

Aether und Schwefelkohlenstoff. Besonders aus dem letzteren kann man den Nitrosokörper ganz rein auskrystallisiren lassen.

In Salzsäure löst sich dieser Körper sehr wenig. Wenn man ihn mit Zinn und Salzsäure behandelt, so geht die Reaction schon in der Kälte energisch vor sich, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und das Endproduct ist Amidodibenzylanilin, welches in jeder Beziehung mit demjenigen welches durch Reduction des Nitrodibenzylanilins erhalten wurde, übereinstimmt. Dadurch ist es bewiesen, dass das Nitrosodibenzylanilin auch der Parareihe angehört.

Ich setzte meine Versuche weiter fort und hoffe bald darüber weiteres berichten zu können.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium des Hrn. Prof. Lunge.

344. W. Bott und D. S. Macnair: Berichtigung.

Auf Wunsch des Hrn. Professor Dr. V. Meyer in Göttingen theilen wir mit, dass unsere Arbeit über Dampfdichtebestimmung (Diese Berichte XX, 916), welche irrthümlich aus seinem Laboratorium datirt ist, nicht in demselben ausgeführt wurde. Der Eine von uns (W. Bott) war zur Zeit der Einsendung der Abhandlung im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Meyer mit einer anderen, noch nicht publicirten Arbeit beschäftigt, was zu dem erwähnten Versehen Anlass gab.

Owens College, Manchester.

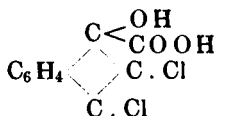
345. R. Nietzki: Ueber die Bildung der Krokonsäure aus Benzolderivaten.

(Eingegangen am 26. Mai.)

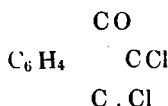
Im letzten Hefte dieser Berichte machten die HH. Th. Zincke und C. Fröhlich¹⁾ Mittheilung über eine interessante Umwandlung, welche das Dichlor- β -naphtochinon unter dem Einfluss von Alkalien erleidet.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1265.

Hierbei tritt zunächst die Bildung einer Oxy-carbonsäure von der Formel

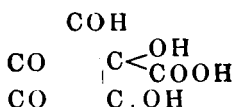


ein, welche bei der Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure in das Keton

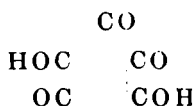


übergeht.

Hr. Zincke spricht schliesslich die Vermuthung aus, dass bei dem Uebergang der Rhodizonsäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ in Krokonsäure $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ als analoges Zwischenproduct eine Oxyssäure von der Constitution



auftrete, welche bei der Oxydation Kohlensäure und Wasserstoff abspaltet, und in die Krokonsäure



übergeht.

Diese einfache und mit obiger Reaction durchaus im Einklang stehende Erklärung des Processes veranlasste mich, eine schon früher gemachte Beobachtung etwas weiter zu verfolgen.

Versetzt man die wässrige Lösung eines rhodizonsauren Alkalisalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, so schlägt die intensiv rothgelbe Farbe der Ersteren in eine blassgelbe um. Eine Neutralisation mit Säure stellt die ursprüngliche Farbe des Rhodizonats nicht wieder her. Säuert man die Flüssigkeit mit Essigsäure an und fügt Chlorbaryum hinzu, so fällt weder der rothe für die Rhodizonsäure, noch der gelbe für die Krokonsäure charakteristische Niederschlag aus. Erst bei tagelangem Stehen an der Luft scheidet die baryumhaltige Lösung das gelbe Krokonsäuresalz ab.

Wurde die alkalische, oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung verdampft, so krystallisirte krokonsaures Kali.

Es lag hier augenscheinlich ein intermediäres Product zwischen Rhodizonsäure und Krokonsäure vor. In anderer Richtung unternommene Arbeiten haben mich an dem eingehenderen Studium dieser

Reaction gehindert, bis die interessante Beobachtung des Hrn. Zincke dazu die Anregung gegeben hat.

Auf folgende Weise ist es denn auch gelungen das entstandene Zwischenproduct zu isoliren:

Rhodizonsaures Natrium wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Bildung einer hellgelben Lösung erwärmt, das Alkali mit Essigsäure übersättigt und Chlorbaryum hinzugefügt. Neutralisirt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so scheidet sich ein flockiges, orangegelbes Baryumsalz ab, welches zum Unterschied vom Baryumkrokonat in verdünnter Essig- oder Salzsäure leicht löslich ist. Ammoniak fällt es aus dieser Lösung wieder, doch war zur völligen Abscheidung ein jedesmaliger Zusatz von Chlorbaryum nöthig.

