

bezüglich der Isomerieverhältnisse der Pyridindicarbonsäuren gelöst. Wenn nach Weidel und Herzig die Isocinchomeronsäure entweder das  $\alpha\beta'$ - oder das  $\beta\beta'$ -Derivat ist, so ist sie nach Weiss mit der  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure keinesfalls identisch, — es bleibt daher für sie nur die  $\alpha\beta'$ -Stellung der Carboxyle übrig, wofür Hr. Weiss übrigens in Kurzem auch den experimentellen Beweis erbringen wird. Die  $\alpha\alpha'$ - und die  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure mit besonderem Namen zu belegen, wie dies Weidel für erstere wünscht, erscheint uns gerade nach der erreichten Ortsbestimmung der Carboxyle zum Stickstoff minder wesentlich; immerhin könnte man vielleicht die  $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure als Dicipolinsäure, und die  $\beta\beta'$ -Dicarbonsäure analog als Dinicotinsäure bezeichnen. Jedenfalls ist also die Constitution der sechs Pyridindicarbonsäuren nunmehr endgiltig festgestellt:

$\alpha\beta$ -Säure = Chinolinsäure,	$\alpha\alpha'$ -Säure = Dicipolinsäure,
$\alpha\gamma$ - » = Lutidinsäure,	$\beta\beta'$ - » = Dinicotinsäure,
$\alpha\beta'$ - » = Isocinchomeronsäure,	$\beta\gamma$ - » = Cinchomeronsäure.

Zürich, den 4. Februar 1886.

### 66. R. Nietzki und Th. Benckiser: Zur Kenntniss der Krokonsäure und Leukonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Die von Gmelin<sup>1)</sup> vor mehr als 60 Jahren aus den Nebenproducten der Kaliumbereitung dargestellte Krokonsäure,  $C_5H_2O_5$ , gehörte bis jetzt noch immer zu den räthselhaften Erscheinungen in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, obwohl durch die Arbeiten von Will<sup>2)</sup> und namentlich von Lerch<sup>3)</sup> die Kenntniss dieser Substanz wesentlich erweitert worden ist.

Wir haben kürzlich<sup>4)</sup> gezeigt, dass die Krokonsäure durch alkalische Oxydation verschiedener sechsfach substituierter Benzolderivate, so des Hexaoxybenzols und der sich von diesem ableitende Oxychinone,

<sup>1)</sup> Handbuch der Chemie, 4. Auflage, V, 478.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 118, 177.

<sup>3)</sup> Wiener Akademieber. 45, 721.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 499 u. 1833.

ferner des Nitroamido- und des Diamidotetraoxybenzols, bildet. An sich ist aber diese Thatsache wenig geeignet, Aufklärung über die Constitution dieser Substanz zu geben, deren Gehalt von 5 oder 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, nach den zahlreichen vorliegenden Analysen, nicht zu bezweifeln ist.

Obwohl das Studium der Verbindung von uns noch nicht abgeschlossen ist, theilen wir unsere bisherigen Versuche schon jetzt mit, um uns das Gebiet einigermaassen zu reserviren.

Vor längerer Zeit hat der russische Chemiker Basarow<sup>1)</sup> die Ansicht ausgesprochen, dass die Krokonsäure die Tetracarbonsäure des Chinons, also  $C_6(COOH)_4O_2$ , sei. Es müsste ihr alsdann die verdoppelte Formel  $C_{10}H_4O_{10}$  zukommen.

Hr. J. U. Nef<sup>2)</sup>, welchem wohl die Basarow'sche Publication entgangen ist, hat kürzlich eine Reihe von Versuchen zur Darstellung dieser Säure angestellt, welche zwar zur Kenntniß einer Anzahl interessanter Substanzen, aber bis jetzt noch nicht zur Chinontetracarbonsäure geführt haben.

Auch uns hat die Verfolgung der an sich sehr verlockenden Idee Basarow's viel Zeit und kostspieliges Material gekostet, wir haben jedoch die Arbeit in dieser Richtung aufgegeben, weil die inzwischen von uns näher studirten Eigenschaften der Krokonsäure sich nicht mit obiger Auffassung in Einklang bringen lassen.

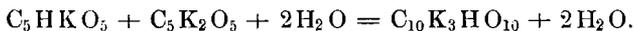
Uebrigens wäre die Bildung einer solchen Säure aus obigen Benzolderivaten schwer zu verstehen und würde eine der seltsamsten Molekularumlagerungen voraussetzen.

Das für die unten beschriebenen Versuche nöthige Material stellten wir durch Oxydation des früher beschriebenen Diamidotetraoxybenzols, nach einem etwas eigenthümlichen Verfahren dar: 1 Theil des salzsauren Diamins wurde mit 4 Theilen Kaliuncarbonat, 60 Theilen Wasser und 3 Theilen gefällttem Mangausperoxyd etwa eine halbe Stunde gekocht. Aus der abfiltrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällte Chlorbaryum das schwer lösliche Baryumkrokonat in goldgelben Blättchen.

Wir konnten so 80 pCt. des angewandten Diaminsalzes oder etwa 50 pCt. des in Arbeit genommenen Hydrochinons an krokonsaurem Baryum,  $C_5O_5Ba + 3H_2O$ , erhalten.

Wir suchten nun zunächst zu ermitteln, ob der Krokonsäure wirklich das verdoppelte Molekül,  $C_{10}H_4O_{10}$ , zukommt.

Gmelin beschreibt ein saures Kaliumsalz der Säure und ertheilt demselben die Formel:



<sup>1)</sup> Dict. de Chim. Art. Rhodizonique.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2801.

Gmelin bemerkt jedoch in seinem Handbuche, dass er die Verbindung nur einmal in kleiner Quantität in Händen hatte und ein Irrthum bei der Analyse nicht ausgeschlossen ist.

