

102. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Hexaoxybenzol-
derivate und ihre Beziehungen zur Krokonsäure und
Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Vor etwa acht Jahren beschrieb der Eine¹⁾ von uns unter dem Namen »Nitransilsäure« einen Körper, welcher als das der Chlor- und Bromanilsäure analoge Nitroderivat, demnach als Dinitrodioxychinon, aufzufassen ist.

Die Nitransilsäure gehört zu den wenigen bis jetzt bekannten sechsfach substituirten Benzolverbindungen, welche frei von Halogenen oder Sulfogruppen sind. Sie bietet deshalb einiges Interesse, weil die hier vorhandenen Nitrogruppen im allgemeinen einer Umwandlung in Amidogruppen und Hydroxyle fähig sind, während die Chlor- und Bromatome der Chlor- und Bromanilsäure bis jetzt nicht ohne Zerstörung des Moleküls entfernt werden konnten.

Die Versuche, welche der Eine von uns früher in der ange-deuteten Richtung unternommen hatte, waren an den Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verbunden war, gescheitert. Erst eine, vor etwa zwei Jahren aufgefundene, ergiebigere Darstellungsmethode der Nitransilsäure ermöglichte eine weitere Verfolgung dieser Versuche.

Das von dem Einen²⁾ von uns für die Darstellung der Nitransilsäure angegebene Verfahren (durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Diacetylhydrochinon), haben wir im Laufe unserer Versuche in einigen Punkten modificirt. Wir verfahren zuletzt in folgender Weise:

1 Theil Diacetylhydrochinon wurde unter Einhaltung einer Temperatur von etwa $+10^{\circ}$ C. in 6 Theile rauchende Salpetersäure von 1.48—1.5 specifischem Gewicht eingetragen. Man kühlt das Gemisch darauf auf etwa -8° C. ab und fügt vorsichtig 6 Theile gleichfalls auf -8° gekühlte concentrirte Schwefelsäure hinzu. Der Nullpunkt darf weder während des Eintragens, noch später überstiegen werden. Man lässt alsdann das Produkt noch einige Stunden in der Kältemischung bei einer Temperatur von -3 bis 0° stehen, wobei es zu einem Krystallbrei erstarrt. Dann wird es vorsichtig auf 12—15 Theile zerkleinerten Eises gegossen. Die Nitransilsäure scheidet sich bei Einhaltung dieser Verhältnisse, in Gestalt gelber Krystallnadeln, fast völlig aus, und kann durch ein grosses Faltenfilter zum grossen Theil

¹⁾ R. Nietzki, diese Berichte X, 2147; Ann. Chem. Pharm. 215, 127.

²⁾ R. Nietzki, diese Berichte XVI, 2092.

von der Salpeterschwefelsäure getrennt werden. Man vermeidet auf diese Weise das lästige und kostspielige Uebersättigen der ganzen Säuremenge mit Alkali.

Die ausgeschiedene Nitranilsäure wird in Wasser gelöst und mit Kalilauge in das schwerlösliche Kaliumsalz verwandelt.

Ein möglichst rasches Arbeiten ist bei dem letzten Theil der Operation Hauptbedingung, da die freie Nitranilsäure, namentlich bei höherer Temperatur, schnell Zersetzung erleidet. Das Abfiltriren der Nitranilsäure lässt sich deshalb am besten in der Winterkälte, schwierig dagegen bei Sommertemperatur ausführen. Die Ausbeute an nitranilsaurem Kali beträgt 60—70 pCt. des angewandten Diacetylhydrochinons.

Nitro-amido-tetraoxybenzol.

Dieser Körper entsteht durch partielle Reduktion der Nitranilsäure und ist bereits von dem Einen¹⁾ von uns beschrieben worden. Zu seiner Darstellung übergießt man 1 Theil nitranilsaures Kali mit einer Lösung von 3 Theilen Zinnchlorür in 10 Theilen concentrirter Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Das nitranilsaure Kali geht mit braunrother Farbe in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von langen braunvioletten Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe.

In Kalilauge löst sich der Körper zu einer Flüssigkeit, welche sich an der Luft schnell schwarz färbt und bei genügender Concentration scheiden sich schwarze Krystalle eines Kaliumsalzes aus. In ergiebigerer Weise gelang es uns dieses Salz zu erhalten, als wir die Kalilauge durch eine Lösung von Kaliumcarbonat ersetzten. Wir erhielten lange schwarze Nadeln, welche Kupferglanz zeigten, und eine gewisse Aehnlichkeit mit Kaliumpermanganat besaßen. In Wasser löst sich das Salz mit dunkel schwarzbrauner Farbe, Kalihydrat sowie Kaliumcarbonat, ebenso Alkohol, scheiden es aus dieser Lösung ab. Versetzt man die concentrirte Lösung des Körpers mit Salzsäure, so färbt sich dieselbe gelb, und nach einiger Zeit krystallisiren kleine orangerothe Prismen aus.

Der entstehende Körper erwies sich als kaliumhaltig und seine Analyse führte zu der Formel: $C_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot KO \cdot HO \cdot O_2$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 30.25 | 30.27 pCt. |
| H | 1.27 | 1.42 » |
| N | 11.76 | 12.9 » |
| K | 16.38 | 16.20 » |

¹⁾ R. Nietzki, diese Berichte XVI, 2092.

Die Substanz ist somit das saure Kaliumsalz eines Nitroamidodioxychinons. Das Nitroamidotetraoxybenzol war in der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff oxydirt worden und hatte dabei zwei Wasserstoffatome verloren. Durch Reduktion mit Zinnchlorür wurde der Körper wieder in das Nitroamidotetraoxybenzol verwandelt.

