

Über Chinoncarbonsäureester

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1913.)

Die Carbonsäure des Benzochinons ist nicht bekannt, auch Ester derselben konnten bisher noch nicht hergestellt werden.

Es ist dies auffällig, weil substituierte Chinoncarbonsäuren oder doch wenigstens Ester derselben erhalten wurden.

Hat doch J. U. Nef aus Diamidodurylsäure die Pseudocumolchinoncarbonsäure dargestellt, die er mit Recht den ersten Repräsentanten eines carboxylierten Chinons nennen konnte,² und bald hernach aus dem Diamidopyromellitsäureester einen Chinontetracarbonsäureester erhalten.³

A. Hantzsch und K. Loewy bekamen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Paradioxyterephthalsäureäther den Dioxychinondicarbonsäureäther.⁴

¹ Unter diesem Titel hat der Verfasser für die IV. Sektion (organische Chemie) des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Washington und New York einen Vortrag am 15. Mai vorigen Jahres eingesendet. Reprinted from original communications, eighth international congress of applied chemistry. Vol. VI, p. 51.

Im folgenden ist das Ergebnis dieser Untersuchung ausführlicher, als es für den Vortrag möglich war, enthalten und durch neue, mittlerweile gewonnene Resultate erweitert.

² Ber. d. Deutschen chem. Ges., 18 (1885), p. 3499.

³ Liebig's Ann., 237 (1887), p. 28.

⁴ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 19 (1886), p. 28.

Joh. Thiele und Fritz Günther konnten, vom Dicyanhydrochinon ausgehend, das Imid und Anhydrid einer Chinondicarbonensäure erhalten.¹

Vor kurzem endlich hat C. Th. Mörner durch die Oxydation der Homogentisinsäure, die er aus Alkaptonharn gewann, die Chinonessigsäure erhalten,² nachdem er schon vorher das Dianilid dieser Säure sichergestellt hatte.³

Nur eben über die einfachst zusammengesetzte Chinoncarbonsäure ist bisher noch nichts bekannt.

Versuche, diese Säure durch Oxydation der Gentisinsäure zu erhalten, sind allerdings in der chemischen Literatur erwähnt. P. v. Rakowski und W. Leppert vermuteten, sie durch die Behandlung einer wässrigen Lösung von Hydrochinoncarbonsäure mit schwachen Oxydationsmitteln erhalten zu haben.⁴ Die Vermutung blieb aber unbewiesen und wurde dadurch unwahrscheinlich, daß es mir⁵ trotz vielfach abgeänderter Bedingungen der Oxydation nicht gelungen ist, die Toluhydrochinoncarbonsäure in die entsprechende Chinoncarbonsäure überzuführen. Auch J. U. Nef, der sich am eingehendsten mit den Benzochinoncarbonsäuren befaßte, erwähnte,⁶ daß er sich vergeblich bemühte, die Paradioxybenzoesäure und deren Äthylester zu Chinonen zu oxydieren. Er berichtete, daß die freie Säure schon bei gelinder Erwärmung mit Eisenchlorid sich in Kohlensäure und Chinon spaltete und daß der Ester bei Oxydation entweder nicht angegriffen oder gleich vollständig zerstört werde.

Spätere, auf meine Veranlassung von V. Juch nochmals aufgenommene Versuche, die Benzochinoncarbonsäure oder auch nur deren Äthylester durch Oxydation der Hydrochinonverbindung in wässriger Lösung zu gewinnen, waren gleichfalls erfolglos.⁷

¹ Liebig's Ann., 349 (1906), p. 66.

² Zeitschr. f. physiol. Chem., 78 (1912), p. 306.

³ Zeitschr. f. physiol. Chem., 69 (1910), p. 329.

⁴ Ber. d. Deutschen. Ges., 8 (1875), p. 790.

⁵ Monatshefte für Chemie, 2 (1881), p. 464.

⁶ Liebig's Ann., 237 (1887), p. 35.

⁷ Monatshefte für Chemie, 26 (1905), p. 840.

Auch führte die genaue Einhaltung der Versuchsbedingungen, durch welche C. Th. Mörner die Homogentisinsäure mit gutem Erfolg in Chinonessigsäure überführen konnte, bei einem von mir angestellten Versuch die Gentisinsäure nicht in Chinoncarbonsäure über, sondern ließ nur die Abspaltung von Kohlendioxyd und die Bildung von Chinon erkennen.