Wir haben das Salz nach Gmelin's Angaben dargestellt. Es bildet braungelbe, wasserfreie Nadeln, welche sich von dem neutralen Salz durch die dunklere Farbe und einen starken violetten Flächenschimmer unterscheiden. Die Analyse ergab uns jedoch Zahlen, welche scharf zu der Formel  $C_5HKO_5$  führten.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	33.33	33.16	33.47	—	pCt.
H	0.55	0.89	0.71	—	»
K	21.66	—	—	21.44	»

Es liegt mithin von dieser Seite kein Grund vor, die Formel  $C_5H_2O_5$  zu verdoppeln.

Für die einfachere Formel spricht ferner die leichte Bildung eines Kalinatronsalses von der Formel  $C_5NaKO_5$ . Dasselbe bildet sich stets, wenn man die Krokonsäure mit natronhaltiger Kalilauge sättigt. Es krystallisirt wasserhaltig in schwefelgelben, rhombischen Blättchen, welche sich beim Trocknen unter Wasserverlust tiefroth färben.

Das reine Kalisalz bildet im wasserhaltigen Zustande rothgelbe Nadeln, welche beim Trocknen unter Wasserverlust hellgelb werden, also gerade die umgekehrte Erscheinung zeigen.

Oftmals krystallisirten beide Salze neben einander, ohne dass ein Zwischenproduct bemerkbar war.

Bei Annahme der verdoppelten Formel wäre die Bildung von drei verschiedenen Kalinatronsalsen möglich. Allerdings schliessen alle diese Thatsachen die Möglichkeit der verdoppelten Formel noch nicht aus.

Die Eigenschaften der Krokonsäure zeigen deutlich, dass dieselbe zu der Klasse der Chinone gehört.

Sie ist stark gelb gefärbt, reagirt auf Anilin unter Bildung roth gefärbter Anilide und lässt sich durch Reductionsmittel in einen farblosen Körper überführen.

Obwohl sie einen stark zweibasischen Charakter besitzt, konnten wir bisher weder Ester noch Acetylderivate daraus erhalten, doch muss bemerkt werden, dass uns dieses bei dem Tetraoxychinon und der Rhodizonsäure bis jetzt auch nicht geglückt ist.

Die aus der Krokonsäure entstehenden Anilide sind schön roth gefärbte krystallinische Körper, welche in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Die Untersuchung dieser Verbindungen, von denen stets mehrere gleichzeitig entstehen, ist noch nicht abgeschlossen, sie hat jedoch ergeben, dass drei Anilinreste,  $NC_6H_5$ , drei Sauerstoffatome der Krokon-

säure ersetzen können. Der Umstand, dass alle entstehenden Anilide schwach saure Eigenschaften besitzen, zeigt, dass sich die Substitution nicht, oder doch nur theilweise, auf die Hydroxylgruppen erstreckt.

Erhitzt man das Ammoniak Salz der Krokonsäure mit wässrigem Ammoniak längere Zeit auf  $100^{\circ}$ , so färbt sich die gelbe Lösung bald braun, und nach einiger Zeit scheiden sich kupferglänzende Nadelchen eines neuen Körpers aus. Dieser Körper bildet im getrockneten Zustande ein schwarzes Pulver, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Da alle Reinigungsmethoden für die Substanz fehlten, konnte man von einer Analyse nur annähernde Resultate erwarten. Dieselbe zeigte, dass hier drei Stickstoffatome in das Krokonsäuremolekül eingetreten waren. Die Zahlen entsprachen einigermaassen der Formel  $C_3H_3N_3O_2$ .

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	43.73	44.33	—	pCt.
H	2.19	2.02	—	»
N	30.64	—	30.10	»

Der niedrige Wasserstoffgehalt des Körpers lässt eine Wasserstoffziehung durch den Luftsauerstoff, oder vielleicht auf Kosten eines Theils der Krokonsäure, vermuthen. Einem Triimid der Krokonsäure müsste die Formel  $C_3N_3O_2H_5$  zukommen, welches 3.8 pCt. Wasserstoff enthalten würde.

Es ist zu vermuthen, dass der Körper ein Derivat der unten beschriebenen Leukonsäure ist, umso mehr, als demselben alle sauren Eigenschaften abgehen, die er beim Vorhandensein von Hydroxylen noch zeigen müsste.

#### Reductionsproducte der Krokonsäure.

Die stark gelb gefärbte Lösung der Krokonsäure wird durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür, schweflige Säure, Zinkstaub, leicht entfärbt. Das farblose Reductionsproduct liess sich jedoch wegen seiner leichten Oxydirbarkeit bis jetzt nicht isoliren. Schweflige Säure wirkt nur in concentrirter Lösung reducirend ein. Die dadurch erhaltene farblose Flüssigkeit bleibt auch beim Verdünnen farblos, beim Erwärmen färbt sie sich jedoch wieder gelb, auch wenn noch ein genügender Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden ist und wird dann beim Erkalten wieder farblos.

Dass in der Wärme eine Rückbildung von Krokonsäure stattfindet, zeigt folgender Versuch:

Versetzt man die durch schweflige Säure entfärbte Krokonsäurelösung mit überschüssigem Chlorbaryum, so entsteht nur ein Niederschlag von Baryumsulfat. Erhitzt man die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit

sigkeit, so scheidet sich sofort das sehr charakteristische Baryumkrokonat in citronengelben Blättchen ab, welche auch in der Kälte durch schweflige Säure nicht angegriffen werden.

Wir versuchten nun die Menge der schwefligen Säure, welche zur Ueberführung der Krokonsäure in die farblose Verbindung nöthig ist, durch Zurücktitiren des Ueberschusses mit Jod, zu ermitteln.

