungsproduct des Trichinoyls. Letzteres wird vielmehr zum Theil zu Kohlensäure verbrannt, zum andern Theil zu Dioxydichinoyl reducirt, welches sich durch die prachtvoll rothe Fällung mit Chlorbaryum erkennen lässt.

Die Krokonsäure wird erst aus dem Dioxydichinoyl bei der Behandlung mit Alkali gebildet.

Bei allen erwähnten Bildungsweisen lässt die Ausbeute viel zu wünschen übrig, und die Krokonsäure gehört deshalb noch immer zu den schwierig in grösserer Menge zu beschaffenden Körpern.

Die Darstellung des für eine eingehende Untersuchung der Krokonsäure nöthigen Ausgangsmaterials, der Nitranilsäure, ist in der gegenwärtigen warmen Jahreszeit mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft, dass wir diesen Theil unserer Arbeit auf das nächste Wintersemester verschoben haben.

Basel, Universitätslaboratorium.

365. Nahemi Fraenkel: Ueber einige Derivate des Thiodiphenylamins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Angesichts des grossen Interesses, welches das Thiodiphenylamin als Muttersubstanz des Methylenblau's und anderer Farbstoffe beansprucht, erschien eine genauere Untersuchung desselben zu seiner weiteren Charakterisirung erwünscht. Ueber einige Resultate einer aus diesem Grunde und auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Bernthsen unternommene Untersuchung hat Letzterer bereits kurz berichtet (A. Bernthsen und N. Fraenkel über Amidothiodiphenylamin und Imidothiodiphenylimid, diese Berichte XVII, 2857); sie zeigen, dass das Thiodiphenylamin bereits durch die Einführung einer Amidgruppe zur Leucobase eines, wenn auch nicht schönen Farbstoffes wird. Ueber einige weitere, seitdem erhaltene Resultate erlaube ich mir heute folgende Mittheilungen.