Es schien mir nun nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Anwendung wässriger Lösungen die Ursache des Mißerfolges war, da ja z. B. das von R. Willstätter und Ad. Pfannenstiel¹ aufgefundene *o*-Chinon nur bei Ausschluß von Wasser herstellbar ist und auch die Dicyanchinone, wie Joh. Thiele und Fritz Günther hervorheben,² wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser nur durch trockene Oxydation, die sie durch Dämpfe konzentrierter Salpetersäure bewirkten, erhalten werden können. Ich versuchte deshalb zunächst, das durch Oxydation der Gentisinsäure oder ihres Methylesters etwa entstandene Chinoderivat dadurch möglichst rasch der Einwirkung des Wassers zu entziehen, daß ich ätherische Lösungen der Gentisinsäure oder Lösungen ihres Methylesters in Benzol in die angesäuerte Bichromatlösung eintrug, nach 10 Minuten die ätherische, beziehungsweise Benzollösung mit dem Scheidetrichter trennte und nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestillierte. Bei der freien Gentisinsäure brachte dieses Verfahren keinen Erfolg. Beim Methylester hinterließ die Benzollösung einen braunen krystallinischen Rückstand, der, aus kochendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, ein Gemenge von roten und dunkelbraunen Krystallen lieferte, das sich schwer trennen ließ und jedenfalls aus einem chinon- und chinhydronartigen Derivat des Methylesters bestand.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, suchte ich endlich bei der Oxydation Wasser vollständig auszuschließen.

Für die Oxydation der freien Gentisinsäure stand mir nur das von J. Thiele und Fr. Günther für die Darstellung von Dicyanchinonen angewendete Verfahren zur Verfügung. Da-

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 37 (1904), p. 4744.

² Liebig's Ann., 349 (1906), p. 46.

durch wurde aber die Gentisinsäure weitgehend zersetzt, es entstanden nur schmierige Produkte, unter denen ich sogar Oxalsäure nachweisen konnte.

Für die Oxydation des Esters konnte ich zu leicht reduzierbaren Metalloxyden, wie Bleidioxyd, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, greifen.

Bei den diesbezüglichen Versuchen verwendete ich eine Lösung des Gentisinsäuremethylesters in Benzol. Gefälltes Quecksilberoxyd, aus Mennige hergestelltes Bleidioxyd wirkten erst beim Kochen der Benzollösung auf den Ester ein und lieferten nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Benzols nur dunkelbraune, offenbar chinhydronartige Produkte. Nur mit Silberoxyd, das bei Zimmertemperatur gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit Aceton und Äther behandelt, endlich über Schwefelsäure vom Äther befreit und getrocknet worden war,¹ erhielt ich nach folgendem Verfahren den Ester der Chinoncarbonsäure.

Darstellung des Chinoncarbonsäuremethylesters.

In eine auf 40 bis 50° erwärmte Lösung von 5 g Gentisinsäuremethylester² in 50 *cm*³ Benzol wird ein Gemenge von 5 g frisch entwässerter Pottasche und 15 g Silberoxyd auf einmal eingetragen und 5 Minuten hindurch unter oftmaligem Einstellen in 50° warmes Wasser geschüttelt. Nach 5 Minuten langem Stehen wird die intensiv rötlichgelb gefärbte Benzollösung filtriert, der Rückstand mit 30 *cm*³ warmen Benzols durchgeschüttelt und die gesamte Benzollösung, um sie möglichst zu trocknen, mit Kaliumcarbonat 3 Stunden hindurch im Dunklen stehen gelassen. Die vom Kaliumcarbonat abgegosseene Flüssigkeit wird dann unter vermindertem Druck bei zirka 40°

¹ Vgl. R. Willstätter und Ad. Pfannenstiel, Über *o*-Chinon. Ber. d. Deutschen chem. Ges., 37 (1904), p. 4745.

² Den Methylester der Gentisinsäure habe ich durch zwölfstündiges Erwärmen der Lösung von 15 g bei 110° getrockneter Gentisinsäure mit 75 g Methylalkohol und 5 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Der Ester wurde nicht aus Chloroform und Ligroin, wie C. Graebe und E. Martz (Liebig's Ann., 340 [1905], p. 214) angeben, sondern vorteilhafter aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt so 15 g Ester vom Schmelzpunkt 87° C.

destilliert. Es bleibt ein rötlicher, zunächst flüssiger Rückstand, der nach weiterem Evakuieren bei Zimmertemperatur, wobei die letzten Reste des Benzols unter Aufwallen sich verflüchtigen, zu einer gelbroten Krystallmasse erstarrt, deren Menge durchschnittlich 4 g, d. i. 80% des verwendeten Esters beträgt.