Es wurden diese Bestimmungen wesentlich durch den Umstand erschwert, dass verdünnte schweflige Säure auf Krokonsäure nicht reagirt, concentrirt, sich aber mit Jodlösung nicht richtig titiren lässt.

Wir mussten aus diesem Grunde den folgenden Weg einschlagen: Es wurden von einer concentrirten Schwefligsäurelösung 10 ccm abpipettirt, dieses Volum mit der nöthigen Wassermenge verdünnt und durch Titiren mit  $\frac{1}{10}$  Jodlösung der Gehalt der Flüssigkeit bestimmt.

Gleichzeitig wurde etwa 0.1 g trocknes Kaliumkrokonat bis zur Entfärbung mit der gleichen Menge concentrirter Schwefligsäurelösung behandelt und nach dem Verdünnen mit der im ersten Fall angewandten Wassermenge, mit Jodlösung bis zur eben stehenbleibenden Bläuung des Stärkekleisters titirt.

Da ein Verlust von schwefliger Säure bei dieser Procedur kaum zu vermeiden ist, fielen die Resultate stets etwas zu hoch aus, sie zeigten jedoch mit genügender Schärfe, dass zur Ueberführung der Krokonsäure in den Hydrokörper 2 Wasserstoffatome für das Molekül  $C_5H_2O_5$  nöthig sind. Statt 2 Wasserstoffatome wurden 2.2 und 2.18 Wasserstoffatome gefunden. Der Hydroverbindung kommt demnach die Formel  $C_5H_4O_5$  zu. Da dieselbe das Hydrochinon der Krokonsäure ist, wollen wir sie als Hydrokrokonsäure bezeichnen, sie ist aber offenbar verschieden von einem Körper, welchen Lerch (l. c.) mit diesem Namen belegte.

Die Hydrokrokonsäure von Lerch entsteht nach den Angaben dieses Forschers durch Behandlung der Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure, und wird von demselben als relativ beständige, stark gefärbte Verbindung beschrieben.

Erhitzt man krokonsaures Kali mit der 8—10fachen Jodwasserstoffsäuremenge (spec. Gew. 1.7) im geschlossenen Rohr oder auch im offenen Kölbchen auf dem Wasserbade, so wird reichlich Jod ausgeschieden und nach mehrstündigem Erhitzen erzeugt Chlorbaryum in der verdünnten sauren Lösung keinen Niederschlag von Baryumkrokonat. Lerch erhielt aus dem Reactionsproduct ein in rothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Auch wir haben diese Verbindung beobachtet. Wie schon Lerch angiebt, geht dieselbe jedoch durch Oxydation an der Luft schnell in krokonsaures Kali über, und wir zogen es deshalb vor, das weit beständigere Baryumsalz darzustellen.

Es wurde zu diesem Zwecke das aus dem Reactionsproduct abgeschiedene Jod durch schweflige Säure entfernt, dabei aber ein Ueber-

schuss der Letzteren möglichst vermieden. Versetzt man die erhaltene gelbe Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorbaryum, so scheidet sich zunächst Baryumsulfat aus. Neutralisirt man die von Letzterem abfiltrirte Flüssigkeit genau mit Ammoniak, so fällt ein orangegelbes, flockiges Baryumsalz aus, welches sich von dem Baryumkrokonat durch seine tiefere Färbung, vor Allem aber durch seine leicht Löslichkeit in verdünnter Salzsäure und Essigsäure unterscheidet.

Zur Reinigung wurde das Salz wiederholt in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Da dasselbe, wie die Analyse zeigte, bei dieser Behandlung etwas Baryum verlor, wurde vor der letzten Fällung etwas Chlorbaryum hinzugefügt. Wäscht man den anfangs flockigen Niederschlag mit Wasser, so geht er oft plötzlich in ein tief orangerotheres Krystallpulver über, welches dann die leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren vollständig verloren hat. Dass keine chemische Veränderung dabei stattgefunden hat, beweist die Thatsache, dass man durch Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure und Behandeln der abgeschiedenen Säure mit Chlorbaryum und Ammoniak wieder die amorphe, leicht lösliche Modification des Salzes erhält. Da der Körper beim Trocknen im Wasserbade eine wenig ansprechende braune Farbe annimmt, zogen wir es vor, ihn für die Analyse nur über Schwefelsäure zu trocknen.

Die erhaltenen Zahlen liessen auf einen Wassergehalt von 2 Molekülen schliessen.

Lerch ertheilt der diesem Salz entsprechenden Säure die Formel  $C_5H_4O_5$ .

Obwohl nun die Verbrennungen im offenen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt wurden und man bei Anwendung dieser Methode meist nicht zu viel Wasserstoff findet, liess sich der gefundene Wasserstoffgehalt doch kaum mit der Formel  $C_5H_2O_5Ba + 2H_2O$  vereinigen. Er deutet vielmehr auf die um 1 Wasserstoff ärmere Formel:  $C_{10}H_2O_{10}Ba_2 + 4H_2O$ , hin.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_5H_6BaO_7$ ,	für $C_{10}H_{10}O_{14}Ba_2$	I.	II.	III.
C	19.04	19.10	19.04	18.87	— pCt.
H	1.90	1.58	1.66	1.62	— „
Ba	43.49	43.63	—	—	43.34 „

Ein anderes Salz, welches etwas Baryum verloren hatte und 42.42 Baryum enthielt, ergab 1.74 und 1.68 Wasserstoff, neben 19.41 und 19.44 Kohlenstoff. Der Körper hat nicht die Eigenschaften eines Hydrochinons, denn er ist fast stärker gefärbt als die Krokonsäure.

Wir waren fast geneigt, ihn für das Chinhydrin,  $C_5H_4O_5 + C_5H_2O_5$  zu halten.

