

form, vielem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der zur Analyse verwendete Theil wurde bei 125° getrocknet.

Analyse:

0.1649 g Substanz gaben 0.4462 g Kohlensäure und 0.0714 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
$C_{17}$	204	73.91	73.80 pCt.
$H_{12}$	12	4.39	4.81 »

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer.

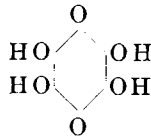
### 513. R. Nietzki: Ueber die Constitution der Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 27. October.)

Die im Jahr 1827 von Heller in dem Kohlenoxydkalium aufgefundene Rhodizonsäure wurde vor etwa 5 Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Th. Benckiser aus Hexaderivaten des Benzols dargestellt, und als ein secundäres Dioxychinon von der Formel  $C_6(OH)_2(O_2)_2$  erkannt.

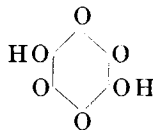
Das Hexaoxybenzol  $C_6(OH)_6$  geht durch Oxydation in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Tetraoxychinon über, und aus diesem entsteht durch nochmalige Abstossung zweier Wasserstoffatome die Rhodizonsäure.

Es konnte nun mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden, dass die Chinonsauerstoffatome des Tetraoxychinons die Parastellung einnehmen, dass dasselbe mithin als ein Derivat des gewöhnlichen Chinons von der Formel:



angesehen werden muss.

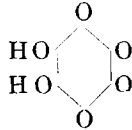
Es lag nun von vornherein nahe, der durch weitere Oxydation des Tetraoxychinons entstehenden zweiten Chinongruppe ebenfalls die Parastellung zuzuschreiben und die Constitution der entstehenden Rhodizonsäure entsprechend der Formel:



aufzufassen.

Ein sicherer Beweis für diese Formel konnte aber bis jetzt ebensowenig wie für irgend eine andere beigebracht werden.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung spricht Hr. Nef<sup>1)</sup> sich gegen diese Formel und zu Gunsten der benachbarten:



aus.

Dass ich schon vor drei Jahren die Möglichkeit letzterer Formel ernstlich erwogen hatte, geht aus meinem im Jahr 1888 gedruckten aber schon 1887 geschriebenen Artikel »Kohlenoxydkalium« in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie (Bd. 6, S. 214) hervor.

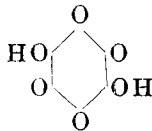
Inzwischen aber haben sich die Thatsachen, welche zu Gunsten der benachbarten Formel sprechen, erheblich gehäuft, und obwohl ich die Diskussion dieser Frage für eine ausführliche Abhandlung aufgespart hatte, sehe ich mich durch Nef's Publication veranlasst, dieselbe schon jetzt aufzunehmen.

Die schon in dem citirten Handbuch-Artikel zu Gunsten der benachbarten Rhodizonsäureformel in's Feld geführte Thatsache war Folgende:

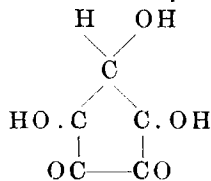
Die Rhodizonsäure geht bei der Behandlung mit concentrirter Alkalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure in das Krokonsäurehydrür  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5$  über, welches durch Oxydation in die Krokonsäure,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ , umgewandelt wird.

Erfahrungsgemäss unterliegt bei derartigen Reactionen stets die eine von zwei in benachbarter Stellung befindlichen CO-gruppen der Abspaltung.

Denken wir uns nun diese Kohlensäureabspaltung an einer Verbindung von der Formel:



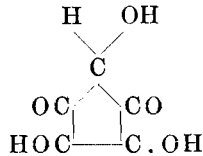
vollzogen, in welcher die vier CO-gruppen völlig gleichwerthig sind, so muss unter allen Umständen ein Körper von der Constitution:



<sup>1)</sup> Nef, Journ. für prakt. Chem. 42, 61.

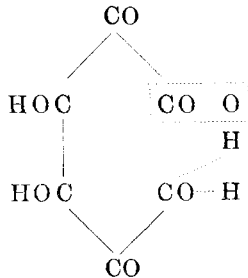
entstehen. Ein solcher Körper enthält noch zwei CO-Gruppen in benachbarter Stellung, und sollte mit Orthodiaminen die allen Orthodiketonen eigenthümliche Azincondensation eingehen.