Das vollkommen erstarrte Produkt wird zur Reinigung in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung von einem zähflüssigen braunen Rückstand abgegossen und im Dunklen bei 0° mehrere Stunden hindurch zur Krystallisation hingestellt. Es scheiden sich dann zirka 75% des Rohproduktes in Form gelbroter, wetzsteinförmig zugespitzter, flacher Krystalle ab, die nach dem Trocknen an der Luft anfänglich schwach nach Chinon riechen und bei 53·5 bis 54° schmelzen. Sie wurden für die Analyse nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt sich nicht änderte.

- I. 0·2301 g Substanz gaben 0·4856 g Kohlendioxyd und 0·0762 g Wasser.
 II. 0·2352 g Substanz gaben 0·4983 g Kohlendioxyd und 0·0803 g Wasser.
 III. 0·2640 g Substanz, in 12·31 g Benzol gelöst, bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·68° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_6O_4$
C	57·56	57·73	57·82
H	3·71	3·82	3·64

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III.....	158	166

Benzochinoncarbonsäuremethylester löst sich reichlich in Benzol, Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther. In Wasser ist der Ester in der Kälte nicht, in der Wärme aber löslich, diese Lösung ist jedoch nicht gelb, sondern dunkelbraun und scheidet beim Erkalten statt des krystallisierten Esters dunkelbraune, amorphe Flocken ab. Durch Erwärmen mit Wasser tritt also rasch eine Zersetzung des Esters ein. Im trockenen Zustand

sind die Krystalle wenigstens beim Aufbewahren in vor Licht geschützten Gefäßen monatelang haltbar.

Die Substanz zeigt die typischen Eigenschaften des Benzochinons, sie scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod aus, färbt deshalb angesäuerte Jodzinkstärkelösung sofort blau, rötet eine farblose Lösung von Ferrosulfat und Schwefelcyanammonium, und gibt mit wässriger Glykokollösung allmählich eine orangefarbene Färbung.¹

Chinhydroncarbonsäuremethylester.

Wird die ätherische Lösung des Chinoncarbonsäuremethylesters mit der äquimolekularen Menge an Gentisinsäuremethylester erwärmt, so geht nach einigen Minuten die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung in eine braune über und scheiden sich beim Erkalten dunkelrote, metallisch glänzende Kryställchen aus, die bei 85 bis 86° schmelzen und in Äther viel schwerer löslich sind als die Komponenten. Die Menge der mit Äther abgewaschenen und an der Luft getrockneten Kryställchen beträgt 96% der theoretisch berechneten.

0·2284 g Substanz gaben 0·4819 g Kohlendioxyd und 0·0866 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_8$
C	57·54	57·46
H.....	4·24	4·19

Mit schwefliger Säure und Wasser erwärmt, gibt das Chinhydron nach kurzer Zeit eine farblose Lösung, die sich beim Erkalten trübt und nach dem Impfen mit einem Kryställchen des Gentisinsäuremethylesters einen Krystallbrei ausscheidet, der, an der Luft getrocknet, den Schmelzpunkt 87° des reinen Gentisinsäuremethylesters zeigte.

¹ Reaktion der Aminosäuren mit *p*-Benzochinon von M. Raciborski. Chem. Zentralbl. (1907), I, p. 1595.

Die Bildung dieses Chinhydrons ist bemerkenswert, weil bei den bisher bekannten Chinoncarbonsäuren ein Chinhydron nicht erhalten wurde.¹

Dianilinochinoncarbonsäuremethylester.

Wie Benzochinon in alkoholischer Lösung mit Anilin das von A. W. Hofmann zuerst dargestellte Chinonanilid² bildet, so gibt auch dieser Chinonester ein entsprechend zusammengesetztes Anilid, das sich schon nach der Vereinigung der ätherischen Lösungen von Chinoncarbonsäuremethylester und Anilin, wobei eine auffällig intensive Rotfärbung eintritt, im Laufe mehrerer Stunden in Form von dunkelroten, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, die, aus kochendem Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert, bei 202 bis 203° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_4O_4(C_6H_5NH)_2$.