Das schwarze Kaliumsalz ist das neutrale Salz desselben Körpers und besitzt die Zusammensetzung: $C_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot (OK)_2 \cdot O_2$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| K | 28.26 | 28.25 pCt. |

Suspendirt man das Nitroamidotetraoxybenzol in verdünnter Salzsäure und fügt Natriumnitritlösung hinzu, so lösen sich die violetten Krystalle augenblicklich zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich unter gewöhnlichen Umständen kein fester Körper abscheidet. Rührt man die Krystalle jedoch mit wenig verdünnter Salzsäure zu einem Brei an, und fügt, während man stark mit Eis kühlt, eine möglichst concentrirte Natriumnitritlösung tropfenweise hinzu, so entsteht zunächst ebenfalls unter reichlicher Stickoxydentwicklung eine gelbe, klare Lösung. Nach einiger Zeit erstarrt dieselbe jedoch zu einem Brei von langen goldgelben Nadeln.

Der entstandene Körper löst sich ziemlich leicht in Wasser, durch Zusatz von Alkohol wird er aus dieser Lösung abgeschieden. Die wässrige Lösung wird beim Kochen unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt. Aus Wasser von 50° lässt sich die Substanz jedoch ohne merkliche Zersetzung umkrystallisiren. Trocken erhitzt, explodirt dieselbe mit grosser Heftigkeit.

Die Eigenschaften des Körpers sind somit die einer Diazoverbindung. Die Analyse zeigte, dass sich hier, trotz des angewandten Salzsäureüberschusses, ein Natriumsalz gebildet hatte.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz besass die Zusammensetzung:

| Ber. für $C_6H_4NaN_3O_8$ | Gefunden | | | | | |
|---------------------------|----------|-------|-------|-------|------|--------|
| | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| C | 26.76 | 26.78 | 26.82 | — | — | — pCt. |
| H | 1.48 | 1.74 | 1.82 | — | — | » |
| Na | 8.54 | — | — | — | 8.59 | 8.91 » |
| N | 15.61 | — | — | 15.63 | — | » |

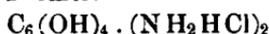
Die Vermehrung des Stickstoffgehaltes um ein Atom bestätigte die Annahme einer Diazogruppe. Die reichliche Stickoxydentwicklung, welche bei der Darstellung der Substanz aufgetreten war, sowie das durch die Analyse gefundene Verhältniss zwischen Wasserstoff und Sauerstoff liessen vermuthen, dass hier durch die salpetrige Säure eine Oxydation zweier Hydroxyle zu Chinonsauerstoffen stattgefunden hatte. Letztere Annahme erhielt ihre Bestätigung durch die Beob-

lich auf Zusatz von Salzsäure, lange farblose Nadeln eines Chlorhydrats aus. Dasselbe löst sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit, wird aus dieser Lösung jedoch durch concentrirte Salzsäure vollständig abgeschieden.

Da wir zu den später beschriebenen Versuchen den Körper in ziemlich bedeutenden Quantitäten dargestellt haben, suchten wir das lästige Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff zu vermeiden und bedienten uns schliesslich des folgenden Verfahrens:

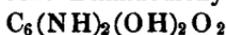
Nitranilsaures Kali wurde mit Zinnchlorürlösung wie zur Darstellung des Nitroamidotetraoxybenzols behandelt. Sobald sich die Krystalle der letzteren Substanz ausgeschieden haben, fügt man einige Stückchen Zink hinzu und erwärmt bis zum Entstehen einer farblosen Lösung. Durch weiteren Zusatz von Zink wird das Zinn völlig ausgeschieden, die Lösung abfiltrirt und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure oder besser durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zu der heissen Lösung, wurde es in völlig farblosen centimeterlangen Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 90 pCt. der theoretischen.

Die Analyse der über Schwefelsäure und Aetzkalk getrockneten Substanz führte zu der Formel:



| Berechnet: | | Gefunden: | |
|------------|-------|-----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 29.38 | 29.37 | — pCt. |
| H | 4.08 | 4.31 | — » |
| Cl | 28.97 | — | 28.79 » |

Der Körper ist somit, wie zu erwarten war, das Chlorhydrat des Diamidotetraoxybenzols. Das Salz hält sich an der Luft völlig unverändert, bei 100° verliert es etwas Salzsäure und färbt sich röthlich. Versucht man die Base daraus abzuscheiden, so wird diese an der Luft sofort unter Braunfärbung oxydirt. Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Platinchlorid, salpetrige Säure, scheiden aus der Lösung des Salzes sofort einen grünschillernden, fast schwarzen krystallinischen Niederschlag ab. Der entstehende Körper ist das von dem Einen von uns schon früher beschriebene Diimidodioxychinon.



Kocht man das mit wasserfreiem Natriumacetat gemengte Chlorhydrat einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht ein farbloser krystallinischer, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslicher Körper.

In heissem Eisessig löst sich derselbe, wenn auch schwierig, und krystallisirt daraus beim Erkalten in Form von farblosen kleinen Täfelchen.

