

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 cm³ 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 cm³ warmen Benzols durchgeschüttelt und die gesamte Benzollösung, um sie möglichst zu trocknen, mit Kaliumcarbonat 3 Stunden hindurch im Dunklen stehen gelassen. Die vom Kaliumcarbonat abgeglichene 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 cm³ 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.