- I. 0·2164 g Substanz gaben 0·5455 g Kohlendioxyd und 0·0901 g Wasser.
- II. 0·2562 g Substanz gaben 18·9 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17·5° C. und 714·2 mm Druck.
- III. 5·297 mg Substanz gaben nach F. Pregl's mikroanalytischem Verfahren der Methoxylbestimmung 3·61 mg AgJ.
- IV. 4·40 mg Substanz gaben, nach F. Pregl's Verfahren bestimmt, 2·96 mg AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	68·76	—	—	—	68·94
H	4·66	—	—	—	4·63
N	—	7·97	—	—	8·05
OCH ₃	—	—	8·99	8·88	8·91

Cyngentisinsäuremethylester i. e.

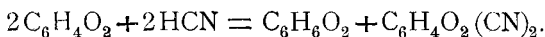
Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester.

Der Chinoncarbonsäuremethylester zeigt auch in bezug auf sein Verhalten zu naszierender Blausäure ähnliches Verhalten wie Chinon.

¹ J. U. Nef, Liebig's Ann., 237 (1887), p. 12 und p. 16. Hingegen gibt C. Th. Mörrner's Benzochinonessigsäure auch ein Chinhydron (Zeitschr. f. physiolog. Chem., 78 [1912], p. 321).

² Zeitschrift für Chemie und Pharm., Jahrg. 6 (1863), p. 424.

Johannes Thiele und J. Meisenheimer fanden, daß Chinon in angesäuerter alkoholischer Lösung beim Eintragen einer wässerigen Lösung von Cyankalium Blausäure ziemlich glatt, entsprechend folgender Gleichung, unter Bildung von Dicyanhydrochinon und Hydrochinon anlagert:¹



Unter denselben Versuchsbedingungen habe ich nun Blausäure auf Chinoncarbonsäuremethylester einwirken lassen. Bei den späteren Versuchen ersetzte ich jedoch Cyankalium durch Cyannatrium. Ich befolgte daher folgendes Verfahren:

4g Chinoncarbonsäuremethylester werden durch Erwärmen in 60g Alkohol (96⁰/₀) gelöst, mit 30 cm³ normaler alkoholischer Schwefelsäure angesäuert und mit einer Lösung von 2g Cyannatrium (86prozentig) in 2g Wasser unter Kühlung mit Eiswasser, allmählich versetzt. Die hierdurch alkalisch gewordene Mischung wird mit 6 cm³ normaler alkoholischer Schwefelsäure angesäuert und einige Stunden verschlossen hingestellt. Dann wird der Alkohol bei vermindertem Druck unter Anwendung einer Capillare, um das heftige Stoßen zu vermindern, größtenteils abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser in eine Schale gebracht, die zur vollständigen Entfernung des Alkohols und zur Krystallisation des Reaktionsproduktes durch 12 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure hingestellt wird. Die Kryställchen werden auf der Saugplatte gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Schwefelsäure gewaschen. Sie stellen flache Krystallkörner mit rhombenförmigem Umriß dar, deren Menge nach dem Trocknen an der Luft 81⁰/₀ des Ausgangsmaterials betrug. Die von den Krystallen abgelaufene Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttlungen betrug 27⁰/₀ des Ausgangsmaterials. Er enthielt neben obigem Produkt und Spuren einer nicht näher untersuchten, oberhalb 220° schmelzenden Substanz noch geringe Mengen von Gentisinsäuremethylester, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser durch den Schmelzpunkt (bei 87°) als solche erkannt wurden.

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 33 (1900), p. 675.

Die als Hauptprodukt der Einwirkung von Blausäure erhaltenen, in kaltem Wasser schwer löslichen Krystalle werden aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Krystalle sind in Äther, Benzol schwer löslich. Trotz der geringen Menge der darin enthaltenen Substanz zeigen diese Lösungen stark blaue Fluoreszenz. Mit Laugen geben sie eine gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 225 bis 226°.

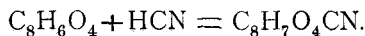
I. 0·1877 g gaben 0·3845 g Kohlendioxyd und 0·0608 g Wasser.