Bei etwa 240° schmilzt derselbe unter theilweiser Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass hier, wie man erwarten konnte, 6 Wasseratome durch Acetylgruppen ersetzt waren. Die Zusammensetzung entsprach demnach der Formel:



| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|------------|-----------|--------|
| | | I. | II. |
| C | 50.95 | 51.24 | — pCt. |
| H | 4.81 | 4.56 | — » |
| N | 6.60 | — | 6.61 » |

Kocht man dieses Acetylderivat mit concentrirter Salzsäure, so werden, wie es scheint, die in den Amidogruppen befindlichen Acetylreste abgespalten. Die entstehende Base wird durch Oxydationsmittel leicht in ein braunes, schön krystallinisches Diimid übergeführt, welches bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Wir versuchten nun zunächst, das Diamidotetraoxybenzol in eine Diazoverbindung überzuführen, indem wir die saure Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit versetzten. Es zeigte sich jedoch, dass die salpetrige Säure hier nur oxydirend wirkte und die Bildung des erwähnten schwarzen Diimids veranlasste.

Wir hofften nun, in ähnlicher Weise, wie es uns beim Nitroamidotetraoxybenzol gelang, eine Diazoverbindung durch Einwirkung von Salpetersäure zu erhalten. Verdünnte Salpetersäure wirkte ebenfalls nur oxydirend, wurde jedoch mässig concentrirte Säure angewandt, so lösten sich die zunächst entstehenden schwarzen Krystalle des Diimids unter reichlicher Stickoxydentwicklung, und nach einigem Eintragen schied sich ein farbloser krystallinischer Körper aus.

Wasserzusatz bewirkte eine reichlichere Abscheidung der Substanz. Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Alkohol und Aether. Sie löst sich bei gelindem Erwärmen in verdünnter Salpetersäure und krystallisirt daraus beim Erkalten, wenn eine Temperatur von 50° nicht überschritten wurde, unverändert in farblosen mikroskopischen Nadeln.

Erwärmt man den Körper mit Wasser, so wird er bei circa 90° unter starker Gasentwicklung zersetzt und es entsteht eine klare gelbbraune Lösung. Da dieses Verhalten dem eines Diazokörpers völlig ähnlich ist, schritten wir zur Analyse, erhielten jedoch bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung nur einen Cubikcentimeter Gas. Der Körper war somit stickstofffrei. Die Verbrennung, welche theils mit Sauerstoff im Schiffchen, theils mit Bleichromat ausgeführt wurde, ergab einen für ein Benzolderivat auffallend niedrigen Kohlenstoffgehalt. Sie führte zu der etwas seltsamen Formel:



| Berechnet: | | Gefunden: | | | |
|------------|-------|-----------|-------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 23.07 | 23.27 | 23.13 | 23.15 | 22.88 pCt. |
| H | 5.12 | 5.42 | 5.15 | 5.63 | 5.27 » |

Die Substanz wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Sie veränderte ihr Gewicht nicht weiter, als sie im Vacuum auf 50—60° erwärmt wurde. Bei etwa 95° schmilzt sie, und giebt unter Schäumen Wasser und Kohlensäure ab. Der Rückstand wird nach dem Austreiben des Wassers fest und löst sich alsdann in Wasser sehr leicht zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Die Menge des entweichenden Wassers betrug ca. 34 pCt., die der Kohlensäure etwa 10 pCt. der Substanz. Aus Jodwasserstoffsäure scheidet der Körper Jod ab.

Für die Darstellung des Körpers befolgten wir nach einigen Versuchen das folgende Verfahren:

1 Theil salzsaures Diamidotetraoxybenzol wurde in kleinen Quantitäten in 3 Theile mit Eiswasser gekühlter Salpetersäure von 1.40 spezifisches Gewicht eingetragen. Die Flüssigkeit, aus welcher der Körper bereits theilweise ausgeschieden ist, wird mit dem ungefähr gleichen Volum Wasser versetzt, wobei sich dieselbe auf 35—40° erwärmt. Nach einigem Stehen bewirkt man durch Zusatz von Aetheralkohol eine vollständige Abscheidung der Substanz, wäscht dieselbe zunächst mit kaltem Wasser und schliesslich mit Alkohol und Aether, 10 g des salzsauren Diamins geben 6—7 g des Körpers.

Die für die Analyse verwandte Substanz wurde aus verdünnter Salpetersäure bei etwa 50° C. umkrystallisirt. In allen Fällen bildet dieselbe ein weisses, völlig luftbeständiges, spezifisch ziemlich schweres Pulver, welches sich unter dem Mikroskop in kleine, aber gut ausgebildete Nadelchen auflösen lässt. Der Körper konnte ebenfalls durch Behandlung des Diimidodioxychinons mit Salpetersäure erhalten werden.

Hexaoxybenzol.

Trägt man den obigen Körper in eine stark mit Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung ein, so entsteht im ersten Augenblick eine gelbrothe Färbung, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. Nach einigem Eintragen scheiden sich feine grauweisse Nadeln ab. Die gebildete Substanz löst sich schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser. Sie krystallisirt aus letzterer Lösung nur schwierig, wird jedoch durch Zusatz von concentrirter Salzsäure fast vollständig daraus abgeschieden. Da sich die wässrige Lösung des Körpers, sobald dieser von anhaftendem Zinnchlorür völlig befreit ist, an der Luft roth und schliesslich violett färbt, wurde derselbe zur weiteren

Reinigung unter Zusatz von Zinnchlorür in heissem Wasser gelöst, und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Wir erhielten beim Erkalten der Flüssigkeit lange Nadeln, welche abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure gewaschen wurden.

Es gelang uns nicht, den Körper völlig farblos zu erhalten, die Krystalle besaßen stets einen etwas grauen Stich.

