

Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.

Von L. Barth.

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Bekanntlich hat vor circa zwei Jahren Herr Dr. Max Gruber¹⁾ in meinem Laboratorium die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protokatechusäure eingehend studirt, und ist zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass sich neben verschiedenen Nitroproducten, Kohlensäure und Oxalsäure, bei dieser Reaction eine merkwürdige, sehr sauerstoffreiche und wenig beständige Säure bilde, die Carboxytartronsäure genannt wurde, und deren Abscheidung vornehmlich in Form des schwerlöslichen sauren Natronsalzes gelang. Durch sorgfältige und wiederholte Untersuchungen wurde festgestellt, dass ihr die Formel $C_4H_4O_7$ zukomme, dass sie dreibasisch, und das saure Natronsalz derselben nach $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ zusammengesetzt sei. Beim Erhitzen dieses letzteren Salzes spaltete sich glatt Kohlensäure ab und es entstand neutrales tartronsaures Natron.

Die Bildung einer dreibasischen Säure mit vier Kohlenstoffatomen aus Protokatechusäure war eine auffallende Erscheinung, und mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Benzolformel nur dann leicht zu erklären, wenn man die Annahme machte, es werde bei der genannten tief greifenden Reaction die Carboxylgruppe der aromatischen Säure nicht abgespalten. Diese Annahme schien mir so unwahrscheinlich, dass ich den Versuch nicht für überflüssig hielt, auch das Brenzkatechin in analoger Weise mit N_2O_3 zu behandeln, weil bei diesem durch Kohlensäureverlust aus der Protokatechusäure entstehenden Dihydroxyl-

¹ Sitzb. d. Wien. Akad. Bd. LXXIX. II. Abth. Jänner-Heft 1879.

benzol, die Carboxylgruppe der genannten Säure in Bezug auf die Bildung von Carboxytartronsäure nicht mehr in Betracht gezogen werden konnte. Entstand letztere auch aus Brenzkatechin, so war experimentell bewiesen, dass das Carboxyl bei der Entstehung von Carboxytartronsäure keine Rolle spiele, letztere also aus einem Benzolderivate ohne kohlenstoffhaltige Seitenkette sich bildete.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Brenzkatechin in analoger Weise, wie dies Grüber bei der Protokatechusäure beobachtete, Carboxytartronsäure erzeugt wird.

Die Ausführung der Reaction geschieht ganz ähnlich wie in der Eingangs citirten Abhandlung angegeben ist, nur fand ich es vorthellhaft, mit geringeren Quantitäten (circa 8 Grm. Brenzkatechin in 100—120 Cc. Äther gelöst) zu arbeiten. Das salpetrigsaure Gas passirte zunächst eine leere Flasche, bevor es in die eisgekühlte, ätherische Lösung eintrat. Der Kolben, in dem sich letztere befand, war mit einem zweiten verbunden, in dem sich starkes Barytwasser in genügender Menge befand, und von da wurde das entweichende Gas in Wasser geleitet, in einer Weise, die auch das Auffangen desselben in Cylindern gestattete. Bemerkenswerth ist, dass auch bei sehr raschem Strome der braunrothen, salpetrigen Dämpfe, das aus der relativ unbedeutenden, kaum 3—4 Cm. hohen ätherischen Lösung austretende Gas stets vollkommen farblos ist, die Umwandlung desselben also momentan und quantitativ eine vollständige ist.

Die Farbe der Lösung geht alsbald ins Bräunliche über, nach längerem Einleiten wird sie tief dunkelbraun, und am unteren Ende des Zuleitungsrohres finden sich nach einiger Zeit braunschwarze Massen ausgeschieden. Das Barytwasser bleibt anfangs klar, später beginnt es sich etwas zu trüben, aber erst nachdem die Einwirkung der salpetrigen Säure über eine Stunde gedauert hat, findet eine reichlichere Ausscheidung von kohlen-saurem Baryt statt. Letztere vermehrt sich dann zusehends, und wenn nach etwa zwei- und einhalb- bis dreistündigem Einleiten die Operation unterbrochen wird, so sind sehr beträchtliche Mengen dieses Salzes gebildet. Offenbar tritt erst in dieser Phase hauptsächlich die Sprengung des aromatischen Kernes ein.