Gegen diese Auffassung spricht jedoch der Umstand, dass sich die Substanz nicht durch Reduction der Krokonsäure mit schwefliger Säure erhalten lässt. Aus einer durch schweflige Säure entfärbten und mit Chlorbaryum versetzten Krokonsäurelösung wird durch Alkalien glatt krokonsaures Baryum abgeschieden. Der Körper geht durch weitere Reduction auch nicht in Hydrokrokonsäure, sondern in eine farblose Substanz über, aus welcher er sich durch Oxydation unverändert wieder erhalten lässt.

Die Wasserstoffaddition scheint sich somit auf eine andere Stelle des Moleküls zu erstrecken, als bei der Hydrokrokonsäure.

Man könnte nun ferner aus der Existenz dieser Verbindung auf die doppelte Krokonsäureformel  $C_{10}H_4O_{10}$  schliessen und dann in diesem Molekül drei Paare von Chinonsauerstoffatomen annehmen.

Es muss alsdann aber auffallen, dass zwischen der Krokonsäure und der Hydrokrokonsäure kein intermediäres Product auftritt, und ferner, dass sich kein solches bei der unten beschriebenen Oxydation der Krokonsäure bildet. Die Hydrokrokonsäure müsste auch, dieser Auffassung gemäss, noch eine Chinongruppe enthalten und chinonartige Eigenschaften besitzen.

Durch einige unten mitgetheilte Thatsachen wird es wahrscheinlich, dass die Krokonsäure ausser der Chinongruppe und zwei Hydroxylen noch ein Sauerstoffatom enthält, welches die Rolle eines Ketonsauerstoffs spielt. Die obige Verbindung, welche wir vorläufig zum Unterschied von der wahren Hydrokrokonsäure als Krokonsäurehydrür bezeichnen wollen, könnte eine den Pinakonen analoge Constitution besitzen und durch Vereinigung zweier Krokonsäuremoleküle und Addition von zwei Wasserstoff an beide Ketongruppen entstanden sein.

Die bei der Bildung des Körpers in Freiheit gesetzte Jodmenge lässt übrigens auf eine viel tiefer greifende Reduction der Krokonsäure schliessen.

Vermuthlich erstreckt sich diese zuerst auf die Chinongruppe, dann wird das Hydrür der Hydrokrokonsäure gebildet, welches durch Oxydation in der Luft wieder in Krokonsäurehydrür übergeht.

### Thiokrokonsäure.

Unter dem Namen Hydrothiokrokonsäure beschreibt Lerch eine Verbindung, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrige Krokonsäurelösung erhielt.

Nach unsern Erfahrungen stellt man den Körper am besten dar, indem man in eine warme, mit 2 Molekülen Salzsäure versetzte, ziemlich concentrirte Lösung von krokonsaurem Kali, so lange Schwefelwasser-

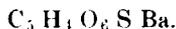
stoff einleitet, bis ein bleibender Ueberschuss davon in der Flüssigkeit vorherrscht. Man filtrirt von dem reichlich ausgeschiedenen Schwefel ab und sättigt mit Kalilauge. Die im sauren Zustande nur schwach gelbgefärbte Lösung nimmt beim Uebersättigen eine blutrothe Farbe an und beim vorsichtigen Zusatz von Alkohol krystallisiren lange, granatrothe Nadeln, welche einen grünlichen Reflex zeigen. Beim Umkrystallisiren ändern diese Krystalle ihr Aussehen wenig, namentlich konnten dabei keine Krystalle des durch seine Farbe leicht zu unterscheidenden Kaliumkrokonats beobachtet werden, trotzdem ging der Schwefelgehalt bei jeder Krystallisation herunter und war von anfangs 10 pCt. schliesslich auf 4 pCt. gesunken.

Bemerkenswerth ist, dass die Analyse des Salzes keinen Wasserstoffgehalt ergab.

Dass hier ein zusammenkrystallisirendes Gemenge von krokon-saurem Kali und dem Salz der Thioverbindung vorliegt, beweist das Verhalten gegen Chlorbaryum. Versetzt man die stark angesäuerte Lösung des rothen Kaliumsalzes mit Chlorbaryumlösung, so fällt zunächst ein dunkelgelber Niederschlag aus, welcher der grösseren Menge nach aus krokon-saurem Baryum besteht und nur Spuren von Schwefel enthält.

Stumpft man in der abfiltrirten Lösung die Salzsäure durch essig-saures Natron ab, so scheidet sich das Baryumsalz der Thiosäure in braungelben Flocken aus, welche sich nach einiger Zeit in rothbraune, violettstimmernde Krystalle verwandeln. Dieselben sind in verdünnter Salzsäure fast unlöslich, während sich das amorphe Salz leicht darin löst.

Die Analyse des bei 100<sup>o</sup> getrockneten Salzes führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	18.23	18.15	18.13	—	— pCt.
H	1.21	1.29	1.21	—	— »
S	9.72	—	—	9.93	— »
Ba	41.64	—	—	—	41.36 »

Lerch analysirte das Bleisalz der Verbindung und berechnete aus seinen Analysen für die Säure die Formel  $C_5 H_4 S O_4$ .

Berechnet man die in obigem Baryumsalz überschüssigen 2 Sauerstoffatom auf Krystallwasser, so erhält man für dieses die Formel  $C_5 S O_4 Ba + 2 H_2 O$ . Der entsprechenden Säure muss also die um zwei Wasserstoff ärmere Formel  $C_5 H_2 S O_4$  zukommen.

Sie ist mithin eine Krokonsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist, und die von Lerch gewählte Bezeichnung

Hydrothiokrokonsäure muss deshalb in »Thiokrokonsäure« umgeändert werden.