Das aus der Rhodizonsäure dargestellte Krokonsäurehydrür zeigt sich aber gegen Orthodiamine völlig wirkungslos, während die um zwei Wasserstoffatome ärmere Krokonsäure leicht Azine bildet. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die im Krokonsäurehydrür enthaltene Gruppe  $C < \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix}$  die beiden CO-Gruppen von einander trennt, diesem mithin die Constitution



zukommt.

Die Bildung eines Körpers dieser Constitution lässt sich aber nur erklären, wenn man in der Rhodizonsäure die benachbarte Stellung annimmt und sich die Reaction im Sinne des nachstehenden Schemas vorstellt:



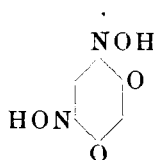
d. h. wenn man annimmt, dass unter Wassereinwirkung eine der beiden mittelständigen CO-Gruppen in Form von Kohlensäure ausgeschieden würde.

Das Ausbleiben der Azinreaction bei der Behandlung des Krokonsäurehydrürs mit Orthodiaminen kann zwar nicht als ein sicherer Beweis gegen die Existenz zweier benachbarter CO-Gruppen in ersterem betrachtet werden. Für die benachbarte Stellung der Rhodizonsäure spricht aber zur Zeit noch ein wichtiger Analogiefall, während ein solcher für die symmetrische Constitution bis jetzt gänzlich fehlt.

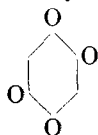
Als ein solcher Analogiefall muss nämlich das sogenannte Dinitrosoresorcin gelten, ebenso das daraus dargestellte Tetroxim von Goldschmidt und Strauss.

Diese Körper sind nichts anderes als die Oxime eines unbekanntes secundären Chinons von der Formel  $C_6H_2(O_2)_2$ .

Zur Zeit meiner früheren Arbeiten über die Rhodizonsäure wurde das Dinitrosoresorcin allgemein für eine Diparaverbindung von der Formel



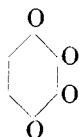
angesehen, welche sich von einem symmetrischen Diparachinon:



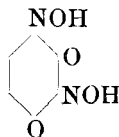
ableitet. Es war daher fast selbstverständlich, dass die Rhodizonsäure als Dihydroxyderivat dieses Chinons aufgefasst werden musste.

Inzwischen hat v. Kostanecki den Nachweis geführt, dass dem Dinitrosoresorcin die benachbarte Stellung zukommt. Gestützt wurde diese Auffassung durch die von Nietzki und Schmidt bewirkte Ueberführung des Körpers in ein Tetramidobenzol, welches sich als verschieden von dem schon bekannten symmetrischen erwies, und welchem daher, weil die unsymmetrische Formel ausgeschlossen ist, die benachbarte Stellung zukommen musste.

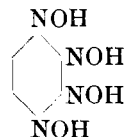
Das Dinitrosoresorcin muss sich demnach von einem benachbarten secundären Chinon ableiten:



Secundäres Chinon  
(unbekannt)



Dioxim  
(Dinitrosoresorcin)



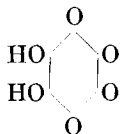
Tetroxim  
(von Goldschmidt  
und Strauss).

Hr. Nef führt gegen die symmetrische Rhodizonsäureformel die schon bekannte, allerdings sehr wichtige Thatsache in's Feld, dass sich die Anilsäuren nicht zu secundären Chinonen oxydiren lassen<sup>1)</sup>. Ich habe ein ähnliches Verhalten auch an der Muttersubstanz der Anilsäuren, dem symmetrischen Dioxychinon, constatiren können.

Dadurch wird die Existenzfähigkeit eines symmetrischen Diparachinons stark in Zweifel gezogen, während andererseits die Constitution des Dinitrosoresorcins für die Existenz einer benachbarten Verbindung dieser Art spricht.

<sup>1)</sup> Das von Nef untersuchte Chinondibromid würde ebenfalls gegen diese Formel sprechen, wenn hier die Orthostellung der Bromatome wirklich bewiesen wäre.