II. 0·2349 g gaben 14·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 15° C. und 724 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_7O_4N$	$C_{10}H_6O_4N_2$
C	55·87	—	55·94	55·03
H	3·63	—	3·66	2·78
N	—	6·99	7·26	12·85

Bei der Einwirkung von naszierender Blausäure auf Chinoncarbonsäuremethylester bildet sich also das Monocyanderivat und werden nicht wie bei Chinon zwei Cyangruppen angelagert. Der Prozeß verläuft im Hinblick auf die Ausbeute an Monocyanderivat und auf die geringe Menge des in der Mutterlauge vorgefundenen Gentisinsäureesters hauptsächlich nach der Gleichung:



Diacetat des Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylesters.

Wird Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester in fünfprozentiger Kalilauge gelöst und mit Essigsäureanhydrid unter Schütteln bis zur schließlich sauren Reaktion versetzt, so scheidet sich ein farbloses Acetylprodukt krystallisiert aus, dessen Menge nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen die theoretisch für ein Diacetat berechnete fast erreicht. Das Produkt wurde aus warmem Benzol und dann aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Petroleum-

äther umkrystallisiert. Es bildet farblose, säulenförmige Kryställchen, die bei $107\frac{1}{2}$ bis 108° schmelzen.

- I. $8\cdot98\text{ mg}$ gaben $18\cdot58\text{ mg}$ Kohlendioxyd und $3\cdot08\text{ mg}$ Wasser.
- II. $9\cdot32\text{ mg}$ gaben $0\cdot423\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 719 mm Druck.
- III. $4\cdot16\text{ mg}$ gaben $0\cdot196\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 719 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$
C	56·43	—	—	56·30	56·17
H	3·84	—	—	4·00	3·86
N	—	5·04	5·23	5·06	5·96

p-Dioxyphthalimid.

Wird Cyangentisinsäuremethylester pro 1 g in 4 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad 15 Minuten lang erwärmt, so bildet sich eine gelbbraun fluoreszierende Lösung, die, nach dem Erkalten durch Einwerfen von Eisstücken verdünnt, nach kurzer Zeit gelbe Krystallnadeln abscheidet, deren Menge nach mehrstündigem Stehen zunimmt; sie betrug nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft 88% des Ausgangsmaterials. Nach zweimaligem Umkrystallisieren durch Abkühlen der heißgesättigten Lösung stellen die Krystalle schwefelgelbe Nadeln dar, die bei 273 bis 274° schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, das sie schon beim Liegen an der Luft allmählich vollständig verlieren, und zwar um so rascher, je zarter krystallisiert die Ausscheidung war. Die Wasserbestimmung der Krystalle verschiedener Proben, die durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ausgeführt wurde, gab deshalb Abnahmen, die zwischen 20 bis 23% schwankten.

- I. $4\cdot25\text{ mg}$ gaben $8\cdot144\text{ mg}$ Kohlendioxyd und $1\cdot132\text{ mg}$ Wasser.
- II. $6\cdot475\text{ mg}$ gaben $0\cdot461\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 706 mm Druck.
- III. $1\cdot950\text{ mg}$ gaben $0\cdot142\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff, gemessen bei 20° C. und 706 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_8H_5O_4N$
C	53·45	—	—	53·63
H	2·98	—	—	2·82
N	—	7·73	7·88	7·83

Das Imid ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich, die Lösungen sind gelb und zeigen gelbgrüne Fluoreszenz, die besonders nach Zusatz von Kalilauge intensiv wird; nach dem Übersättigen mit Säure wird die Lösung farblos mit blauer Fluoreszenz.

Bleisalz. Wird das Imid in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt, sodann mit Bleiacetat-lösung versetzt, so färbt sich die Mischung rot und fällt alsbald ein karminrotes in Nadelchen krystallisiertes Bleisalz heraus, dem lufttrocken die Zusammensetzung $C_8H_3O_4NPb + H_2O$ zukommt.

0·20585 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° getrocknet, 0·00972 g Wasser und gaben 0·15427 g $PbSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_3O_4NPb + H_2O$
Pb.....	51·19	51·49
H ₂ O	4·72	4·48

Dieselben Eigenschaften zeigt das von Johannes Thiele und J. Meisenheimer aus Dicyanhydrochinon erhaltene *p*-Dioxyptthalimid.¹ Auch der Schmelzpunkt, der zum Vergleich mit einer Probe des hier vorliegenden Imids und des nach Thiele's und Meisenheimer's Verfahren aus Dicyanhydrochinon von mir dargestellten Imids neben einer Mischprobe beider Imide bestimmt wurde, war bei allen drei Proben (bei 273 bis 274°) gleichzeitig zu beobachten. Nur bezüglich des Krystallwasser-gehaltes und der Abgabe desselben stimmt die Angabe der genannten Forscher, daß die lufttrockene Substanz 23%

¹ Ber. d. Deutschen chem. Ges., 33 (1900), p. 676.