Der Körper ist nicht schmelzbar, auf etwa 200° erhitzt, färbt er sich dunkelgrau. In lufttrockenem Zustand lässt er sich ohne Veränderung bei 100° trocknen. In Alkohol, Aether und Benzol ist er nur wenig löslich, die Lösungen nehmen an der Luft schnell eine rothviolette Farbe an. Brunnenwasser färbt sich durch kleine Mengen intensiv roth. Silbernitrat wird schon in der Kälte augenblicklich reducirt. Eisenchlorid färbt die Lösung vorübergehend violett. Alkalien verändern den Körper in der weiter unten besprochenen Weise. Concentrirte Salpetersäure verwandelt ihn unter Stickoxydentwicklung in den Körper $C_6H_{16}O_{14}$.

Die Analyse führte zu der einfachsten Formel CHO und es lag hier die Vermuthung nahe, dass derselbe das lange gesuchte Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$ sei.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|---|-----------|----------|-------|-------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 41.37 | 41.54 | 40.99 | 41.13 |
| H | 3.45 | 3.20 | 4.27 | 3.62 |

Die Analyse II rührte von einer augenscheinlich weniger reinen Substanz her.

Wir suchten nun durch Ueberführen des Körpers in bekannte Benzolderivate die vermuthete Constitution desselben zu beweisen. Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid wirkten nur schwierig auf den Körper ein. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180—200° wurde kein Perchlorbenzol erhalten, vielmehr liess sich in dem wenig erquicklichen Einwirkungprodukt durch den Geruch Perchloräthan erkennen. Dieser Misserfolg konnte jedoch um so weniger für einen Beweis gegen die obige Constitutionsformel angesehen werden, als es Merz und Ruoff¹⁾ nicht gelang, aus dem Pyrogallol Perchlorbenzol zu erhalten. Nach den Versuchen dieser Chemiker zerfallen die meisten sauerstoffreicheren Benzolderivate unter Bildung von Perchloräthan.

Wir nahmen nun mit Aufopferung von 5 g unserer Substanz eine Destillation mit Zinkstaub vor, und erhielten wenige Tropfen einer Flüssigkeit, welche durch die Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin mit grosser Schärfe als Benzol erkannt wurde. Daneben hatten sich kleine Mengen einer festen Substanz gebildet, in welcher der eigen-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1483.

thümliche Geruch, sowie der annähernde Schmelzpunkt, Diphenyl vermuthen liess.

Die Bildung von Benzol und Diphenyl aus dem Körper kann zwar nicht als unumstößlicher Beweis für die Richtigkeit der Formel $C_6H_6O_6$ angesehen werden, sie macht dieselbe jedoch in hohem Grade wahrscheinlich. Durch einige weiter unten mitgetheilte Thatsachen glauben wir jedoch den Beweis geliefert zu haben, dass der Körper wirklich das Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$ ist.

Zunächst suchten wir nachzuweisen, dass aller im Molekül vorhandener Wasserstoff durch andere Radikale ersetzbar ist. Essigsäureanhydrid wirkte selbst bei längerem Kochen nur schwierig auf die Substanz ein, die Einwirkung ging jedoch leicht und glatt bei Gegenwart von geschmolzenem, essigsauerm Natron von Statten.

Wurde die so erhaltene Schmelze mit Wasser behandelt, so blieb ein fast farbloses, krystallinisches Pulver zurück. Der entstandene Körper ist in Alkohol, Aether und Benzol fast unlöslich. Er löst sich, wenn auch schwierig, in siedendem Eisessig und krystallisirt daraus in farblosen, kleinen, aber sehr schön ausgebildeten, scheinbar rhombischen Prismen. Es zeigte sich, dass die Krystalle Essigsäure enthielten, welche hier die Rolle des Krystallwassers spielt und erst bei etwa 150° entweicht. Die Substanz schmilzt bei 203° und erstarrt beim Erkalten zu einer völlig farblosen Krystallm. Je. Löste man letztere in Eisessig, so verwandelte sie sich vollständig in die ursprünglichen essigsäurehaltenden Krystalle. Dieses Verhalten beweist zur Genüge, dass die erwähnte Abspaltung von Essigsäure nicht etwa einer Zersetzung der Substanz zuzuschreiben war.

Die Analyse der geschmolzenen Substanz führte zu der Formel $C_6(OC_2H_3O)_6$.

| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 50.70 | 50.57 | 50.49 pCt. |
| H | 4.22 | 4.12 | 4.26 » |

Es ist uns nicht gelungen, die Acetylgruppen in glatter Weise abzuspalten. Säuren wirkten nicht auf den Körper ein, und Alkalien verursachten eine tiefer gehende Zersetzung.

Tetraoxychinon.

Versetzt man die heiss gesättigte und wieder erkaltete Lösung des Hexaoxybenzols mit kohlen-sauerm Natron, so färbt sich dieselbe zunächst an der Oberfläche tief dunkelgelb und scheidet grünschillernde Krystallnadeln ab. Die Bildung des Körpers fand augenscheinlich durch Einwirkung des Luftsauerstoffs statt, und wurde durch Einleiten von Luft in die Flüssigkeit beschleunigt. Bei zu langer Einwirkung

der Luft vermindert sich jedoch die Quantität der ausgeschiedenen Krystalle wieder, dieselben wurden deshalb abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Natriumcarbonat befreit.

Die Substanz bildet sternförmig gruppirte, fast schwarze Nadeln, welche einen grünen Metallschimmer zeigen. In Wasser löst sie sich schwierig mit dunkelgelber Farbe, lässt sich jedoch nicht unverändert daraus umkrystallisiren.

