

des zweiten Theiles meiner Aufgabe: Ermittlung der Constitution der gewonnenen Hexaoxyheptylsäure — das zum Vergleiche nöthige normale Heptolacton auf synthetischem Wege darzustellen, womit ich eben beschäftigt bin. Ausserdem habe ich auch die Oxydation des krystallisirten Lactons in Angriff genommen und hoffe darüber bald weitere Mittheilung folgen lassen zu können¹⁾.

München, den 23. März 1886.

164. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Krokonsäure und Leukonsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

In unserer früheren Mittheilung über Krokonsäure und Leukonsäure²⁾ erwähnten wir der Thatsache, dass die Krokonsäure sich mit Anilin, in ähnlicher Weise wie die aromatischen Chinone, zu stark gefärbten Aniliden vereinigt.

Wir haben inzwischen diese Körper näher untersucht und ausserdem die Reaction des Phenylhydrazins sowie der Orthodiamine auf diese Säure eingehender studirt.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Krokonsäure mit Anilin, oder mischt man ziemlich concentrirte wässrige Lösungen von salzsaurem Anilin und krokonsaurem Kali, so scheiden sich hellgelbe Blättchen aus, welche nichts anderes sind als das Anilinsalz der Krokonsäure.

Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und aus seinen Lösungen lässt sich die Krokonsäure durch Chlorbaryum oder Silbernitrat in Form ihres Baryum- oder Silbersalzes unverändert abcheiden.

Wir haben die in dem lufttrocknen Salz vorhandene Krokonsäure durch Wägen des erhaltenen Silberkrokonsalzes bestimmt und gelangten so zu der Formel $C_5H_2O_5(C_6H_7N)_2$.

¹⁾ Die oben mitgetheilten Erfahrungen bezüglich der Krystallisationsfähigkeit des Lactons der Dextrosecarbonsäure veranlassten mich, auch die Reindarstellung des Lactons der Lävulosecarbonsäure nochmals zu versuchen und ich habe jetzt in der That auch die letztere Verbindung im krystallisirten Zustande erhalten.

²⁾ Diese Berichte XIX, 293.

	Berechnet	Gefunden
$C_5H_2O_5$	43.29	43.84 pCt.

Das erhaltene Silbersalz ergab 60 pCt. Silber, während die Formel $C_5Ag_2O_5$ 60.67 pCt. Silber verlangt.

Erhitzt man das Anilinsalz mit Alkohl auf dem Wasserbade, so geht es in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich tief roth und erstarrt nach einiger Zeit plötzlich zu einem Brei von feinen, mennigrothen Nadeln.

Der entstehende Körper ist nicht unzersetzt schmelzbar, und in allen indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Anilin, nur spurweise löslich, ertheilt denselben jedoch eine intensiv rothe Farbe.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{17}H_{12}O_3N_2$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	69.86	70.02	70.19	— pCt.
H	4.11	4.44	4.60	— „
N	9.58	—	—	9.72 „

Der Körper war also aus dem Anilinkrokonat durch Abspaltung von zwei Wassermolekülen entstanden und muss als Dianilid der Krokonsäure aufgefasst werden.

Der Körper löst sich leicht in wässriger Alkalilauge und wird durch Säuren aus dieser Lösung theilweise unverändert abgeschieden. Diese Thatsache deutet darauf hin, dass hier nicht die Hydroxyle, sondern die Ketonsauerstoffe durch Anilinreste ersetzt sind, und macht die Constitutionsformel $C_5(OH)_2O(NC_6H_5)_2$ für die Verbindung wahrscheinlich.

Ein in der letzten Abhandlung erwähntes Trianilid hat sich nachträglich als anilinhaltiges Dianilid erwiesen, und es gelang auch durch energischere Einwirkung von Anilin nicht, mehr als zwei Anilinreste in glatter Weise in die Krokonsäure einzuführen.