Wasser erst im Vakuum über Schwefelsäure verliere, mit der Beobachtung bei dem vorliegenden Imid nicht vollkommen überein. Diese Differenz hat jedoch keine Bedeutung, denn auch das aus dem Dicyanhydrochinon dargestellte Imid verlor, wenn es in sehr kleinen Nadeln zur Abscheidung kam, schon ohne Vakuum und Schwefelsäure das Krystallwasser (und zwar nur $20 \cdot 1\%$) so vollständig, daß die Probe nachträglich keine Gewichtsabnahme im Vakuum über Schwefelsäure zeigte.

Um noch weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, die für die Ortsbestimmung der Gruppen im Cyangentisinsäuremethylester ausschlaggebend sind, wurde aus dem Cyangentisinsäureester die Dicarbonsäure, deren Anhydrid und das Acetylprodukt des Anhydrids nach demselben Verfahren darzustellen versucht, welches Johannes Thiele und Fritz Günther¹ vom Dicyanhydrochinon zur *p*-Dioxyphthalsäure, zum Dioxyphthalsäureanhydrid und Diacetylanhydrid führte.

p-Dioxyphthalsäure.

Wird Cyangentisinsäuremethylester mit Kalilauge, die aus gleichen Teilen Ätzkali und Wasser hergestellt wurde, 15 Minuten hindurch unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, so erhält man eine braunrote Lösung, die nur mehr schwache alkalische Reaktion der Dämpfe erkennen läßt.

Nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholtem Ausschütteln mit Essigester hinterbleibt nach fast vollständigem Vertreiben des Essigesters eine schwach bräunlich gefärbte Säure, deren Menge nach dem Absaugen und Trocknen 90% des Ausgangsmaterials beträgt. Zur Reinigung wurde die Säure unter Zusatz von wenig schwefliger Säure in warmem Wasser gelöst, die Lösung von geringen Flocken abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert. Es schieden sich fast weiße Krystallkrusten aus, die von der Mutterlauge getrennt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Sie stellen unter dem Mikroskop säulenförmige Kryställchen dar, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt nur schwach bläuliche Fluoreszenz, wird auf Zu-

¹ Liebig's Annalen, 349 (1906), p. 59 bis 61.

gabe von Kalilauge gelb mit gelber Fluoreszenz und nach längerem Stehen an der Luft rotbraun. Mit Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung eine intensiv blauviolette Färbung, die mit einem Tropfen konzentrierter Eisenchloridlösung fast schwarz wird. Mit Bleiacetat fällt ein amorpher Niederschlag aus, der beim Kochen mit Essigsäure krystallinisch wird. Die an der Luft auf Filtrierpapier gelegene Substanz zeigte beim Trocknen bei 100° nahezu keine Gewichtsabnahme.

0·2263 g zeigten nach fünfständigem Trocknen bei 100° eine Gewichtsabnahme von nur 0·0003 g.

0·3543 g verloren nach fünfständigem Trocknen nur 0·0006 g an Gewicht.

J. Thiele und Fr. Günther fanden hingegen, daß *p*-Dioxyphthalsäure, die sie in Form gelbgrüner Nadeln erhielten, beim Trocknen bei 100° 4·14% Wasser verliert und demnach $\frac{1}{2}$ Mol Krystallwasser enthalte.

Die Säure schmilzt bei 219 bis 220° (nach Thiele und Günther bei 213°) unter Aufwallen, vermutlich durch Abspaltung von Wasser.

9·11 mg lufttrockene Substanz gaben 16·12 mg Kohlendioxyd und 2·72 mg Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_6$
C	48·26	48·48
H	3·34	3·05

Bleisalz. Beim Digerieren der Säure mit aufgeschwemmtem Bleicarbonat bildet sich ein in Wasser fast unlösliches Bleisalz, das beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure in Lösung geht und sich beim Einengen und Erkaltenlassen in Form von glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Es hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_8H_4O_6Pb + \frac{1}{2} H_2O$.