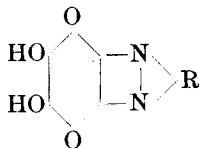
Wenn nun auch keiner der hier angeführten Thatsachen eine absolute Beweiskraft zugeschrieben werden kann, so sprechen sie doch in der Summe dafür, dass eine zweite Chinongruppe, wenn sie in ein primäres Parachinon eintritt, eine Orthogruppe ist, für die Rhodizonsäure mithin die benachbarte Constitution:



als die wahrscheinlichste betrachtet werden muss.

Durch diese Formel wird auch das früher mitgetheilte Verhalten der Rhodizonsäure gegen Orthodiamine <sup>1)</sup> verständlich.

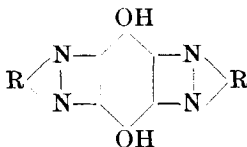
Die Rhodizonsäure condensirt sich zunächst nur mit einem Diaminrest zu einem Monazin, weil hier in erster Linie die wahre Orthodiketongruppe in Reaction tritt und ein Azin von der Constitution:



gebildet wird.

Bei energischerer Einwirkung der Orthodiamine wird direkt das Dihydrür des Triazins gebildet.

Bei einer symmetrisch constituirten Rhodizonsäure wäre die Bildung eines Diazins:



zu erwarten gewesen, wie ein solches beispielsweise aus dem symmetrischen Tetramidobenzol mit Vorliebe entsteht. Hier konnte aber das Diazin bisher überhaupt nicht erhalten werden.

Mit der symmetrischen Rhodizonsäureformel werden aber auch die Schlüsse hinfällig, welche aus derselben zu Gunsten der diagonalen Benzolformel gezogen wurden. Ebenso wenig kann ich aber die theoretischen Folgerungen, welche Nef aus seinen Versuchen bezüglich der Constitution des Chinons ableitet, als einwandfrei ansehen.

Aus der Bildung des Chinondi- und Tetrabromids zieht Nef den Schluss, dass im Chinon je zwei benachbarte Kohlenstoffatome dop-

<sup>1)</sup> Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 322.

pelt gebunden seien und diese Bindung durch Addition je zweier Bromatome gelöst würde.

Obwohl hier die Orthostellung zweier Bromatome des Chinonidibromids als besonders beweisend für die Fittig'sche Chinonformel hingestellt wird, fehlt für diese Stellung gerade der Beweis, und Nef bewegt sich deshalb hier in einem Cirkelschluss.

Ich gebe zu, dass sowohl durch die von Nef beigebrachten Thatsachen, als durch die Existenz des Dinitrosoresorcins die Fittig'sche Formel und damit die Existenz zweier Orthobindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt, aber wohin würde man gelangen, wenn man consequent aus der Einführbarkeit einer Chinongruppe auf eine unmittlere lösbare Bindung der betreffenden beiden Kohlenstoffatome schliessen wollte?

Das Hydrochinon müsste alsdann ausser den im Chinon enthaltenen Orthodoppelbindungen noch eine Parabindung enthalten, welche bei der Chinonbildung gelöst würde. Dem Benzol aber müsste alsdann die Formel:



zukommen müssen, eine Formel, die sich in jeder Hinsicht als unbrauchbar erweist!

Nehmen wir im Benzol aber drei Doppelbindungen an, d. h. stellen wir uns auf den Boden der Kekulé'schen Benzolformel, so müssen wir beim Uebergang von Hydrochinon in Chinon im Sinne der Fittig'schen Formel eine Verlegung der Doppelbindung nach dem anderen Kohlenstoffpaar hin annehmen!

Alsdann gelangen wir aber zu der Ansicht, dass die sogenannten inneren Bindungen im Benzol überhaupt verlegbar sind, und damit würde dann jede weitere Discussion über die Lage dieser Bindungen überflüssig geworden sein.

Aus dieser Discussion haben wir allerdings bis jetzt hauptsächlich nur Eins gelernt: dass nämlich keine der bis zur Zeit aufgestellten Benzolformeln geeignet ist, allen Thatsachen in gleichmässiger Weise Rechnung zu tragen!

Basel, Universitätslaboratorium.