Vermuthlich wird bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zunächst eine Hydrosäure gebildet, welche durch Oxydation an der Luft wieder Wasserstoff verliert.

#### Leukonsäure.

Bereits Gmelin hat die Beobachtung gemacht, dass die gelbe Lösung der Krokonsäuresalze durch oxydirende Agentien, wie Salpetersäure und Chlor, entfärbt wird.

Die hier entstehende Substanz ist von Will und später von Lerch ausführlicher untersucht und von ersterem Forscher mit dem Namen »Leukonsäure« belegt worden, während der Letztere sie als Oxykrokonsäure bezeichnet.

Will hat zuerst nachgewiesen, dass zur vollständigen Entfärbung einer Krokonsäurelösung für jedes Molekül dieser Säure 2 Chloratome nöthig sind.

Seine Versuche sind durch Lerch bestätigt worden, und auch wir haben das gleiche Resultat erhalten.

Beide Forscher beschrieben die Leukonsäure als amorphe, gummiartig eintrocknende, farblose Masse.

Wir waren insofern glücklicher, als es uns gelang, die Substanz krystallisirt zu erhalten.

Trägt man feingepulverte, reine Krokonsäure in die 6 — 8fache Menge mit Eis gekühlter Salpetersäure von 1.36 spec. Gewicht ein, so löst sich dieselbe zunächst unter Stickoxydentwicklung und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von kleinen farblosen Nadeln. Dieselben wurden zunächst mit Aetheralkohol und schliesslich mit Aether gewaschen.

Die Substanz besitzt einen süssen Geschmack, sie ist in Wasser ausserordentlich löslich, löst sich schwierig in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Wir konnten sie bisher nur aus Salpetersäure krystallisirt erhalten.

Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Krokonsäure, beziehungsweise Hydrokrokonsäure übergeführt.

Erhitzt man sie mit wässriger, schwefliger Säure bei Gegenwart von Chlorbaryum, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Baryumkrokonat. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Leukonsäurelösung wird, obwohl nur in viel geringerer Menge, Krokonsäure gebildet.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz führte zu der Formel  $C_5 H_{10} O_{10}$ .

	Berechnet	Gefunden
C	26.09	26.19 pCt.
H	4.36	4.30 »

Bei längerem Liegen über Schwefelsäure verliert sie etwa  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser. Wird die Substanz bei  $100^{\circ}$  getrocknet, so beträgt der Wasserverlust 1 Molekül (berechnet  $7.82 \text{ H}_2\text{O}$ , gefunden  $8.30 \text{ H}_2\text{O}$ ). Die Leukonsäure schmilzt nicht, bei etwa  $160^{\circ}$  färbt sie sich braun und giebt dann eine starke Reaction auf Krokonsäure.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung  $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_9$ .

	Berechnet	Gefunden
C	28.30	28.16 pCt.
H	3.77	4.07 »

Die Formel  $\text{C}_5 \text{H}_8 \text{O}_9$  berechnete Will ebenfalls aus den Analysen einiger Salze der Leukonsäure. Auch Lerch gelangte bei der Analyse einer Bleiverbindung zu ähnlichen Resultaten, setzte jedoch in die normale Zusammensetzung dieser Körper einigen Zweifel.

Wir haben die Ueberzeugung gewonnen, dass alle diese Verbindungen keine Salze der Leukonsäure, sondern die eines Zersetzungsproductes derselben sind.

Versetzt man eine wässrige Leukonsäurelösung mit Kalium- oder Natriumcarbonat, so färbt sie sich momentan purpurroth, entfärbt sich jedoch sogleich wieder und lässt einen gelblich weissen Niederschlag fallen. Aehnliche Erscheinungen treten bei der Sättigung mit Barytwasser ein.

Aus diesen Niederschlägen lässt sich aber durch Reduction mit schwefliger Säure keine Krokonsäure mehr erhalten.

Ueberhaupt lässt sich die Leukonsäure nicht mehr in Krokonsäure überführen, wenn sie mit freiem oder kohlenurem Alkali einmal übersättigt worden war, sie muss durch diese Behandlung also vollständig verändert werden.

Es erinnert diese Eigenschaft an die des gewöhnlichen Chinons. Das Chinon löst sich ebenfalls in freiem, sogar in kohlenurem Alkali. verändert sich dabei jedoch vollständig und kann durch Säuren aus der Lösung nicht wieder abgeschieden werden.

Wir beabsichtigen später, die Einwirkung der Alkalien auf Leukonsäure weiter zu verfolgen.

Was die Bildung und Eigenschaften der Leukonsäure betrifft, so erinnern diese sehr an das unlängst von uns beschriebene Trichinoyl (die Oxycarboxylsäure von Lerch).

Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel  $\text{C}_6 \text{H}_{16} \text{O}_{14}$ . Sie entsteht genau auf dieselbe Weise aus der Rhodizon-

säure,  $C_6H_2O_4$ , wie die Leukonsäure aus der Krokonsäure,  $C_5H_2O_5$ . Sie wird ferner durch dieselben Reductionsmittel in Rhodizonsäure zurückverwandelt, welche auch die Leukonsäure in Krokonsäure überführen. Wir glaubten aus dem Verhalten des Trichinoyls den Schluss ziehen zu müssen, dass dasselbe aus der Rhodizonsäure durch Verlust der beiden Hydroxylwasserstoffe entsteht und ihm mithin die Formel  $C_6O_6 + 8H_2O$  zukommt.

Mit demselben Recht könnte man nun annehmen, dass die Leukonsäure aus der Krokonsäure durch Austritt zweier Wasserstoffatome entsteht und ihr im getrockneten Zustande die Formel  $C_5O_5 + 4H_2O$  zukommt. Wir sind nun im Stande, mit Bezug auf die Leukonsäure ein wichtiges Argument für diese Auffassung in Gestalt des unten beschriebenen Hydroxylaminderivats beizubringen.