Ein äusseres Merkmal für die Beendigung der Reaction ist in diesem Falle ebenso wenig wie in dem analogen bei der Protokatechusäure zu bemerken, und es konnte nur beiläufig und empirisch obengenannte Zeitdauer des Versuches bestimmt werden, bei der erfahrungsgemäss die reichste Ausbeute erhalten wurde. Diese Zeit ist natürlich abhängig von der Menge des eingeleiteten salpetrigsauren Gases, und bezieht sich im angegebenen Falle und für die genannte Brenzkatechinmenge auf Anwendung eines continuirlichen, ziemlich starken Stromes. Das entweichende Gas ist, wie gesagt, vollkommen farblos, und besteht, abgesehen von etwas mitgerissenem Ätherdampfe, nur aus Stickoxyd. Nach Unterbrechung des Einleitens wird die ätherische Lösung mit circa dem dreifachen Volumen, in Eis gekühlten Wassers ausgeschüttelt, wobei massenhaft salpetriges Gas entweicht, der Äther mittelst des Scheidetrichters von der entstandenen braunen, wässerigen Lösung getrennt, und letztere, wenn nöthig, zur Entfernung geringer Mengen schmieriger, dunkler Flocken durch ein Leinwandfilter gegossen. Sodann wird ebenfalls in Eis gekühlte Sodalösung zugesetzt, bis die Reaction der Flüssigkeit nur mehr schwach sauer ist. Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines pulverigen, krystallinischen Niederschlages, der nach etwa fünfzehn Minuten auf einem Filter gesammelt und gut mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Es ist schwer, denselben vollkommen weiss zu erhalten. Gewöhnlich zeigt er einen Stich ins Gelbliche, nur bei weniger gut gelungenen Operationen ins Bräunlichgelbe. Durch langes Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wird er namentlich im ersteren Falle fast vollkommen weiss, während sich die Schwefelsäure gelb färbt, ein Zeichen, dass die Verunreinigung von einer flüchtigen organischen Substanz herrührt.

Die äusseren Eigenschaften, sowie die Analyse zeigten, dass er das von Gruber beschriebene saure Natronsalz der Carboxytartronsäure ist.

- I. 0.3306 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2192 Grm. Kohlensäure und 0.0990 Grm. Wasser.
- II. 0.4706 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2499 Grm. Natriumsulfat.

III. 0·5108 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2739 Grm. Natriumsulfat.

In Procenten gefunden			Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$
I	II	III	
C	18·10		18·32
H	3·32		3·05
Na	—	17·20 17·37	17·55

Suspendirt man das Salz in Wasser und erwärmt, so beginnt bei etwa 60° die Entwicklung feiner Bläschen von Kohlensäure und die Zersetzung vollendet sich in kurzer Zeit, ohne dass die Temperatur über 80° gesteigert werden müsste, unter starkem Schäumen, während zugleich eine klare Lösung entsteht. Diese mit etwas Thierkohle geschüttelt, filtrirt und eingedampft, erstarrt zu einer farblosen Gallerte. Beim weiteren Trocknen bei 140°.—150° erhält man ein weisses Salz — tartronsaures Natron.

0·4018 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·3511 Grm. schwefelsaures Natron.

In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na	28·31
	28·04

Fällt man die entfärbte Lösung des tartronsauren Natrons mit Bleiacetat, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und concentrirt im Vacuum, so erhält man nach gehöriger Concentration eine Ausscheidung von farblosen, verwachsenen, kleinen Prismen, die alle Eigenschaften, Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der Tartronsäure zeigen.

0·3301 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3612 Grm. Kohlensäure und 0·0972 Grm. Wasser.

In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_5$
C	29·84
H	3·27
	30·00
	3·33

Beim Erhitzen über 100° gibt die Säure nochmals Kohlensäure und Wasser ab, und hinterlässt das bekannte Glycolid.

In einem Falle wurde auch die beim Erwärmen mit Wasser sich aus dem carboxytartronsauren Natron entwickelnde Kohlensäure quantitativ bestimmt.