Die Analyse führte zu der Formel $C_6Na_2H_2O_6$.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 33.33 | 33.00 | 33.12 | 32.84 pCt. |
| H | 0.92 | 1.04 | 1.21 | 0.96 » |
| Na | 21.29 | 21.36 | 20.91 | 21.14 » |

Die Analyse II rührte von einer zweiten Darstellung her. Es lag hier somit das secundäre Natriumsalz eines Körpers $C_6H_4O_6$ vor. Dieser konnte nur dadurch entstanden sein, dass aus dem Hexaoxybenzol zwei Wasserstoffatome durch Oxydation entfernt wurden, ein Process, welcher der oben beschriebenen Bildung des Nitroamidodioxychinons aus dem Nitroamidotetraoxybenzol vollständig analog ist. Der Körper $C_6H_4O_6$ muss demnach als Tetraoxychinon $C_6(OH)_4O_2$ aufgefasst werden, und obigem Natronsalz kommt die Constitutionsformel $C_6(NaO)_2(HO)_2O_2$ zu.

Versetzt man die Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium, so scheidet sich ein dunkelrother Niederschlag des entsprechenden Bariumsalzes aus. Dasselbe löst sich weder in Essigsäure noch in verdünnter Salzsäure. Beim Trocknen nimmt es einen grünen Metallglanz an. Der Barytgehalt der bei 100⁰ getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_6BaH_2O_6$.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Ba | 44.62 | 45.00 pCt. |

Behandelt man das Hexaoxybenzol in analoger Weise mit kohlen-saurem Kali, so entsteht ein in seinem Aussehen dem Natriumsalz ähnliches Produkt. Die Oxydation scheint hier jedoch eine energischere und weiter verlaufendere zu sein. Auch bei Anwendung von Kalilauge wurde ein ähnlicher Körper erhalten. In allen Fällen zeigten die erhaltenen Salze einen für das Dikaliumsalz des Tetraoxychinons zu niedrigen Kalium- und zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, über die Zusammensetzung dieses Körpers in's Klare zu kommen.

Sowohl das Tetraoxychinonnatrium, als auch das letzterwähnte Kaliumsalz gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure in den Körper $C_6H_{16}O_{14}$ über.

Krokonsäure.

Wir erwähnten oben, dass der Körper $C_6H_{16}O_{14}$ sich beim Kochen mit Wasser, sowie bei trockenem Erhitzen auf 100° unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Die im letzteren Fall entweichende Kohlensäure entspricht annähernd einem Atom Kohlenstoff auf das obige Molekül.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 3.8 | 3.4 pCt. |

Versetzt man die gekochte, wässrige Lösung, oder die Lösung des trockenen Rückstandes mit Kalilauge, so krystallisiren orangegelbe Nadeln eines Kaliumsalzes aus.

Das mehrfach umkrystallisirte Salz schied sich namentlich bei langsamem Verdunsten seiner wässrigen Lösung in dunkelgelben, oft centimeterlangen Nadeln aus, welche sich beim Erhitzen auf 100° unter Wasserverlust hellgelb färbten, beim Befeuchten mit Wasser jedoch ihre ursprüngliche Farbe wieder annahmen. Das bei 100° getrocknete Salz ist wasserstofffrei, und seine Analyse führte zu der Formel: $C_5K_2O_5$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|------------|
| C | 27.52 | 27.72 pCt. |
| K | 35.77 | 36.13 » |
| H | — | 0.30 » |

Im Jahre 1825 stellte Gmelin aus den schwarzen Rückständen, welche bei der Kaliumbereitung nach der Wöhler-Brunner'schen Methode entstehen, ein Kaliumsalz dar, welches er krokonsaures Kali nannte. Nach übereinstimmenden Analysen von Gmelin und Liebig kommt dem krokonsauren Kali die Formel $C_5K_2O_5$, also die unseres Kaliumsalzes zu.

Die ausserordentlich klare Beschreibung, welche Gmelin in seinem Handbuch von den Krokonsäuresalzen giebt, stimmte auf die Eigenschaften unseres Kaliumsalzes so genau, dass wir an der Identität beider Körper kaum noch zweifelten.

Durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kupfersulphat stellten wir das entsprechende Kupfersalz dar.

Dasselbe bildet schwerlösliche in durchfallendem Lichte bräunlich orangegelbe Prismen, welche das Licht stahlblau reflectiren. Dieselben Eigenschaften giebt Gmelin für das krokonsaure Kupfer an.

Durch die Güte des Hrn. Geheimerath Bunsen in Heidelberg gelangten wir in den Besitz eines von Gmelin selbst dargestellten Präparates von krokonsaurem Kali, und waren so in der Lage eine direkte Vergleichung beider Produkte vornehmen zu können. Dieselbe hat die Identität der Körper in jeder Hinsicht erwiesen.

Wir erwähnten vorhin, dass die Krystalle des Tetraoxychinons, wenn sie in alkalischer Lösung der Luft ausgesetzt werden, allmählig verschwinden. Uebergiesst man sie mit verdünnter Kalilauge, so entsteht, namentlich beim Erwärmen, nach einiger Zeit eine schwach gelb gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Eindampfen reichlich Krystalle von krokonsaurem Kali ausscheiden. In den Mutterlaugen lässt sich mit grosser Deutlichkeit Oxalsäure nachweisen.