Erhitzt man die alkalische Lösung des Dianilids, so wird letzteres in Anilin und Krokonsäure gespalten, wendet man jedoch statt der Alkalilauge wässriges Ammoniak an, so entsteht das Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche sich von der Krokonsäure durch den Gehalt an Stickstoff, der hier in Stelle von Sauerstoff eingetreten ist, unterscheidet. Diese Säure, welche wir als »Krokonaminsäure« bezeichnen wollen, ist der Formel $C_5H_3NO_4$ entsprechend zusammengesetzt. Sie zeigt, zum Unterschied von der zweibasischen Krokonsäure, einen einbasischen Charakter.

Im Uebrigen bildet sie wie diese schwer lösliche Baryum- und Silbersalze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in schön rothen Prismen, welche einen bläulichen Flächenschimmer zeigen. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_2NO_4NH_4$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	37.97	38.36	— pCt.
H	3.79	4.14	— »
N	17.72	—	17.36 »

Der zu niedrige Stickstoff- und zu hohe Kohlenstoffgehalt lässt einen Ammoniakverlust beim Trocknen der Substanz vermuthen.

Das durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum daraus erhaltene Barytsalz bildet schwer lösliche, gelbe Nadelchen, welche Krystallwasser enthalten.

Das bei 100° getrocknete Salz ist der Formel $(C_5H_2NO_4)_2Ba + 3H_2O$ entsprechend zusammengesetzt.

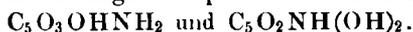
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	25.43	25.16	— pCt.
H	2.11	2.47	— »
Ba	29.19	—	29.11 »

Das Silbersalz bildet goldgelbe, ebenfalls wasserhaltige Nadeln, welche sich bei 100—110° unter Wasserverlust roth färben. Die Analyse der trocknen Substanz bestätigte die Formel $C_5H_2NO_4Ag$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	24.19	24.66	—	— pCt.
H	0.80	1.06	—	— »
N	5.64	—	5.89	— »
Ag	43.54	—	—	43.82 »

Der einbasische Charakter der Krokonsäure liesse vermuthen, dass dieselbe aus der Krokonsäure durch Austausch eines Hydroxyls gegen eine Amidogruppe entstanden ist. Andererseits kann aber auch ein Ketonsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt und dadurch der saure Charakter der Substanz abgeschwächt worden sein.

Den beiden Auffassungen entsprechen die Constitutionsformeln:



Für letztere Formel spricht der Umstand, dass der Körper nicht durch Erhitzen des krokonsauren Ammoniaks entsteht und dass die Ketonsauerstoffe im Allgemeinen reactionsfähiger sind als die Hydroxyle.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Krokonsäuresalzes mit salzsaurem Phenylhydrazin, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein orange-gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Der entstandene Körper ist in Wasser unlöslich, er löst sich jedoch leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirt, erst über 300° schmelzenden Nadeln. Wie die Analyse des unten beschriebenen Kaliumsalzes zeigt, ist hier ein Phenylhydrazinrest für einen Keton-

sauerstoff der Krokonsäure eingetreten, und dem Körper kommt daher die Constitutionsformel:



zu.

Der Körper ist dieser Formel entsprechend eine zweibasische Säure und bildet mit Alkalien krystallinische, stark gefärbte Salze.

Das Kalisalz bildet fast schwarze, kupferglänzende Nadeln, welche in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich sind und daraus durch Kalilauge oder Alkohol abgeschieden werden. Die Analyse bestätigte die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	42.85	42.46	—	— pCt.
H	1.94	2.31	—	— »
N	9.25	—	9.55	— »
K	25.32	—	—	25.51 »

Erhitzt man Krokonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, so scheinen höhere Hydrazide derselben zu entstehen. Die Reaction verläuft jedoch wenig glatt und es gelang nicht, ein gut charakterisirtes Product zu erhalten. Leukonsäure wirkt auf Phenylhydrazin oxydirend ein und scheint als solche kein Hydrazid zu bilden.