Auch der oben beschriebene, durch Einwirkung von Ammoniak auf die Krokonsäure entstehende Körper  $C_5H_3N_3O_2$  liesse sich ungezwungen als ein Triimid der wasserfreien Leukonsäure:  $C_5(NH)_3O_2$ , auffassen.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Krokonsäure und Leukonsäure.

Wie Victor Meyer zuerst gezeigt hat, wirkt Hydroxylamin auf Körper, welche die Gruppe CO enthalten, derart ein, dass der Sauerstoff dieser Gruppe durch die Isonitrosogruppe, NOH, substituirt wird.

Nach Versuchen von H. Goldschmidt verhalten sich die Sauerstoffatome der Chinone im Allgemeinen dem Ketonsauerstoff analog.

Die Krokonsäure wird in alkalischer Lösung von Hydroxylamin nicht angegriffen, in saurer Lösung reagiren beide Körper jedoch leicht auf einander.

Versetzt man eine wässrige Lösung von krokonsaurem Kalium und der äquivalenten Salzsäuremenge mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein röthlich gelber Niederschlag aus. Es zeigte sich bald, dass zur vollständigen Umwandlung des Krokonsäure ein grosser Ueberschuss von Hydroxylaminsalz, nämlich die drei- bis vierfache Menge, nöthig war.

Das entstandene Product ist in allen indifferenten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich jedoch leicht in wässerigen Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt.

Wir fanden bald, dass hier ein Gemenge zweier Körper vorlag, deren Trennung uns viele Schwierigkeiten bereitet hat.

Am Besten gelingt dieselbe auf folgendem Wege: Man übergiesst das Gemenge mit kalter verdünnter Sodalösung. Dabei geht der eine Körper ganz, der andere theilweise in Lösung. Letzterer wird

aber, wenn man bis zur Bildung von Bicarbonat Kohlensäure einleitet, fast vollständig abgeschieden.

Man filtrirt ihn ab, und reinigt ihn durch Auflösen in Alkalilauge, Fällen mit Kohlensäure, nochmaliges Auflösen und schliessliches Fällen mit Salzsäure. Man erhält so einen voluminösen hellgelben Niederschlag, welcher sich beim Waschen mit Wasser in kleine kuglige Krystallaggregate verwandelt.

Die trockene Substanz zersetzt sich bei 172° unter schwacher Verpuffung, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab das überraschende Resultat, dass hier nicht weniger als fünf Stickstoffatome in das Molekül der Krokonsäure eingetreten waren.

Es hätte diese Thatsache zur Annahme von 5 Carbonylgruppen in diesem Molekül führen müssen, wenn die Wasserstoffzahlen nicht für ein derartiges Derivat der Krokonsäure zu niedrig ausgefallen wären.

Durch Substitution von 5 Sauerstoffatomen durch die Gruppe NOH, hätte die Krokonsäure in einen Körper  $C_5H_7N_5O_5$  übergehen müssen, während die Analyse scharf auf die um 2 Wasserstoff ärmere Formel  $C_5H_5N_5O_5$  hiiuwies.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_5H_7N_5O_5$	$C_5H_5N_5O_5$	I.	II.	III.	IV.
C	27.64	27.90	27.75	27.53	—	— pCt.
H	3.22	2.32	2.49	2.37	—	— x
N	32.25	32.55	—	—	32.36	32.00 x

Die etwas niedrigen Stickstoffzahlen sind wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass dem Körper noch kleine Mengen von der unten beschriebenen stickstoffärmeren Substanz anhafteten.

Löst man den Körper in Kalilauge und fügt Alkohol hinzu, so scheiden sich braungelbe Flocken eines in hohem Grade explosiven Kaliumsalzes aus, dessen Kaliumgehalt der Formel  $C_5H_3K_2O_5N_5$  entspricht.

	Berechnet	Gefunden
K	26.83	27.30 pCt.

Die obige Formel des Körpers führt zu der Vermuthung, dass derselbe nicht ein Derivat der Krokonsäure, sondern ein solches der Leukonsäure sei, und dass hier eine Oxydation der Ersteren stattgefunden hatte.

Wollte man in der Krokonsäure fünf Carbonylgruppen (oder Chinonsauerstoffe) annehmen, so müsste dieselbe frei von Hydroxylen sein, was bei ihrem stark zweibasischen Charakter nicht sehr wahrscheinlich ist.

Ein Versuch, welchen wir mit Leukonsäure anstellten, bestätigte diese Ansicht. Wässrige Leukonsäurelösung scheidet, wenn sie mit

salzsaurem Hydroxylamin einige Tage steht, einen gelben Niederschlag ab. aus dem sich auf die oben angegebene Weise reichliche Mengen des Körpers  $C_5H_5O_5N_5$  erhalten lassen. Ausserdem entsteht das unten beschriebene Nebenproduct. Ersterer Körper wurde durch den Zersetzungspunkt  $172^0$  sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

	Berechnet	Gefunden
N	32.55	32.15 pCt.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass dieser Körper aus der Leukonsäure durch Eintritt von 5 Hydroxylaminresten für 5 Sauerstoffatome entstanden ist. Wenn ihm demnach die Constitution  $C_5(NO H)_5$  zukommt, so muss wohl die Leukonsäure im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung  $C_5O_5$  besitzen.

Die Bildung des Körpers aus Krokonsäure ist kaum anders zu erklären, als dass dieser durch das Hydroxylamin Wasserstoff entzogen und letzteres theilweise zu Ammoniak reducirt wird. Es steht diese Annahme in völliger Uebereinstimmung mit einer Beobachtung von E. v. Meyer <sup>1)</sup>, dass Hydroxylamin das Anthranol zu Anthrachinon oxydirt, welch' letzteres dann bei weiterer Einwirkung in sein Oxim übergeht.