Dieselbe Veränderung erleidet das durch Einwirkung von Kalihydrat auf das Hexaoxybenzol entstehende Kaliumsalz. Man hat also nur nöthig, das Hexaoxybenzol mit verdünnter Kalilauge in einer flachen Schale zu verdampfen, um eine reichliche Menge von krokonsaurem Kali zu erhalten.

Nothwendiger Weise muss hier der Benzolkern eine Kohlenstoffabspaltung erleiden und aus diesem ein Molekül mit 5 oder 10 Kohlenstoffatomen entstehen, denn an der Richtigkeit der obigen Krokonsäureformel ist wohl nach den vorliegenden Analysen nicht zu zweifeln. Dieser Kohlenstoff wird in Form von Oxalsäure, vielleicht auch theilweise als Kohlensäure ausgeschieden, denn die auftretende Menge der Ersteren scheint dabei eine schwankende zu sein.

Ob nun die Krokonsäure 5 oder 10 Kohlenstoffatome enthält, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit entschieden. Ein von Gmelin dargestelltes saures Kaliumsalz, welchem dieser Forscher die Formel: $C_5 K_2 O_5 + C_5 KHO_5$ also $C_{10} HK_3 O_{10}$ ertheilt, würde für das höhere Molekulargewicht sprechen.

Ueberhaupt lassen alle Eigenschaften der Krokonsäure vermuthen, dass dieselbe den aromatischen Verbindungen, und zwar den Chinonderivaten zuzuzählen ist.

Ueber Krokonsäure ist seit der Untersuchung Gmelin's nur wenig gearbeitet worden. Die letzten Publikationen über diesen Gegenstand rühren von Will¹⁾ und von Lerch²⁾ her.

Die letztere Arbeit, welche im Jahre 1862 publicirt wurde, hat unser Interesse in hohem Grade in Anspruch genommen, weil wir daraus ersahen, dass Lerch unser Hexaoxybenzol, unser Tetraoxychinon und unseren Körper $C_6 H_{16} O_{14}$ höchstwahrscheinlich schon 23 Jahre früher als wir, in Händen hatte. Alle diese Verbindungen hat Lerch aus dem Kohlenoxydkalium dargestellt.

Durch Ausziehen von frisch bereitetem Kohlenoxydkalium mit verdünnter Salzsäure erhielt er einen farblosen Körper, welchen er Trihydrocarboxylsäure nennt. Dem Uebergang in Krokonsäure zufolge, ertheilt er demselben die Formel $C_{10} H_{10} O_{10}$.

¹⁾ Will, Ann. Chem. Pharm. 118, 177.

²⁾ Lerch, Ann. Chem. Pharm. 124, 20.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen unseres Hexaoxybenzols ziemlich genau überein. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure erhielt er daraus einen farblosen Körper, den er Oxycarboxylsäure nennt, und ihm die Formel $C_{10}H_{26}O_{23}$ ertheilt. Sowohl die Eigenschaften, als die von Lerch gefundenen analytischen Belege ¹⁾, lassen erkennen, dass Lerch unsern Körper $C_6H_{16}O_{14}$ in Händen hatte. Er beobachtete ebenfalls die Zersetzung der Substanz beim Kochen mit Wasser, hält jedoch die entweichende Kohlensäure für Sauerstoff. Ausserdem führt Lerch noch drei Oxydationsprodukte der Trihydrocarboxylsäure: die Dihydrocarboxylsäure $C_{10}H_8O_{10}$, die Hydrocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$ und die Carboxylsäure $C_{10}H_4O_{10}$ an, beschreibt dieselben jedoch wenig genau, und bringt für obige Formeln durchaus nicht hinreichende analytische Zahlen bei.

Die vorliegenden Thatsachen erregten in uns für einige Zeit einen Zweifel an der Richtigkeit unserer Hexaoxybenzolformel. Der scheinbar glatte Uebergang letzteren Körpers in Krokonsäure liess sich allerdings viel leichter durch die Annahme von 5 oder 10 Kohlenstoffatomen in dem Molekül desselben erklären, und die dabei auftretende Oxalsäure konnte ebensogut einer sekundären Reaction zugeschrieben sein.

Da sich ferner unser Tetraoxychinonnatrium nicht umkrystallisiren liess, war die Garantie für seine Reinheit keine vollständige.

Diese Zweifel wurden jedoch beseitigt, als es uns gelang, die Krokonsäure aus einem Körper darzustellen, welcher mit Sicherheit als ein Benzolderivat betrachtet werden muss und dem Hexaoxybenzol durchaus analog ist.

Kocht man das oben beschriebene salzsaure Diamidotetraoxybenzol mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak und es scheidet sich eine schwarze krystallinische Substanz aus, welche Kalium und ausserdem stets noch Stickstoff enthält. Es konnte daraus bis jetzt noch kein einheitlicher Körper isolirt werden. Beim Kochen des Produktes mit Wasser entsteht eine gelbrothe Lösung, und wenn diese unter Zusatz von etwas Kalihydrat verdampft wird, entfärbt sie sich und scheidet schliesslich reichliche Mengen von krokonsaurem Kali aus.

Das Diamidotetraoxybenzol ist dem Hexaoxybenzol analog constituirt, es enthält nur statt zweier Hydroxyle zwei Amidogruppen, und man könnte den hier stattfindenden Vorgang so auffassen, dass diese Amidogruppen zunächst in der Form von Ammoniak austreten und das entstehende Hexaoxybenzol an der Luft sofort weiter oxydirt wird.

