

Beim Liegen, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, bei kurzem Aufkochen der alkoholischen Suspension verwandelt sich die Verbindung unter Schwefelkohlenstoff-Abgabe in *N,N'*-Tetramethyl-phthalamid,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , das im Vakuum sich auch unzersetzt verflüchtigt, schnell zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und bei  $121-122^\circ$  schmilzt.

0.1612 g Sbst.: 18.0 ccm N ( $17^\circ$ , 743 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 12.73. Gef. N 12.80.

Es kann natürlich auch direkt aus Dimethylamin, Natronlauge und Phthalylchlorid dargestellt werden.

Das gelbe ätherische Filtrat vom salzsauren Dimethylamin und Dithio-urethan verblaßte beim Eindunsten und hinterließ 1.5 g, d. h. etwa 70% der Theorie fast reinen Amids.

Wiederholt man denselben Versuch mit dem *unsymm.* Chlorid, so tritt nur eine ganz schwache Gelbfärbung auf. Der äther-unlösliche Teil erweist sich als reines Dimethylamin-Chlorhydrat, beim Verdunsten des Äthers bleibt in theoretischer Menge Tetramethyl-phthalamid zurück.

#### 154. B. Homolka: Über Krokonsäure und Leukonsäure.

(Eingegangen am 27. März 1922.)

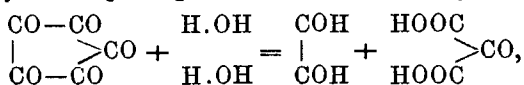
Während die Konstitution der sechsgliedrigen Verbindungen aus der Reihe der sogenannten »Kohlenoxyd-Kaliumverbindungen« (Hexaoxy-benzol, Tetraoxy-chinon, Dioxy-dichinoyl und Trichinoyl) durch die Arbeiten von Nietzki<sup>1)</sup> und seinen Schülern als restlos aufgeklärt zu betrachten ist, trifft dies bei dem Endgliede der Reihe, der Krokonsäure, sowie bei der ihr nahestehenden Leukonsäure nicht zu. Zwar machen es die Ergebnisse der Nietzkischen<sup>2)</sup> Untersuchungen sehr wahrscheinlich, daß diesen beiden Säuren ein fünfgliedriges Kohlenstoff-Ringsystem zugrunde liegt, ein schlüssiger Beweis dafür liegt jedoch bisher nicht vor, nachdem es weder gelungen ist, eine von den beiden Säuren zu wohl definierten Spaltungsprodukten abzubauen, noch aus solchen aufzubauen. Der glatte, oxydative Abbau der Krokonsäure zu Kohlensäure gestattet natürlich keinen theoretischen Rückschluß.

Ein willkommenes Mittel zur Beantwortung der Frage über die Konstitution der Krokon- und Leukonsäure bietet nun das Verhalten der letzteren gegenüber kohlen-sauren Alkalien. Nietzki konnte die Angabe von Will<sup>3)</sup>, daß beim Vermischen einer Leukonsäure-Lösung mit Sodalösung unter vorübergehender Purpurrot-Färbung ein weißer Niederschlag entstehe, bestätigen, hat aber den Verlauf dieser auf-

<sup>1)</sup> B. 18, 507, 1837 [1885]. <sup>2)</sup> B. 19, 302 [1886]. <sup>3)</sup> A. 118, 185 [1861].

fallenden Reaktion und die Natur des Niederschlages nicht aufgeklärt. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß der Niederschlag das schwer lösliche Natriumsalz der Mesoxalsäure darstellt, während in dem Filtrat desselben Glyoxal nachgewiesen werden konnte.

Die Leukonsäure erleidet daher unter der Einwirkung von Soda eine hydrolytische Spaltung im Sinne der Gleichung:



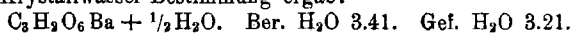
wodurch die von Nietzki aufgestellte Formel derselben als ein Pentaketo-pentamethylen (wasserhaltig) als erwiesen zu betrachten ist. Bei der um 2 Wasserstoffatome reicheren Krokonsäure bleibt die relative Stellung der beiden Hydroxylgruppen nach wie vor unentschieden.

### Beschreibung der Versuche.

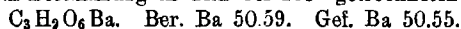
10 g Natrium-Krokonat wurden in gesättigter, wäßriger Lösung mit der erforderlichen Menge Salpetersäure zu Leukonsäure oxidiert und die nunmehr farblose Lösung in eine kalte, gesättigte Lösung von 25 g Natriumcarbonat eingetragen, wobei unter den von Nietzki und Will (l. c.) angegebenen Erscheinungen ein voluminöser, weißer Niederschlag entstand, der alsbald krystallinisch wurde.

Der Niederschlag wurde auf ein Saugfilter gebracht, mit Kochsalz-Lösung gewaschen, in warmem Wasser gelöst und, nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure, mit Chlorbarium-Lösung gefällt. Das unlösliche Bariumsalz wurde mit viel Wasser gewaschen und bei 40° getrocknet.

Eine Krystallwasser-Bestimmung ergab:



Eine Barium-Bestimmung in dem bei 105° getrockneten Salz ergab:



Es lag demnach das Bariumsalz der Mesoxalsäure vor.

Ein Nachweis des Glyoxals im Filtrat mittels Phenyl-hydrazins war hier untunlich, da Verwechslung mit Formaldehyd zu befürchten war<sup>1)</sup>. Es wurde daher das Filtrat mit 30 g Natriumsulfit versetzt und erwärmt, wobei es sich rasch orangegelb färbte und violette, krystallinische Flocken von rhodizonsaurem Natrium abschied. Diese wurden auf ein Filter gebracht, mit Kochsalz-Lösung gewaschen, in verd. Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbarium versetzt. Es schied sich das zinnoberrote Bariumsalz der Rhodizonsäure aus. Das Filtrat enthielt demnach Glyoxal<sup>2)</sup>.

Höchst a/M., Farbwerke, März 1922.

<sup>1)</sup> B. 30, 2460 [1897].

<sup>2)</sup> B. 54, 1393 [1921].