Dieses Verhalten, sowie das Aussehen der Verbindung erinnerte sehr an das Baryumsalz der zuerst von Lerch dargestellten Hydrokrokonsäure.

Es wurde letzterer Körper durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Krokonsäure erhalten und zuletzt von mir gemeinschaftlich mit Th. Benckiser untersucht.¹⁾

Zum Unterschied von der farblosen Hydrokrokonsäure, dem wenig beständigen Hydrochinon der Krokonsäure, haben wir denselben als Krokonsäurehydrür bezeichnet.

Nach den von Hrn. Benckiser und mir ausgeführten Analysen des Baryumsalzes war der Wasserstoffgehalt dieser Säure für die Formel $C_5H_4O_5$ stets zu niedrig, und wir schlossen daher auf das Vorhandensein einer pinakonartigen Verbindung von der Formel $C_{10}H_6O_{10}$. Die Analyse des Baryumsalzes ergab Zahlen, welche den für die Formel $C_{10}Ba_2H_2O_{10} + 4H_2O$ verlangten am nächsten kamen, während der Wasserstoffgehalt für die Formel $C_5BaH_2O_5 + 2H_2O$ um 0.2 bis 0.25 pCt. zu niedrig gefunden wurde.

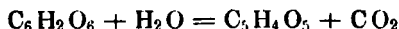
Die Analyse des auf obigem Wege aus der Rhodizonsäure erhaltenen Baryumsalzes hat Resultate ergeben, welche im Verein mit den ganz gleichen Eigenschaften zweifellos zeigten, dass hier dieselbe Verbindung vorlag, nur wurde der Wasserstoff diesmal etwas höher, der Formel $C_5BaH_2O_5 + 2H_2O$ näher kommend gefunden.²⁾

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{10}Ba_2H_{10}O_{14}$	für $C_5BaH_2O_5$	I.	II.
C	19.10	19.04	19.04	— pCt.
H	1.59	1.90	2.01	— »
Ba	43.63	43.49	—	43.79 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 298.

²⁾ Die Verbrennungen wurden in allen Fällen im Schiffchen mit Sauerstoff ausgeführt.

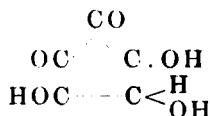
Die Bildung einer Säure $C_{10}H_4O_{10}$, welcher das Baryumsalz der ersten Formel entspräche, wäre aus der Rhodizonsäure nur bei Mithülfe des Luftsauerstoffs denkbar, während ein Körper $C_5H_4O_5$ nach der einfachen Gleichung:



entstehen könnte.

Der Versuch zeigte jedoch, dass die Bildung des erwähnten Baryumsalzes ebenso reichlich vor sich geht, wenn man obige Operation in einer Wasserstoffatmosphäre vornimmt, und so den Luftsauerstoff möglichst auszuschliessen sucht. Diese Thatsache spricht dafür, dass das Krokonsäurehydrür der Formel $C_5H_4O_5$ entsprechend zusammengesetzt ist, und dass der früher zu niedrig gefundene Wasserstoffgehalt in einer theilweisen Oxydation des analysirten Baryumsalzes seine Ursache hatte.

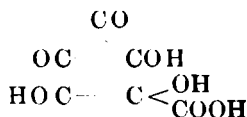
Da das Krokonsäurehydrür die Eigenschaften eines Chinons besitzt, so habe ich schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass sich die Hydrürung auf die in der Krokonsäure vorhandene einzeln stehende Ketongruppe erstreckt, während die Chinongruppe intact bleibt. Mit der Bestätigung der wasserstoffreicheren Formel wird es wahrscheinlich, dass hier eine dem Anthranol und Benzhydrol analoge Verbindung von der Constitution:



vorliegt.

Wenn es nun auch nicht gelungen ist, aus der Rhodizonsäure, wie aus dem Dichlornaphtochinon, eine Oxycarbonsäure zu erhalten, so glaube ich doch in der mitgetheilten Thatsache eine Bestätigung der Ansicht des Hrn. Zincke sehen zu müssen.

Die Bildung eines Körpers von der obigen Constitution ist wohl am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass hier als labiles Zwischenproduct eine Oxsäure:



entsteht, welche nach Analogie der Chinoncarbonsäuren sofort in Krokonsäurehydrür und Kohlensäure zerfällt.

Basel. Universitäts-Laboratorium.