Mit dieser Beobachtung fällt nun wohl das letzte Bedenken gegen die Formel des Hexaoxybenzols weg.

¹⁾ Wir fanden im Mittel 23.21 C und 5.36 H, Lerch 23.22 C und 5.25 H.

Die von Lerch ausgeführte Darstellung dieses Körpers aus dem Kohlenoxydkalium lässt nun aber den Schluss ziehen, dass das letztere Produkt aromatische Verbindungen bereits fertig gebildet enthält. Da dasselbe nach Brodie¹⁾ die Zusammensetzung COK besitzt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass es in grösserer oder geringerer Menge den Körper C₆(OK)₆, das Hexaoxybenzolkalium enthält.

Die zuerst von Liebig studirte Einwirkung des Kohlenoxyds auf Kalium wäre somit eine direkte Synthese von Benzolverbindungen aus rein organischen Substanzen, wie sie einfacher bis jetzt nicht ausgeführt worden ist.

Di- und Trichinoylderivate.

Die interessanteste von allen hier beschriebenen Substanzen ist wohl unstreitig die Verbindung C₆H₁₆O₁₄, die Oxycarboxylsäure von Lerch.

Die Formel dieses Körpers lässt sic... die Bestandtheile des Kohlenoxyds und des Wassers zerlegen:



Der Körper entsteht aus dem Hexaoxybenzol durch Oxydation und wird durch Reduktion in dieses wieder zurückverwandelt, er steht somit zu diesem gewissermaassen in dem Verhältniss eines Chinons zu seinem Hydrochinon. Die Oxydation einer phenolartigen Substanz pflegt nun meistens unter Abspaltung, die Reduktion eines Chinonkörpers, unter Anlagerung von Wasserstoff vor sich zu gehen. Eine gleichzeitige Addition von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Oxydation, wie sie hier stattfindet, lässt kaum eine andere Erklärung zu, als dass diese Elemente hier nur in der Form von Krystallwasser hinzugetreten wären. Nimmt man an, dass dem Hexaoxybenzol, wie allen bisher bekannten hydrochinonartigen Körpern durch Oxydation Wasserstoff entzogen wird, so lässt sich diese Annahme nur dann mit obiger Formel vereinigen, wenn man den ganzen Wasserstoffgehalt des Körpers auf Wasser berechnet. Man gelangt alsdann consequenter Weise zu der Formel C₆O₆ + 8H₂O. Ein Körper C₆O₆ stände zum Hexaoxybenzol genau in demselben Verhältniss, wie das Chinon zum Hydrochinon, er könnte als Perchinon oder Benzolperoxyd bezeichnet werden. Bisher hat man nur Körper kennen gelernt, welche die Chinongruppe einmal enthalten, es sprechen aber keine Thatsachen dagegen, dass dieselbe zwei- oder dreimal in dem Benzolkern eintreten könnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 123, 20.

Wir versuchten nun zur weiteren Begründung dieser Anschauung eine allmähliche Reduktion des Körpers $C_6H_{16}O_{14}$ vorzunehmen. Kommt demselben wirklich die vermuthete Konstitution zu, so konnte daraus zunächst unter Wasserstoffaddition eine Verbindung $C_6(HO)_2O_4$ und aus dieser das beschriebene Tetraoxychinon, $C_6(HO)_4O_2$, entstehen.

Uebergiesst man den Körper $C_6H_{16}O_{14}$ mit wässriger schwefliger Säure und erwärmt auf $40-50^\circ$, so geht er ohne Gasentwicklung mit gelber Farbe in Lösung. Sättigt man die Flüssigkeit mit Soda-lösung, so fallen prächtig violettschimmernde Nadeln eines Natronsalzes aus. Der entstandene Körper löste sich ziemlich reichlich in Wasser mit orangegelber Farbe, wenig in Sodalösung, er war unlöslich in Alkohol. Zunächst wurde er mit wenig Wasser, alsdann mit verdünntem und schliesslich mit starkem Alkohol gewaschen. Er erwies sich als schwefelfrei. Beim Trocknen nehmen die ursprünglich violetten Krystalle selbst bei Abschluss der Luft einen grünen Metallglanz an, ohne dabei eine merkliche Gewichtsveränderung zu erleiden. Ueberhaupt wechselte die Farbe der Krystalle häufig je nach der Concentration der Lösungen, aus denen sie fielen, und dieselben wurden bald grün, bald violett erhalten.

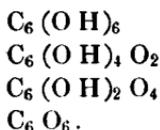
Die bei 100° getrocknete Substanz ergab die Zusammensetzung: $C_6Na_2O_6$.

| | Berechnet | Gefunden | | |
|----|-----------|----------|-------|------------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 33.64 | 33.20 | 33.18 | 33.71 pCt. |
| Na | 21.49 | 21.32 | 21.74 | — » |
| H | 0.0 | 0.30 | 0.06 | 0.21 » |

Die Analyse III rührte von einer besonders dargestellten Substanz her.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier das secundäre Natronsalz einer Verbindung $C_6(OH)_2O_4$ vorliegt. Dieselbe ist aus der Substanz $C_6H_{16}O_{14}$ durch Reduktion, also durch Wasserstoffanlagerung, entstanden. Da das Reduktionsprodukt aber nach obiger Formel zwei Paare von Chinonsauerstoffatomen enthält, so müssen wohl in der nicht reducirten Substanz deren drei enthalten sein. Diese Annahme erhält eine weitere Stütze durch die Thatsache, dass das Natronsalz $C_6Na_2O_6$ bei der Oxydation mit Salpetersäure wieder in den Körper $C_6H_{16}O_{14}$ übergeht. Letzterem kommt somit ohne Zweifel die Formel $C_6O_6 + 8H_2O$ zu. Es liegt demnach hier eine vollständige Reihe von völlig substituirten Benzolderivaten vor, welche

sich von einander durch den Mehrgehalt zweier Wasserstoffatome unterscheiden:



Hier bereitet nun die Nomenklatur der betreffenden Körperklassen einige Schwierigkeiten. Die Namen »Di- und Trichinon« sind nicht mehr zulässig, da man unter Dichinonen meistens die Chinone des Diphenyls und analoger Kohlenwasserstoffe zu verstehen pflegt.