0·1170 g lufttrockenes Salz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0023 g Wasser und gaben 0·0859 g $PbSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_6Pb + \frac{1}{2} H_2O$
Pb.....	50·15	50·25
Krystallwasser..	1·97	2·19

Trotz der geringen Unterschiede zwischen diesem Befund und den von J. Thiele und Fr. Günther gefundenen Eigenschaften der *p*-Dioxyphthalsäure ist doch wegen der vollkommenen Übereinstimmung des im folgenden erwähnten Anhydrids und Diacetylanhydrids an der Identität der aus Cyangentisinsäuremethylester und der von den genannten Forschern aus dem Dicyanhydrochinon gewonnenen Dicarbonsäure nicht zu zweifeln.

p-Dioxyphthalsäureanhydrid.

Die nach obigem Verfahren aus Cyangentisinsäuremethylester gewonnene Dioxydicarbonsäure gab beim Erhitzen im Vakuum auf 230 bis 240° ein gelbes krystallinisches Sublimat, dessen Menge 93% der für das Anhydrid theoretisch berechneten betrug. Zur Reinigung wurden die sublimierten Krystalle mit wenig Benzol, worin sie auch in der Wärme schwer löslich waren, ausgekocht, die Lösung abgegossen und der Rückstand in kochendem Nitrobenzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich zu Drusen vereinigte, gelbe Krystallnadeln ab, die auf der Saugplatte gesammelt und mit Petroleumäther, endlich mit Äther gewaschen wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 232 bis 233°.

Die nach mehrstündigem Liegen an der Luft eingewogene Substanz verlor im Vakuum über Schwefelsäure 9·51% Wasser. Die Substanz hat also an der Luft Wasser aufgenommen, das dann im Vakuum über Schwefelsäure wieder vollständig entwich. Es steht dieses Verhalten in Übereinstimmung mit dem des *p*-Dioxyphthalsäureanhydrids aus Dicyanhydrochinon, worüber J. Thiele und Fr. Günther berichten, daß es an der Luft bis zu 13% Wasser aufnimmt (d. i. 1½ Mol Krystallwasser) und dabei noch Anhydrid bleibt, da es das aufgenommene Wasser im Exsikkator wieder abgibt, während doch die Säure erst über 200° im Vakuum erhitzt werden muß, um sie in Anhydrid überzuführen.

10·17 mg im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 19·91 mg Kohlendioxyd und 2·20 mg Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5$
C	53·39	53·33
H	2·42	2·24

Diacetat des *p*-Dioxyphthalsäureanhydrids.

Zur Überführung in das Acetylprodukt wurde das Anhydrid, wie J. Thiele und Fr. Günther empfehlen, in Essigsäureanhydrid gelöst und eine abgekühlte Mischung gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid zugesetzt. Nach 20stündigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur fiel durch Verdünnen mit Eis das Acetylprodukt in Form von zarten Krystallnadeln aus, deren Menge 86% der für das Diacetylprodukt berechneten betrug. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem kochenden Gemisch gleicher Teile Benzol und Petroleumäther zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 156 bis 156 $\frac{1}{2}$ ° (korrigiert mit reiner Salicylsäure, deren Schmelzen daneben beobachtet wurde).

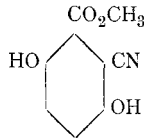
10·76 mg gaben 21·40 mg Kohlendioxyd und 2·92 mg Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2O_5(OC_2H_3)_2$
C	54·24	54·53
H	3·04	3·05

Das aus dem Cyangentisinsäuremethylester bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Imid, die beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge hergestellte Dioxydicarbonsäure, endlich das beim Erwärmen der Säure im Vakuum sublimierende Anhydrid stimmen in ihren Eigenschaften im wesentlichen mit den entsprechenden Derivaten überein, welche Johannes Thiele und Fritz Günther aus dem Dicyanhydrochinon dargestellt haben; noch mehr wird die Identität durch den fast gleichen Schmelzpunkt des Diacetats (J. Thiele und Fr. Günther haben ihn bei 158° beobachtet) gesichert.

Dem bisher noch nicht bekannten Cyangentisinsäuremethylester kommt demnach die folgende Konstitutionsformel zu:



Methylester der 2-Cyan-3, 6-dioxybenzol-1-carbonsäure.

Chinoncarbonsäureäthylester.