1·3492 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2256 Grm. Kohlensäure.

In Procenten gefunden

CO₂ 16·72

Nach der Zersetzungsgleichung: $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O = C_3H_2Na_2O_5 + CO_2 + 3H_2O$ berechnen sich 16·79 Procent Kohlensäure.

Wie man sieht, stimmen sämmtliche analytische Daten vollkommen mit denjenigen überein, welche Gruber bei seinem aus Protokatechusäure erhaltenen Producte gefunden hat.

Für die Aufstellung obiger Formel war ausser dem analytischen Befunde, die Zersetzung des Salzes in höherer Temperatur, speciell die Abgabe der, nach der angenommenen Zusammensetzung erforderlichen Menge von Kohlensäure und Wasser, und die Hinterlassung der entsprechenden Quantität neutralen tartronsauren Natrons massgebend.

Da es Gruber nicht gelungen war, ein anderes Salz der Carboxytartronsäure darzustellen, so konnte der Einwand erhoben werden, das sogenannte carboxytartronsaure Natron sei ein Doppelsalz von saurem kohlen-sauren und saurem tartronsauren Natron mit zwei Mol. Wasser. Eine solche Doppelverbindung musste bei der Analyse und bei der Zersetzung in der Wärme genau dieselben Zahlen liefern, wie die genannte Verbindung, denn: $C_3H_3NaO_5 + CHNaO_3 + 2H_2O = C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ und nach der Zerlegung konnte nur neutrales tartronsaures Natron übrig bleiben.

Ich habe nun zwei Versuche angestellt, welche klar beweisen, dass dieser Einwand nicht stichhältig ist, dass vielmehr das oben genannte Salz wirklich das einer eigenthümlichen Säure, der Carboxytartronsäure sei.

Zunächst wurde eine Lösung von saurem tartronsauren Natron hergestellt durch Vermischen von neutralem Salz mit der berechneten Menge freier Säure. Dieser in Eis gekühlten Lösung wurde nun eine entsprechende Quantität von doppelkohlensaurem Natron, in eiskaltem Wasser gelöst, zugesetzt, und das Ganze in der Kälte stehen gelassen. Es trat hiebei, auch nach stundenlangem Stehen, nicht die geringste Trübung oder gar Ausscheidung eines Niederschlages ein.

Dann wurde probeweise die wässrige Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes statt mit kohlensaurem Natron, mit verdünntem, reinen Ätznatron beinahe neutralisirt, und dabei in gleicher Weise wie früher mit Sodalösung, die krystallinische Ausscheidung von carboxytartronsaurem Natron erhalten. Es ist dabei nur zu bemerken, dass man mit dem Zusatze von Ätznatron sehr vorsichtig sein muss, denn schon ein geringer Überschuss desselben verhindert die Fällung; leichter und sicherer entsteht diese bei Anwendung des Carbonats. Eine Natronbestimmung zeigte die Identität.

0·4954 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2640 Grm. Natriumsulfat; d. i. in Procenten:

Gefunden	Berechnet für
<u>Na . . . 17·26</u>	<u>$C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$</u>
	17·55

Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich in der Regel über 40 Proc. des verwendeten Brenzkatechins, an wasserhaltigem carboxytartronsauren Natron, manchesmal 50, und einmal sogar 56 Procent.

Ich habe mich ferner bemüht, das Salz zu trocknen, um weitere Beweise für die Richtigkeit der angeführten Formel zu sammeln. In der That gelingt es durch tagelanges Erwärmen bei 80—90° zwei Mol. Wasser zu entfernen, während das dritte, fester gebunden, noch zurückbleibt.

0·4875 Grm. über SH_2O_4 getrockneter Substanz verloren bei 80°—90° 0·0697 Grm. Wasser.

Gefunden in Procenten	Berechnet für 2 Mol.
<u>$H_2O . . . 14·31$</u>	<u>13·74</u>

0·4160 Grm. der so getrockneten Substanz gaben 0·2657 Natriumsulfat.

Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + H_2O$
Na. 20·65	20·35

Erhitzt man dann höher, so beobachtet man eine langsam fortschreitende, weitere Abnahme des Gewichtes. Dieses bleibt endlich nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° constant. Dabei zeigte es sich, dass schon vollständige Zersetzung eingetreten war. Der Rückstand ist reines, neutrales tartronsaures Natron.*) Die gefundenen Zahlen dienen als Beleg.

0·4203 Grm. ursprünglichen Salzes verloren bei 120° durch circa 10 Stunden getrocknet 0·1560 Grm.

Gefunden in Procenten	Berechnet nach der Gleichung $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O =$ $C_3H_2Na_2O_5 + CO_2 + 3H_2O$
$CO_2 + 3H_2O$ 37·12	37·40

Dieselbe Substanz hinterliess 0·2643 Grm. Rückstand. Nach obiger Gleichung müsste derselbe betragen 0·2631 Grm.

Dieser Rückstand erwies sich in der That als trockenes tartronsaures Natron, denn er lieferte 0·2259 Grm. SNa_2O_4 , d. i. in Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na. 27·66	28·05

Ich habe oben erwähnt, dass das aus Brenzkatechin erzeugte carboxytartronsaure Natron nicht ganz weiss erhalten werde, sondern auch bei gelungenen Operationen einen Stich ins Gelb-

*) Erhitzt man im Wasserbade, also bei circa 99°, so geht zuerst ebenfalls Wasser fort, aber nach mehrtägigem Trocknen beträgt die Gewichtsabnahme, ohne dass irgend eine scharfe Grenze beobachtet werden konnte, mehr als für 3 Mol. Wasser berechnet ist und nach mehrwöchentlicher Dauer des Versuches, besteht der Rückstand ebenfalls nur mehr aus tartronsaurem Natron.

liche besitze, ja nach Umständen auch noch etwas dunkler gefärbt sei. Nach mehrfachen Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem auch unreines Salz schnell und vollkommen gereinigt, und in ganz farblosen mikroskopischen Prismen erhalten werden kann.

Man suspendirt zu dem Behufe das ursprüngliche, gefärbte Salz in Wasser von nahe 0° , und fügt dann vorsichtig kalte, verdünnte Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis die Auflösung erfolgt ist. Dabei entweicht keine Spur von Kohlensäure. Man filtrirt dann rasch in der Kälte von geringen Mengen bräunlichgelber Flocken und neutralisirt das sehr wenig gefärbte Filtrat wieder annähernd mit Sodalösung. Sofort beginnt die Abscheidung des schwerlöslichen Natronsalzes, die nach kurzer Dauer beendet ist. Der Niederschlag, filtrirt und gewaschen, ist rein weiss und zeigt über Schwefelsäure getrocknet genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung.

0.4777 Grm. Substanz gaben 0.2557 Grm. SNa_2O_4 ;

Gefunden in Procenten	Berechnet
17.34	17.55

Nach diesen Erfahrungen musste die reine Carboxytartronsäure auch in kalter wässriger Lösung neben Salzsäure, wenigstens durch einige Zeit haltbar sein, und darauf gestützt versuchte ich die Darstellung eines Baiytsalzes, die auch wirklich gelang.

Neutraler carboxytartronsaurer Baryt. Befolgt man das zur Reinigung des Natronsalzes beschriebene Verfahren, neutralisirt aber die salzsaure Lösung bei Luftabschluss mit klarem Barytwasser, so fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag heraus, der ebenfalls bei möglichstem Abschlusse der Luft filtrirt und gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird er pulverig und erscheint unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch. Trocknet man denselben bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so hat er die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{Hba}_3\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.2494 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1148 Grm. Kohlensäure und 0.0268 Grm. Wasser.

II. 0·3246 Grm. Substanz gaben 0·2908 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2520 Grm. Substanz gaben 0·2234 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten			Berechnet für
				$C_4Hba_3O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I	II	III	
C	12·55	—	—	12·20
H	1·19	—	—	1·01
Ba	—	52·68	52·25	52·22

Dieses Salz verliert bei höherer Temperatur weiter getrocknet sehr allmähig Wasser, erst nachdem es durch zwei Tage bei 215—220° erhalten worden war, blieb das Gewicht vollkommen constant. Die Wägungen des so getrockneten Salzes müssen im verschlossenen Röhren ausgeführt werden, da dasselbe ungemein leicht und rasch Wasser anzieht. Die Analyse zeigte, dass es die wasserfreie Verbindung ist.