Wir schlagen deshalb vor, die Chinongruppe analog dem Hydroxyl und Carboxyl als »Chinoyl« zu bezeichnen.

Der Körper $C_6(OH)_2O_4$ würde demnach »Dioxydichinoylbenzol«, der Körper C_6O_6 »Trioxytrichinoylbenzol« zu benennen sein. Der Einfachheit wegen wollen wir diese Namen in »Dioxydichinoyl« und »Trichinoyl« abkürzen.

Das Natriumsalz des Dioxydichinoyls entsteht übrigens auch in geringer Menge beim Auflösen des Trichinoyls in verdünnter Sodalösung. Es scheidet sich dabei in kleinen, grünlänzenden Krystallen ab, während in der Mutterlauge neben Krokonsäure und Oxalsäure eine braune, schmierige Substanz enthalten ist. Offenbar findet hier eine theilweise Reduktion eines Theiles der Substanz auf Kosten des übrigen vorhandenen Materials statt.

Die Lösung des Dioxydichinoylnatriums scheidet mit Chlorbaryum ein lebhaft zinnberrothes, in verdünnter Salzsäure unlösliches Baryumsalz ab. Das Silbersalz ist rothviolett, krystallinisch und ebenfalls unlöslich, färbt sich jedoch nach kurzer Zeit schwarz und scheint sich unter Abscheidung von metallischem Silber zu zersetzen.

Von dem Natriumsalz des Tetraoxychinons unterscheidet sich das Dioxydichinoylnatrium durch seine viel grössere Löslichkeit in Wasser, durch den stärkeren Metallglanz und die ansehnlichere Grösse der Krystalle. Durch überschüssige Kalilauge wird es wie dieses in krockonsaures Kali übergeführt. Das Baryumsalz besitzt eine viel lebhaftere rothe Farbe und gleicht im frisch gefällten Zustande fast einem Eosinlack. Dasselbe hält erhebliche Mengen von Chlorbaryum hartnäckig fest. Ein ziemlich lange ausgewaschenes Produkt ergab, wohl aus diesem Grunde, einen zu hohen Baryumgehalt (47.00 statt 44.9) und erwies sich als chlorhaltig.

In dem Tetraoxychinon und dem Dioxydichinoyl glauben wir die von Lerch unter dem Namen Dihydrocarboxylsäure und Carboxylsäure beschriebenen Körper wiederzuerkennen. Lerch ertheilt den beiden Säuren die Formeln $C_{10}H_8O_{10}$ und $C_{10}H_4O_{10}$. Er analysirte nur die erstere im freien Zustande. Seine Zahlen lassen sich jedoch fast ebenso gut mit unserer Formel $C_6H_4O_6$ vereinigen.

| | | |
|---|----------------------|----------------------|
| | Ber. für $C_6H_4O_6$ | Lerch fand im Mittel |
| C | 41.86 | 41.6 pCt. |
| H | 2.32 | 2.85 » |

Auf die obige Formel der Carboxylsäure schliesst Lerch nur aus der Zusammensetzung ihrer Salze, deren Analysen er jedoch nicht mittheilt. Die Säure geht nach seinen Beobachtungen, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, in die Rhodizonsäure, $C_5H_4O_6$, über. Auch für diese Formel sind nach unserer Ansicht die Lerch'schen Analysen nicht beweisend. Letztere, sowohl von Heller¹⁾, als von Lerch, am ausführlichsten aber von Will untersuchte Substanz, ist uns für den Augenblick noch ein ungelöstes Räthsel.

Als rhodizonsaures Kali bezeichnen sowohl Heller als Will²⁾ einen rothen Rückstand, welcher bei der Behandlung des rohen Kohlenoxydkaliums mit Weingeist von verschiedener Concentration verbleibt.

Nach der Angabe beider Forscher giebt dasselbe mit Wasser eine rothgelbe Lösung, welche mit löslichen Baryum-, Blei- und Silbersalzen lebhaft roth gefärbte Niederschläge erzeugt. Diese Eigenschaften stimmen sowohl mit denen unseres Tetraoxychinons, als auch mit denen des Dioxychinoyls überein.

Das rhodizonsaure Kali wird jedoch von den genannten Chemikern als lebhaft rothes Pulver beschrieben, während die von uns erhaltenen Salze grünschillernd und im trockenen Zustande fast schwarz waren. Allerdings können solche Unterschiede wohl durch den verschiedenen Grad der Reinheit bedingt werden.

Wir beabsichtigen in nächster Zeit die hier beschriebenen Verbindungen etwas eingehender zu studiren und dabei das Kohlenoxydkalium und die daraus entstehenden Körper in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Namentlich wäre es von Interesse, die Constitution der Krokonsäure und ihre Beziehungen zu den aromatischen Verbindungen näher aufzuklären.

Basel, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 24, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 187.