Wir haben schliesslich noch die Einwirkung des Orthotoluylen-diamins auf Krokonsäure und Leukonsäure studirt. Nach den Untersuchungen von Hinsberg ¹⁾ reagiren die beiden Amidogruppen der Orthodiamine auf Doppelketone in ähnlicher Weise, wie die Amidogruppe des Phenylhydrazins.

Hier werden jedoch stets zwei Ketonsauerstoffe durch Stickstoff ersetzt und es entstehen eigenthümliche, ringförmig constituirte Körper, die »Chinoxaline«. Nach den neuesten Untersuchungen von Witt ²⁾ sind die Chinoxaline die Grundsubstanzen einer Reihe von interessanten Farbstoffen, der Eurhodine.

Die Reaction der Orthodiamine auf die Krokonsäure und namentlich auf die Leukonsäure schien uns für eine nähere Bestätigung unserer Ansichten über die Constitution dieser Körper sehr geeignet, im Uebrigen beabsichtigen wir nicht, mit unseren Versuchen in die schöne Arbeit des Hrn. Hinsberg einzugreifen.

Enthält die Krokonsäure drei, die Leukonsäure fünf Ketongruppen, so ist zu erwarten, dass auf erstere ein, auf letztere zwei Moleküle eines Orthodiamins in obigem Sinne reagiren. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

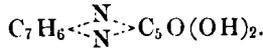
¹⁾ Diese Berichte XVII, 318; XVIII, 1228.

²⁾ Diese Berichte XIX, 441.

Beide Säuren wirken mit grosser Leichtigkeit auf Orthotoluyldiamin ein. Man hat nur nöthig, ihre kalte, wässrige Lösung mit der eines Salzes dieser Base zu mischen.

Die Krokonsäureverbindung scheidet sich in feinen, grünschillernden Nadeln ab, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol mit brauner Farbe löslich und nicht unzersetzt schmelzbar sind.

Die Analyse führte zu der Formel



	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	63.15	62.93	—	»
H	3.51	4.00	—	»
N	12.28	—	12.55	»

Der Körper besitzt wie das Phenylhydrazid die Eigenschaften einer zweibasischen Säure. Das Kaliumsalz krystallisirt in schwarzen, metallschimmernden Nadeln und ergab, bei 140° getrocknet, den für die Formel $C_{12}H_8N_2O_3K_2$ berechneten Kaliumgehalt.

	Berechnet	Gefunden
K	25.65	25.89 pCt.

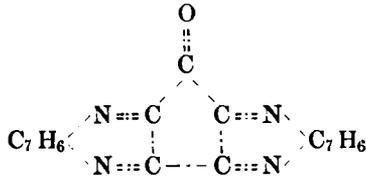
Die Leukonsäure scheidet aus der wässrigen Lösung von salzsaurem Toluyldiamin einen gelben, voluminösen Niederschlag ab. Das Product ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, es löst sich leicht in warmem Chloroform und krystallisirt daraus in schönen, goldgelben Nadeln. Diese Krystalle enthalten etwa 20 pCt. Chloroform, welches erst gegen 140° vollständig entweicht.

Der Körper schmilzt über 300° und ist theilweise unzersetzt sublimirbar. Er besitzt keine sauren, wohl aber schwach basische Eigenschaften. Er löst sich in concentrirter Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, wird aber durch Wasser aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{19}H_{12}N_4O$.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	73.07	73.14	73.33	—	»
H	3.87	4.32	4.08	—	»
N	17.94	—	—	18.25	»

Die Bildung der vorliegenden Substanz liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Ansicht, dass der wasserfreien Leukonsäure die Formel C_5O_5 zukommt, dass sie, um uns der von v. Baeyer vorgeschlagenen Nomenclatur zu bedienen, ein Pentaketopentamethylen ist.