0·3320 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 210—220° 0·0218 Grm. Wasser.

Gefunden in Procenten	Berechnet für
	$1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	6·86
	6·57

I. 0·3102 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·1530 Grm. Kohlensäure und 0·013 Grm. Wasser.

II. 0·2705 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·2594 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten		Berechnet für
	I	II	$C_4Hba_3O_7$
C	13·45	—	13·10
H	0·49	—	0·27
Ba	—	56·38	56·07

Die Gewinnung des beschriebenen Barytsalzes in reiner Form aus der wässerigen Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes

war nicht möglich, weil diese Lösung stets neben Carboxytartronsäure etwas Oxalsäure enthält.

Versuche, andere Salze der Carboxytartronsäure zu erhalten, waren bisher ohne Erfolg. Leitet man trockenes Ammoniak über das saure Natronsalz, so findet auch nach mehreren Stunden keine Gewichtszunahme statt, das Natronsalz ist vollständig unverändert geblieben. Ein neutrales Natronsalz darzustellen, versuchte ebenfalls schon Gruber durch Lösen des sauren Salzes in Natronlauge. Dies gelang ihm in der Kälte nicht und daher wurde der Versuch als gescheitert betrachtet. Ich habe meines-theils gefunden, dass das unlösliche Natronsalz sich bei Zimmer-temperatur in reiner, mässig starker Natronlauge nach einigen Stunden, besonders wenn man hie und da schüttelt, ganz klar auflöst. Fällt man diese Lösung, die natürlich keine Kohlensäure aus der Luft angezogen haben darf, mit einem Überschuss von absolutem Alkohol, so fällt ein voluminöser Niederschlag heraus. Von seiner Analyse wurde jedoch abgesehen, da mich ein specieller Versuch belehrte, dass in der alkalischen Lösung kein carboxytartronsaures Salz mehr enthalten sei. Säuert man diese, nachdem sie in Eis gestellt war, vorsichtig mit verdünnter, kalter Salzsäure an, so beobachtet man niemals die Ausscheidung des ursprünglichen sauren Salzes, ebenso wenig, wenn man eine stärker angesäuerte Lösung mit Soda wieder beinahe neutralisirt. Die Carboxytartronsäure muss also unter der Einwirkung überschüssigen, wässerigen Ätznatrons schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden. In welcher Weise, kann ich allerdings vorläufig nicht angeben.

Trotzdem scheint mir durch Gruber's und meine Untersuchungen die Existenz dieser unbeständigen, sauerstoffreichen Verbindung, die nach der gewöhnlichen Nomenclatur als eine vieratomig-dreibasische Säure, also als eine niedrigere Homologe der Citronensäure anzusprechen ist, hinreichend festgestellt.

Fasst man nun die Bildung einer 4 Kohlenstoffatome enthaltenden, dreibasischen Säure, deren Constitution nicht

zweifelhaft sein kann, aus Brenzkatechin ins Auge, so bieten sich zur Erklärung dieser Bildung nur zwei Annahmen.

1. Der Benzolkern wird durch die fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure gesprengt, ein Rest von C_3 nimmt am mittleren C-Atome noch ein C-Atom auf, und zugleich werden alle Endkohlenstoffe in Carboxyle verwandelt. ¹⁾ Es müsste also die Bildung der Carboxytartronsäure durch einen Aufbau aus einfacheren Resten, mit einem Worte, durch eine Synthese geschehen, während doch der ganze Process ein deutlicher Zersetzungsprocess ist, wie die massenhafte Bildung von Kohlensäure und auch das Auftreten der Oxalsäure beweist. Die Synthese müsste sich unter ungünstigen Bedingungen, bei einer dem Nullpunkte nahen Temperatur und ohne die unterstützende Anwesenheit einer Base vollziehen, und es erscheint mehr als unwahrscheinlich, dass sich ein so labiler, leicht zersetzlicher Körper unter diesen Verhältnissen, erst aus Bruchtheilen zusammensetze. Synthesen dieser Art sind bis jetzt wenigstens nicht bekannt. Oder aber:

2. Der Benzolkern zerfällt, aber das mittlere Kohlenstoffatom, welches mit drei andern durch Oxydation in Carboxyle verwandelten Kohlenstoffatomen verbunden ist, hat diese Bindungen schon im Benzolkern; die Carboxytartronsäure ist ein Zwischenproduct, dessen Bildung unter der fortgesetzten, oxydirenden Einwirkung der salpetrigen Säure leicht erklärlich ist, sie wird nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau erzeugt, und nur so, scheint mir, lässt sich ihre Entstehung ungezwungen deuten.

Nimmt man aber im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden an, so folgt aus den bekannten Thatsachen, dass man diese Annahme auch für die anderen fünf Atome machen muss dass im Benzol also nicht drei doppelte und drei einfache, sondern neun einfache Bindungen vorhanden sind, mit einem Wort, dass wir die Ringformel verlassen, und zur sogenannten Prismenformel, oder einer anderen, dieselben Bedingungen, wie letztere, erfüllenden, übergehen müssen.

¹ Es ist selbstverständlich, dass man auch sagen könnte, von dem Rest, der 3 C-Atome enthält, werden die Endkohlenstoffe durch Oxydation in Carboxyle verwandelt, und zugleich am mittleren C ein eben sich bildendes Carboxyl addirt.

Der experimentelle Theil vorstehender Arbeit war beinahe abgeschlossen, als im Juli d. J. eine Abhandlung von Thomsen erschien, ¹ in welcher er bemerkte, dass, die Richtigkeit seiner Theorie vorausgesetzt, „es möglich sein werde, auf thermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe, in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt“, und ferner, dass die bisherigen Untersuchungen für die Annahme zu sprechen scheinen, dass im Benzol neun einfache Bindungen vorkommen. Im October erschien dann eine weitere Mittheilung, ² in welcher er nach seiner Auffassung, aus seinen Untersuchungen den Schluss zieht, dass die letztere Annahme gerechtfertigt sei.

Meine Untersuchungen, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, und auf rein chemischem Wege sich haltend, führen zu demselben Schlusse und präcisiren denselben dahin, dass beim Benzol in der That der einfachste Fall, wie ihn Thomsen nennt, bei welchem neun einfache Bindungen möglich sind, angenommen werden muss, nämlich der, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist.

Diese neuerlich gefundenen Resultate zusammengenommen mit den Einwänden, die schon früher und mehrfach gegen die Ringformel des Benzols erhoben worden sind, weisen darauf hin, dass die schon seit langem von Ladenburg vertheidigte Prismenformel, als vorderhand entsprechender Ausdruck für die Constitution des Benzols anzusehen ist.

Ich bemerke zum Schlusse, dass bei der, in angegebener Weise durchgeführten Reaction von salpetriger Säure auf Brenzkatechin, sich auch nitrirte Producte in nicht sehr erheblicher Menge bilden, respective der weiteren Umwandlung entgangen sind, die theils im Äther zurückbleiben, theils in die wässrige Lösung übergehen, deren nähere Untersuchung aber vorderhand nicht im Plane dieser Arbeit lag.

Endlich führe ich noch an, dass ich auch andere hydroxylierte Benzole, und zwar zunächst Phenol und Pyrogallussäure der Ein-

¹ Berl. Ber. 1880, S. 1388—1391.

² Berl. Ber. 1880, S. 1808—1811.

wirkung der salpetrigen Säure, unter den beim Brenzkatechin beschriebenen Modalitäten unterworfen habe, in beiden Fällen aber die Entstehung von Carboxytronsäure nicht beobachten konnte. Pyrogallussäure namentlich wird bei längerem Einleiten des salpetrigsauren Gases zum grossen Theile verbrannt. Unterbricht man aber die Einwirkung früher, so erhält man verschiedene Körper als Reactionsproducte, von denen ich in der folgenden Notiz vorläufig nur einen, der in grösster Menge entsteht, leicht zu reinigen ist, und meines Wissens bis jetzt nicht bekannt war, beschreiben will.
