

Benzolwerte liefert, legt den Schluß nahe auf gleichartigen Charakter der ungesättigten C-Atome in olefinischen Körpern und der aromatischen C-Atome vom Graphittypus; auch die olefinischen C-Atome müßten also eine freie vierte Valenz niederer Größenordnung besitzen.

Abschließend sei als Hauptergebnis dieser Mitteilung hervorgehoben, daß die hier nachgewiesene Summationsmöglichkeit der Molekularrefraktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Bindungskonstanten mit den auf Grund der Verbrennungsdaten gewonnenen Anschauungen¹⁾ im besten Einklang steht.

Hrn. Prof. Dr. K. Fajans möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für die Förderung aussprechen, die er dieser Untersuchung zu Teil werden ließ.

161. B. Homolka:

Über die Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal.

(Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Während das Glyoxal unter der Einwirkung von Ätzalkalien die bekannte Veränderung der Aldehyde erleidet, d. h. unter gleichzeitiger Oxydation der einen und Reduktion der anderen Aldehydgruppe Glykolsäure liefert²⁾, führt die Einwirkung von kohlen-sauren Alkalien zu einem bemerkenswerten und völlig unerwarteten Resultat.

Versetzt man eine wäßrige Lösung von Glyoxal oder besser eine solche seiner Natriumbisulfit-Verbindung mit Sodalösung im Überschuß, so nimmt die vorerst noch farblose Lösung bereits in der Kälte, rasch beim Erwärmen, den Charakter einer Küpe an, d. h. sie färbt sich unter der Einwirkung des Luft-Sauerstoffes tief gelb und scheidet alsbald einen unlöslichen bezw. sehr schwer löslichen Körper in Gestalt blauschwarzer Krystalle mit grünem Metallglanz ab. Derselbe konnte unschwer als das Dinatriumsalz des Tetraoxy-*p*-benzochinons identifiziert werden, also eines Körpers aus der Reihe der sog. »Kalium-Kohlenoxyd-Verbindungen«, zum ersten Male dargestellt und analysiert von Lerch³⁾ 1862 und als »Bihydrocarboxylsäure« beschrieben, hierauf 23 Jahre später seiner Konstitution nach bestimmt und synthetisiert von Nietzki und Benckiser⁴⁾.

Die Identität des so gewonnenen Tetraoxychinons mit dem nach Nietzki und Benckiser hergestellten wurde durch die Analyse des

¹⁾ Siehe loc. cit.

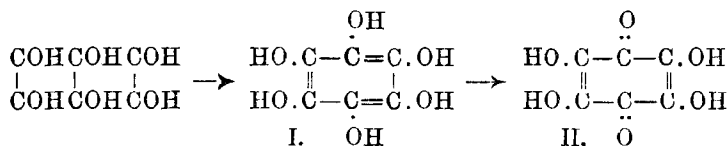
²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II. Aufl., 1. Bd., 2. Tl. S. 816.

³⁾ Lerch, A. 124, 20—42.

⁴⁾ B. 18, 507, 1837 [1885].

Bariumsalzes bestätigt. Es gelang ferner unschwer, aus demselben nach den von Nietzki und Benckiser angegebenen Methoden die ganze Reihe der »Kalium-Kohlenoxyd-Verbindungen« herzustellen: Dioxy-dichinoyl (Lerchs »Rhodizonsäure«), Trichinoyl (Lerchs »Oxy-carboxylsäure«), Hexaoxy-benzol als Hexaacetat und Krokonsäure.

Nach Nietzki und Benckiser entsteht das Tetraoxy-chinon als erstes Oxydationspropunkt des Hexaoxy-benzols in soda-alkalischer Lösung an der Luft. Es liegt demnach nahe, das eben erwähnte Verhalten des Glyoxals in soda-alkalischer Lösung so zu erklären, daß zunächst 3 Mol. Glyoxal zu 1 Mol. Hexaoxy-benzol (I.) zusammentreten, welches sofort zu Tetraoxy-chinon (II.) oxydiert wird, im Sinne der Formeln:



Versuche.