Kocht man obigen Körper mit concentrirter Kalilauge, so entweicht Ammoniak und in der Lösung befindet sich Krokonsäure nebst einer reichlichen Menge von Cyankalium.

Wenn nun die Reindarstellung der obigen Substanz verhältnissmässig leicht gelang, so bereitete die des zweiten, in den Mutterlaugen verbleibenden Körpers ungleich grössere Schwierigkeiten, und wir sind vorläufig nicht im Stande, über seine Zusammensetzung mit Sicherheit zu entscheiden. Aus der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit schied Salzsäure ein dem vorigen sehr ähnliches Product ab, dessen Stickstoffgehalt auf 4 Stickstoffatome schliessen liess, während der Wasserstoffgehalt für die ebenfalls der Leukonsäure entsprechende Verbindung  $C_5(NO H)_4O$  stets zu hoch gefunden wurde. Da es kaum anzunehmen ist, dass die Abscheidung der obigen schwerer löslichen Substanz eine völlig glatte war, so konnte es ebenso gut möglich sein, dass hier ein Gemenge der letzteren mit dem Trioxim der Krokonsäure,  $C_5(NO H)_3(O H)_2$ , vorlag. Der Zersetzungspunkt dieses Productes lag gegen  $160^0$ .

#### Constitution der Krokonsäure und Leukonsäure.

Aus dem ganzen Verhalten der Krokonsäure geht wohl mit Sicherheit hervor, dass zwei Sauerstoffatome in ihrem Molekül dieselbe

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. Bd. 29 (II), 494.

Rolle spielen wie die Chinonsauerstoffatome in den aromatischen Chinonen.

Es müssen ferner zwei Hydroxylgruppen in der Krokonsäure angenommen werden, dieselbe gehört deshalb zu der Klasse der Dioxychinone oder Chinonsäuren.

Durch Reductionsmittel lässt sich die Chinongruppe in zwei weitere Hydroxyle überführen, durch Oxydation dagegen verlieren auch die ersteren Hydroxyle ihren Wasserstoff und die Krokonsäure  $C_5H_2O_5$  geht in die Leukonsäure  $C_5O_5$  über, welche ebenso wie das entsprechende Benzolderivat  $C_6O_6$  nur als Hydrat bekannt ist.

Dass aber der wasserfreien Leukonsäure wirklich die Formel  $C_5O_5$  zukommt, beweist die Bildung des Oxims  $C_5(NO H)_5$ .

Wir wollen hier der Einfachheit wegen Keton- und Chinonsauerstoff als identisch betrachten, ohne deshalb in dieser noch unentschiedenen Frage Stellung zu nehmen. Alsdann besteht die Leukonsäure aus fünf Carbonylgruppen, von deren Sauerstoffatomen vier sich wie Chinonsauerstoff verhalten und zwei Chinongruppen ( $O_2$ ) bilden.

Bei Annahme der verdoppelten Formel  $C_{10}O_{10}$  könnten in dem Molekül fünf Chinongruppen vorhanden sein, doch ist diese Formel schon aus manchen oben angeführten Gründen wenig wahrscheinlich, die Bildung eines Oxims  $C_{10}(NO H)_{10}$  stände aber doch gar zu sehr ausser dem Bereich des Annehmbaren.

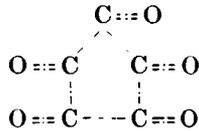
Fasst man das Molekül der Leukonsäure als  $C_5O_5$  auf, so enthält dasselbe ausser den vier Chinonsauerstoffen noch ein Carbonyl, welches hier die Rolle einer alleinstehenden Ketongruppe spielt. Dieselbe muss ebenfalls in der um zwei Wasserstoffatome reicheren Krokonsäure enthalten sein. Vermuthlich ist es das Sauerstoffatom dieser Gruppe, welches in der Thiokrokonsäure gegen Schwefel, in dem Trianilid mitsammt den beiden Chinonsauerstoffen gegen den zweiwerthigen Anilinrest ausgetauscht wird.

Auch bei der Bildung des oben beschriebenen Krokonsäurehydrürs (der Hydrokrokonsäure von Lerch) ist vermuthlich diese Ketongruppe betheiligt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier zwei Krokonsäuremoleküle unter Addition von zwei Wasserstoffatomen zu einer pinakonartigen Verbindung zusammentreten.

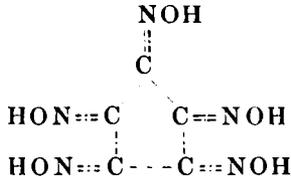
Der Krokonsäure müsste demnach die Constitution  $(CO)_3(COH)_2$  zukommen.

So lange man nun aber in den bisher bekannten Chinonen eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome annimmt, kann man sich auch die fünf Kohlenstoffatome der Krokonsäure kaum anders als in ringförmiger Gruppierung denken, denn diese Säure zeigt den scharf ausgeprägten Charakter der hydroxylirten Chinone.

Der Leukonsäure als der einfachsten dieser Verbindungen käme alsdann die Strukturformel



zu, während das Oxim derselben die Constitution



besäße.

Die Stellung der Hydroxyle in der Krokonsäure ist vorläufig noch nicht mit Sicherheit festzustellen, doch liegen für dieselbe immerhin einige Indicien vor.

Was nun vorerst die Bildung der Krokonsäure aus den sechsfach substituirten Benzolderivaten betrifft, so ist dieselbe wohl eine der merkwürdigsten Reactionen, welche die organische Chemie aufzuweisen hat.

Es ist allerdings ein ähnlicher Fall, der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms vom Benzol, in der Bildung der Carius'schen Trichlorphenomalsäure bekannt.