Schwieriger als der Methylester der Chinoncarbonsäure läßt sich der Äthylester darstellen, da er nahe bei Zimmertemperatur schmilzt und namentlich im flüssigen Zustand bald eine Zersetzung erleidet. Unter Befolgung des für die Darstellung des Methylesters angegebenen Oxydationsverfahrens mit Silberoxyd konnte ich ihn als gelbroten krystallinischen Rückstand der Benzollösung aus Gentisinsäureäthylester auch mit 80prozentiger Ausbeute darstellen, nur mußte zur Lösung des Gentisinsäureäthylesters statt der beim Methylester erforderlichen zehnfachen Menge des Benzols die 25fache angewendet werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols, das ebenfalls unter vermindertem Druck vorgenommen wurde, blieb jedoch trotz stundenlangen Stehens bei Zimmertemperatur im Vakuum ein zähflüssiger Rückstand. Erst nach zwölfstündigem Stehen des luft- und lichtdicht verschlossenen Gefäßes bei 0° krystallisierte der ganze Rückstand. Die im kühlen Raum zwischen Papier abgepreßten Krystalle schmolzen schon bei 15°. Wurden sie aber bald nach der Gewinnung durch Lösen in kochendem Petroleumäther und Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung umkrystallisiert, so zeigten die vom Lösungsmittel getrennten und einige Stunden auf Papier im Vakuumexsikkator gelegenen Krystalle den Schmelzpunkt bei 22°. Die Krystalle bilden gelbrote Blättchen von intensivem Geruch nach Chinon, färben die Haut braun und werden mit der Zeit, selbst bei niederer Temperatur aufbewahrt, allmählich flüssig, wobei eine Zersetzung eintritt, der zufolge ihre vorher vollständige Löslichkeit in warmem Petroläther immer mehr abnimmt.

Die Krystalle wurden deshalb bald nach der Darstellung analysiert.

Von der Substanz, die 4 Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure gelegen war, wobei ein unbedeutender Gewichtsverlust zu bemerken war, gaben 0·1871 g Kohlendioxyd 0·4118 g, Wasser 0·0751 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C	60·03	59·98
H	4·49	4·48

Dianilinochinoncarbonsäureäthylester.

Mit Anilin gibt der Chinoncarbonsäureäthylester beim Vermischen ätherischer Lösungen beider sofort eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der sich nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefäß braunschwarze Krystalle eines Anilids ausscheiden, das nach dem Umkrystallisieren aus kochendem Weingeist blau schillernde Krystallnadeln von dunkelroter, nach dem Trocknen fast schwarzer Farbe darstellt, die bei 178 bis 179° schmelzen.

1·22 mg Substanz gaben 0·087 cm³ trockenen Stickstoff, gemessen bei 16° C. und 719 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4N_2$
N	7·97	7·74

Zusammenfassung der Resultate.

Durch diese Untersuchung wurde nachgewiesen, daß Ester der Benzochinoncarbonsäure hergestellt werden können und sogar gut krystallisierende Verbindungen sind. Durch das Aufbewahren, namentlich in nicht vor Licht geschützten Gefäßen erleiden sie eine Zersetzung, die beim Äthylester schon nach einigen Tagen, beim Methylester nach Monaten zu bisher noch nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten führt.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die freie Benzochinoncarbonsäure, sei es durch direkte Oxydation der Gentsinsäure

oder durch Verseifung der oben beschriebenen Ester, herzustellen.

Aus den Estern konnten Anilide, aus dem Methylester ein Chinhydron und ein Cyangentisinsäuremethylester sowie eine Diacetylverbindung des letzteren hergestellt werden, deren Konstitution bezüglich der Stellung der Substituenten sich durch den Vergleich mit den von Johannes Thiele und J. Meisenheimer, beziehungsweise Johannes Thiele und Fritz Günther aus Dicyanhydrochinon gewonnenen Verbindungen bestimmen ließ.

Viele von den in dieser Arbeit erwähnten Beleganalysen führte ich mit der quantitativen Mikroelementaranalyse von Prof. Fritz Pregl aus, die ich unter seiner gütigen Anleitung in letzterer Zeit eingeübt hatte, dabei bediente ich mich anfänglich in Prof. Pregl's Laboratorium der mikrochemischen Wage von H. F. Kuhlmann mit 20 g Maximalbelastung und einer Empfindlichkeit von ± 0.001 mg, später benützte ich in meinem Laboratorium eine Kuhlmann'sche Wage mit 200 g Maximalbelastung, welche bei der Schätzung von Zehnteln der Teilstrichabstände in der Spiegelablesung noch 0.01 mg zu wägen ermöglichte, wobei ich ungefähr fünfmal größere Substanzmengen zu den Analysen verwendete.