In 15 l einer kaltgesättigten, auf etwa 50° erwärmten Sodalösung wird unter Umrühren 1 kg Glyoxal-Natriumbisulfid eingetragen. Die anfangs farblose Lösung färbt sich rasch gelb, und es beginnt die Abscheidung des Tetraoxychinon-Dinatriumsalzes in den von Nietzki und Benckiser beschriebenen blauschwarzen, grün-metallisch glänzenden Krystallen. Die Reaktion wird zweckmäßig durch Einblasen von Luft beschleunigt und ist beendet, sobald eine abfiltrierte Probe beim Schütteln an der Luft keinen weiteren Niederschlag mehr abscheidet.

Man bringt nun den Niederschlag auf ein Filter, wäscht zunächst mit 10-proz. Kochsalz-Lösung das Sulfid aus und dann mit 1:1 verdünntem und endlich mit reinem Holzgeist.

Ein Teil des so gewonnenen Salzes wurde in viel kaltem Wasser gelöst und die filtrierte, tiefgelbe Lösung mit Chlorbarium versetzt: Es entstand das von Nietzki und Benckiser beschriebene dunkelrote Bariumsalz.

Eine Ba-Bestimmung ergab 44.94% Ba, berechnet 44.62% (Nietzki-Benckiser: 45.0%).

Ein weiterer Anteil der wäßrigen Lösung wurde mit Natronlauge versetzt und mit Luft geschüttelt. Es fiel alsbald das sehr schwer lösliche violette Dinatriumsalz des Dioxy-dichinoyls (Rhodizonsäure) aus.

Eine Na-Bestimmung ergab 21.71% Na, berechnet 21.49% (Nietzki-Benckiser: 21.32% und 21.74%).

Ein Teil des trocknen Dinatriumsalzes des Tetraoxy-chinons, mit Acetylchlorid und Zink gekocht, gab das Hexaacetylhexaoxy-benzol vom Schmp. 205° (Nietzki und Benckiser: 203°).

Ein größerer Teil des trocknen Salzes endlich wurde mittels konz. Salpetersäure nach den Angaben von Lerch und Nietzki-Benckiser zu Trichinoyl oxydiert, welches durchaus die bekannten Eigenschaften zeigte: Es schmolz unscharf unter stürmischer Gasentwicklung etwas über 90°, schied aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod aus und ging, mit Wasser im Wasserbad erhitzt, unter stürmischer Kohlensäure-Entwicklung in Krokonsäure über.

Ihr gelbes, schwer lösliches Bariumsalz gab bei der Analyse: Ba 45.88%, ber. 45.07% für ein Salz mit 1½ Mol. Wasser¹⁾.

Bemerkt sei, daß auch bei der Einwirkung von Natronlauge auf Glyoxal-Natriumbisulfit in der oben beschriebenen Weise das Dinatriumsalz des Tetraoxy-chinons neben Rhodizonsäure, Krokonsäure und sehr viel Glykolsäure entsteht.

Die in Obigem geschilderte Polymerisation des Glyoxals zu einem Benzolderivat ist in verschiedener Hinsicht von theoretischem Interesse:

1. Sie ist gewissermaßen eine Umkehrung der Harriesschen Aufspaltung des Benzol-triozonids in 3 Mol. Glyoxal²⁾.

2. Sie führt auf einfachstem Wege zu einer Reihe von aromatischen Verbindungen, den »Kalium-Kohlenoxyd-Verbindungen«, die bisher nur sehr schwer zugänglich waren.

3. Das zur Verwendung gelangende Kondensationsmittel, ein schwaches Alkali, ist derart milder Natur, daß man wohl an ähnliche Kondensationsvorgänge in der lebenden Pflanze denken kann. Dann aber könnte man annehmen, daß das Glyoxal in der Natur beim Aufbau aromatischer Verbindungen eine ähnliche Rolle spielt, wie sie nach A. Baeyer³⁾ dem Formaldehyd für den Aufbau gewisser aliphatischer Verbindungen, insbesondere der Zuckerarten, zukommt.

Das weitere Studium des Gegenstandes führte nun noch zu einigen interessanten Ergebnissen, die im Folgenden kurz mitgeteilt werden sollen.