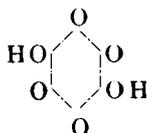
Die Trichlorphenomalsäure ist nach Kekulé und Strecker<sup>1)</sup> eine Trichloracetylakrylsäure, bildet also eine offene Kette, während bei der Krokonsäure eine neue Ringbildung stattzufinden scheint. Am meisten muss es aber auffallen, dass hier die Kohlenstoffabspaltung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt von statten geht. Es wurden sowohl aus Hexaoxybenzol, als auch aus dem Diamidotetraoxybenzol gegen 70 pCt. der theoretisch möglichen Krokonsäuremenge erhalten.

Während wir früher dabei stets eine reichliche Bildung von Oxalsäure beobachten konnten, liess sich diese bei glatt verlaufenen Processen kaum mehr nachweisen. Aus stickstofffreien Benzolderivaten scheint daher der Kohlenstoff in Form von Kohlensäure abgespalten zu werden. Bei den stickstoffhaltigen (z. B. dem Diamidotetraoxybenzol), tritt dagegen eine bedeutende Menge von Blausäure auf.

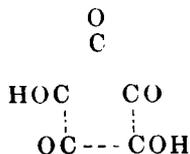
<sup>1)</sup> Kekulé und Strecker, Ann. Chem. Pharm. 223, 170.

Bei der Oxydation des Hexaoxybenzols zu Krokonsäure ist die Rhodizonsäure  $C_6H_2O_6$  (Dioxydichinoyl) als Zwischenproduct zu betrachten. Diese Säure bildet bei der Oxydation leicht Krokonsäure, und aus ihrem Molekül muss in letzter Instanz das Kohlenstoffatom abgespalten werden.

Die Rhodizonsäure enthält zwei Chinongruppen und zwei Hydroxyle. Da die eine Chinongruppe die des gewöhnlichen Chinons ist, müssen ihre Sauerstoffatome in der Parastellung stehen, und nach allen vorliegenden Analogien ist wohl auch die Parastellung der zweiten Chinongruppe wahrscheinlich. Es käme ihr demnach folgende Constitutionsformel zu:



Bei der Bildung der Krokonsäure bleiben nun die beiden Hydroxyle bestehen, es muss demnach ein an Chinonsauerstoff gebundenes Kohlenstoffatom durch Oxydation entfernt werden. Der Krokonsäure käme alsdann die nachstehende Constitutionsformel zu:



Wir vermeiden es hier absichtlich, auf die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen in obigen Formeln näher einzugehen, denn es bereitet einige Schwierigkeiten, die Ketonformel der Chinone den üblichen Benzoltheorien anzupassen. Nimmt man in der Rhodizonsäure und Krokonsäure die Chinonsauerstoffe als Ketongruppen an, so muss man sich die am Hydroxyl stehenden Kohlenstoffatome untereinander gebunden denken, während bei Annahme untereinander gebundener Sauerstoffatome diese Formeln sehr viel einfacher werden.

Andererseits könnte wieder in der Thatsache, dass aus der Rhodizonsäure ein Chinonsauerstoff mitsammt dem Kohlenstoffatom entfernt wird, der andere dagegen als alleinstehender Ketonsauerstoff in der Krokonsäure verbleibt, ein neues Argument für die Diketonformel der Chinone gesehen werden.

Wir möchten hier noch einige Bemerkungen über die Körper hinzufügen, welche wir als die Hydrate secundärer und tertiärer Chinone (Di- und Trichinoyl) betrachten, wie die Leukonsäure, die Rhodizonsäure und das Trichinoyl.

Es muss auffallen, dass der Leukonsäure und dem Trichinoyl die sonst für die Chinone so charakteristische Färbung vollständig abgeht.

Allein auch die Rhodizonsäure ist im freien Zustande völlig farblos, obwohl sie stark gefärbte Salze bildet. Sie existirt vermuthlich auch nur als Hydrat, denn sie wird durch Trocknen bei höherer Temperatur vollständig zersetzt. Es scheint demnach die Hydratbildung mit der Existenz mehrerer Chinogruppen zusammenzuhängen.

Wir vermuthen, dass diese Wassermoleküle hier nicht die Rolle von blossem Krystallwasser spielen; sie könnten vielmehr, in ähnlicher Weise wie es von einigen Chemikern in der Mesoxalsäure und dem Chloralhydrat angenommen wird, sich mit je einem Sauerstoffatom zu zwei Hydroxylen verbinden.

Nach dieser Auffassung käme der mit 5 Moleküle Wasser krystallisirenden Leukonsäure die Formel  $C_5(OH)_{10}$ , dem Trichinoyl die Formel  $C_6(OH)_{12} + 2H_2O$  zu.

Mit der Bildung solcher Hydrate steht vielleicht auch die fast allen einfachen Chinonen eigene Alkalilöslichkeit im Zusammenhange. Es könnten durch Einwirkung des Alkali zunächst Salze gebildet werden, welche als Metallderivate solcher Hydroxylverbindungen aufzufassen sind, durch deren leichte Zersetzlichkeit aber ein gänzlicher Zerfall des Chinonmoleküls bewirkt wird.

Wie wir aus dem letzten Hefte der Berichte<sup>1)</sup> ersehen, nimmt Fittig in der Pyrotritarensäure einen Kern mit fünf Kohlenstoffatomen an, welcher mit dem in der Krokonsäure vermutheten ganz ähnlich constituirt ist. Auch in der Pyromekonsäure, der Chelidonsäure und der Cumalinsäure sind ähnliche Gruppierungen wahrscheinlich, doch scheint in diesen Körpern die Ringschliessung durch ein Sauerstoffatom bewirkt zu werden.

Basel. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3411.