

dünnter Natronlauge gekocht und nach dem Ansäuern mit Dampf abgeblasen. Das fast farblose Öl (1 g) verband sich mit der theoretisch erforderlichen Menge Phenylcyanat bei zehnstündigem Erhitzen auf 140–150°<sup>1)</sup> zu einem Phenylurethan, das genau wie ein synthetisch hergestelltes Präparat (S. 808) und wie die Mischung beider konstant bei 136.5–137.5° schmolz.

Das Harz k<sub>2</sub> (s. Fraktion IV der Dampfdestillation, S. 810) ergab beim Auskochen mit ganz verdünnter, schweflicher Säure ein trübes Filtrat, aus dem sich nach einigem Stehen äußerst wenig weiße Nadeln (Schmelzpunkt unscharf 110–120°) absetzten. Ihre Reaktionen gegen Eisenchlorid und Natronlauge erinnern sehr an *p*-Xylohydrochinon. Vielleicht liegt unreines



Monobrom-xylohydrochinon,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ , vor (?).

Resultat. 3 g 2.4-Dimethylchinol ergaben unter der Einwirkung von in Eisessig gelöstem Bromwasserstoffgas 4.1 g folgender Stoffe:

Bromxylol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})(\text{Br})$  (1.4 g roh; 0.8 g rein, Schmp. 76–76.5°),

Bromxylol,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{Br}$  (1.5 g roh; je 1 g gereinigtes Öl),

Monobrom-*p*-xylohydrochinon (?) (0.5 g; ganz unrein),  
wahrscheinlich *p*-Xylochinon,  
etwas Harz.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

## 97. Hans Meyer und Karl Steiner: Über ein neues Kohlenoxyd C<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

(Eingegangen am 19. Februar 1913.)

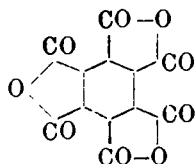
Wenn tertiäre Polycarbonsäuren von geeigneter Struktur vollständig anhydriert werden, können sie in binäre Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen übergehen.

So dürfte die Furan-tetracarbonsäure in ein Kohlenoxyd C<sub>8</sub>O<sub>7</sub> und sollten die Pyron-tetracarbonsäuren in isomere Verbindungen C<sub>9</sub>O<sub>8</sub> übergehen.

Es ist uns gelungen, Methoden auszuarbeiten, welche derartige Anhydrierungen ermöglichen. Wir berichten im Folgenden zunächst

<sup>1)</sup> Vergl. die Note auf S. 808.

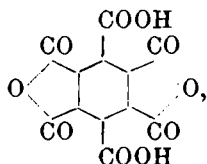
über das aus Mellitsäure erhaltliche Kohlenoxyd  $C_{12}O_8$ , welches die Konstitution



besitzen muß und stöchiometrisch dadurch bemerkenswert ist, daß es genau 50 % Kohlenstoff und 50 % Sauerstoff enthält.

Wenn man die Mellitsäure nach den üblichen Methoden zu anhydrieren versucht, so erweist sie sich entweder als vollkommen widerstandsfähig, oder sie geht, bei energischer Reaktion, unter Verlust von zwei Carboxylen in das Anhydrid der Pyromellitsäure über.

Als Zwischenprodukt erscheint eine Anhydro-dicarbonsäure,



welche in reiner Form gefaßt werden kann, wenn man die Hexacarbonsäure sehr lange Zeit mit Thionylchlorid kocht oder einige Stunden lang mit diesem Reagens unter Druck auf  $160^\circ$  erhitzt.

Diese Dicarbonsäure, deren weitere Anhydrierung uns nicht gelungen ist, bildet ein farbloses, schweres Krystallpulver, das sich nicht unverändert umkrystallisieren ließ und daher nach dem Waschen mit Thionylchlorid direkt zur Analyse gelangte.

$C_{12}H_2O_{10}$ . Ber. C 47.1, H 0.7.

Gef. » 47.5, » 0.8.

In heißem Wasser löst sich die Substanz und geht unter Aufnahme der berechneten Menge  $H_2O$  in Mellitsäure über.

0.2780 g Subst. addierten 0.0328 g Wasser. Ber. 0.0327 g.

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration.

Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 312.6.

Die Substanz zersetzt sich bei starkem Erhitzen in Pyromellitsäureanhydrid und kohlige Produkte.

Die Darstellung des gesuchten Kohlenoxyds  $C_{12}O_8$  gelang uns endlich doch nach verschiedenen Methoden, z. B. durch 6-stündiges Erhitzen der Mellitsäure mit viel Benzoylchlorid am Rückflußkühler. Dabei geht ein Teil in Lösung, der Rest wandelt sich, anscheinend ohne gelöst zu werden, in das Anhydrid um, von dem noch reichliche

Mengen beim Erkalten der schwach gelblichen Flüssigkeit in Form glänzender, farbloser Kryställchen ausfallen.

Die neue Verbindung läßt sich aus viel siedendem Benzoylchlorid umkrystallisieren; sie wird auch von anderen hochsiedenden Lösungsmitteln, aber meist nicht ganz unverändert, aufgenommen und liefert dann charakteristische Farbenreaktionen, so mit Naphthalin, Reten, Phenanthren und Fluoren rosenrote bis blaurote, mit Nitrobenzol blaugrüne Lösungen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich; beim Erwärmen nimmt sie die nach der Gleichung  $C_{12}O_9 + 3H_2O = C_{12}H_6O_{12}$  berechnete Menge Wasser auf und geht in Mellitsäure über, die so in ausgezeichneter Reinheit erhalten wird.

0.3141 g Sbst. addierten 0.0564 g Wasser. Ber. 0.0589 g.

Das Kohlenoxyd  $C_{12}O_9$  läßt sich bei  $160^\circ$  unverändert trocknen. Es ist nicht hygroskopisch und sehr beständig. Auf Temperaturen über  $320^\circ$  erhitzt färbt es sich dunkel und versprüht bei weiterem Erhitzen auf dem Spatel unter Erglügen und verbrennt schließlich mit rußender, dunkelroter Flamme. Im Vakuum ist es sublimierbar.

$C_{12}O_9$ . Ber. C 50.0, H 0.0.

Gef. » 50.0, » 0.28.

Molekulargewicht durch Titration.

Mol.-Gew. Ber. 288. Gef. 293, 293.

Weitere Angaben über diese interessante Substanz wird unsere bereits einmal angekündigte <sup>1)</sup> ausführliche Mitteilung über die Derivate der Mellitsäure bringen.

Prag, Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

## 98. Fritz Welgert: Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung.

(Eingegangen am 25. Februar 1913.)

Die Aktivierung des gasförmigen Sauerstoffs durch Belichtung kann auf dreierlei Weise geschehen:

1. Der Sauerstoff selbst ist lichtempfindlich. Nur in diesem Fall kann man von einer eigentlichen »Aktivierung« sprechen.
2. Der oxydable Stoff ist lichtempfindlich.
3. Ein zugesetzter, an der eigentlichen chemischen Reaktion unbeteiligter Stoff macht den Vorgang lichtempfindlich. In diesem Fall spricht man von einer Sensibilisierung.

<sup>1)</sup> B. 45, 3676 [1912].