Fügt man zu einer etwa 30-proz. wäßrigen Glyoxal-Lösung neutrales Natriumsulfit, und zwar 2 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Glyoxal, so tritt sofort Reaktion ein: Die Flüssigkeit erwärmt sich bis nahe an den Siedepunkt, färbt sich unter Aufnahme von Luft-Sauerstoff zunächst tief gelb, dann schwarzviolett und scheidet alsbald das nahezu unlösliche Dinatriumsalz des Dioxy-dichinoyls (Rhodizonsäure) in den von Nietzki und Benckiser⁴⁾ beschriebenen violetten, dem salzsauren Amino-azobenzol ähnlichen Krystallen ab.

¹⁾ A. 118, 179.

²⁾ B. 37, 3431 [1904].

³⁾ B. 3, 67 [1870].

⁴⁾ B. 18, 1837 [1885].

Eine Natriumbestimmung in dem bei 110° getrockneten Salz ergab 21.94% Na, ber. 21.49%. Eine Lösung des Salzes in verd. Salzsäure, mit Chlorbarium-Lösung vermischt, gab auf Zusatz von Natriumacetat das auch von Nietzki und Benckiser (l. c.) erwähnte eosinrote Bariumsalz der Rhodizonsäure, das durchaus verschieden von dem dunkelroten sauren Bariumsalz des Tetraoxychinons ist.

Die Bildung von Rhodizonsäure ist hier durchaus verständlich: Bei der Einwirkung von 2 Mol. Natriumsulfit auf 1 Mol. Glyoxal entsteht zunächst die Bisulfitverbindung des Glyoxals, wobei gleichzeitig 2 Mol. Natriumhydroxyd frei werden. In der nunmehr ätzalkalischen Lösung erfolgt die im ersten Teil dieser Abhandlung beschriebene Bildung von Hexaoxybenzol, das, wie Nietzki und Benckiser gezeigt haben, in ätzalkalischer Lösung an der Luft sofort zu dem zweiten Oxydationsprodukt, dem Dioxydichinoyl (Rhodizonsäure), oxydiert wird.

Von besonderem Interesse ist es nun, daß auch die Dioxyweinsäure auf dem gleichen Wege in Rhodizonsäure umgewandelt werden kann, wenn auch mit geringeren Ausbeuten. Bringt man das schwer lösliche Natriumsalz der Dioxyweinsäure mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge Natriumsulfit in wäßriger Lösung zum Sieden, so färbt sich die Lösung rasch gelb, dann tief violett, und es beginnt alsbald die Ausscheidung von rhodizonsaurem Natrium in violetten Krystallen. Ein geringer Zusatz von Natronlauge beschleunigt die Reaktion und erhöht die Ausbeute. Der chemische Vorgang ist hier ohne weiteres klar: Die Dioxyweinsäure bildet unter Kohlensäure-Abspaltung Glyoxal, das in dem oben angedeuteten Sinne zu einem Benzolderivat kondensiert wird. Daß die Dioxyweinsäure mit Bisulfit Glyoxal liefert, ist bekannt; daß dies aber auch mit neutralem Sulfit und sogar in Gegenwart von freiem Ätzalkali der Fall ist, erscheint bemerkenswert.

Sowohl das Glyoxal als auch die Dioxyweinsäure sind bekanntlich Spaltungsprodukte des Benzols, ersteres als Endprodukt der Harriesschen Benzoltriozonidspaltung, die Dioxyweinsäure als Resultat der Oxydation von Protocatechusäure und Brenzcatechin mittels salpetriger Säure¹⁾. Die Dioxyweinsäure schien als »Carboxytartronsäure« einst berufen, als gewichtige Stütze der Ladenburgschen Prismenformel des Benzols eine Rolle in der Geschichte der organischen Chemie zu spielen. Es ist nun von Interesse, daß sich diese beiden Abbauprodukte des Benzols mit den einfachsten Mitteln wieder in Benzolderivate zurückverwandeln lassen.

Höchst a. M., Farbwerke, Januar-März 1921.

¹⁾ B. 12, 514 [1879]. — M. 1, 269.