Den vorliegenden Körper kann man sich wohl nur durch Eintritt von zwei Toluylendiaminresten in das Molekül C_5O_5 unter Austritt von vier Sauerstoffatomen entstanden denken, und seine Constitution muss alsdann der nachstehenden Formel entsprechen:



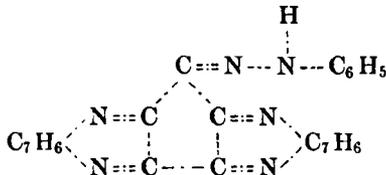
Bemerkenswerth ist, dass in dieser Formel fünf geschlossene Ringe enthalten sind.

Das Leukonditoluylenchinoxalin, wie man den Körper nennen kann, enthält nach obiger Formel noch einen Ketonsauerstoff, und es lag die Möglichkeit vor, dass auch dieser noch durch einen stickstoffhaltigen Rest ersetzt werden konnte.

Suspendirt man den Körper in einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und erhitzt auf dem Wasserbade, so geht er in Lösung und nach einiger Zeit scheidet sich ein rothes Krystallpulver ab. Wasser fällt aus den roth gefärbten Mutterlaugen die entstandene Verbindung vollständig aus.

Der neu gebildete Körper löst sich schwierig in Alkohol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Aus Eisessig krystallisirt er in prachtvoll zinnoberrothen Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht bestimmbar ist.

Die Analyse bestätigte die Voraussetzung, dass hier ein Phenylhydrazinrest für das letzte Sauerstoffatom eingetreten war, und der Körper mithin die Constitution



besitzt.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_{25}H_{18}N_6$	I.	II.	
C	74.62	74.51	—	
H	4.47	4.81	—	›
N	20.89	—	21.31	›
	100.00	100.63 pCt.		

Der Körper zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base. Mit Säuren bildet er dunkelgrün gefärbte Salze. Man erhält z. B. das

Chlorhydrat als dunkelgrünen Niederschlag, wenn man die in Chloroform gelöste Base mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure schüttelt. Durch Waschen mit Wasser werden diese grünen, in verdünnten Säuren unlöslichen Salze in die rothe Base zurückverwandelt.

Das Phenylhydrazid des Leukonditoluylenchinoxalins, wie dieser Körper zu benennen ist, stellt sich dem früher beschriebenen Pentoxim, $C_5(NOH)_5$ (l. c.), an die Seite; es ist ein Leukonsäuremolekül, in welchem alle fünf Sauerstoffatome durch stickstoffhaltige Reste vertreten sind.

Die Constitution des vorliegenden Körpers liegt jedoch viel klarer zu Tage, als die des Pentoxims, da hier die Substitution stufenweise vorgenommen wurde, und ausserdem die Verbindung wirklich frei von Sauerstoff ist.

Wir glauben, dass mit Untersuchung der beiden letztbeschriebenen Verbindungen die Constitutionsfrage der Leukonsäure, und mithin auch der Krokonsäure, als abgeschlossen angesehen werden kann.

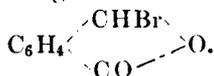
Basel, Universitätslaboratorium.

165. S. Racine: Ueber Phtalaldehydsäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe hatte ich die Untersuchung einiger Derivate der Orthotoluylsäure¹⁾ unternommen und suchte in erster Linie Brom in das Methyl einzuführen. Dabei war ich zu demselben Resultat wie kürzlich Hjelt²⁾ gelangt, dass Brom in Dampfform die Orthotoluylsäure in Phtalid verwandelt.

Es hat mich dies veranlasst, Brom statt auf obige Säure auf Phtalid selbst einwirken zu lassen. Das Phtalid wurde auf 130—150° erwärmt und die berechnete Menge Brom (2 Atome) mit Hilfe eines Kohlendioxidstroms eingeleitet. Es entsteht so ein Monobromphtalid von folgender Zusammensetzung:



¹⁾ Die zu meinen Versuchen benutzte *o*-Toluylsäure hatte ich durch Reduction von Phtalid mit Jodwasserstoff und Phosphor dargestellt. Auf diese Weise lassen sich leicht grössere Mengen der Säure ganz rein erhalten.

²⁾ Diese Berichte XIX, 412.