

### 500. Karl Loewy: Ueber neue Benzolderivate aus Succinyl- bernsteinäther.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Bereits in einer früheren Notiz<sup>1)</sup> haben Herr Prof. Hantzsch und ich über ein Oxydationsproduct des sogenannten Chinonhydrodicarbonsäureäthers berichtet, welcher inzwischen durch v. Baeyer<sup>2)</sup> als Dioxyterephthalsäureäther erkannt worden ist. Wir erhielten diese Substanz durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Dioxyterephthalsäureäther und haben nachgewiesen, dass sie als Dioxychinondicarbonsäureäther oder Dioxychinonterephthalsäureäther,  $C_6O_2(OH)_2(COO C_2H_5)_2$ , aufzufassen ist.

In dieser zweiten Mittheilung sei noch über mehrere zum Theil nicht uninteressante Derivate dieses Körpers berichtet.

Bei erneutem Suchen nach einer ausgiebigen und weniger umständlichen Darstellungsmethode des Dioxychinonterephthalsäureäthers aus Dioxyterephthalsäureäther hat es sich gezeigt, dass man am besten in alkoholischer Lösung, im übrigen aber ganz auf die früher beschriebene Weise arbeitet. Wird Dioxyterephthalsäureäther mit der dreissigfachen Menge absoluten Alkohols versetzt und salpetrige Säure so lange eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, so scheidet sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure Dioxychinonterephthalsäureäther in Form von langen Nadeln aus, die sich zu schönen Drusen vereinigen. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute 32—35 pCt., doch empfiehlt es sich, nicht mehr als etwa 25 g in Verwendung zu bringen.

Die Salze des Aethers von der Formel  $C_6O_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$  wurden schon in der ersten Mittheilung beschrieben; jedoch gelang es trotz vielfacher Versuche nicht, die freie Dioxychinonterephthalsäure zu erhalten. Der Aether ist im kalten Wasser unverändert löslich; beim Kochen findet unter Abscheidung von Humussubstanzen lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Auch überschüssige Alkalien wirken in der Kälte nur salzbildend und nicht verseifend; — in der Wärme aber und zwar besonders leicht mit Natronlauge, entsteht nun allerdings ein unten zu beschreibendes Salz, das der Dioxychinonterephthalsäure angehört, aber auch aus diesem ist die Säure nicht zu isoliren. Mineralsäuren greifen nämlich das Salz in der Kälte nicht an, beim Kochen dagegen zersetzen sie es unter Kohlensäureabspaltung. Es erübrigte also nur noch der Versuch, aus der freien Dioxyterephthalsäure durch Oxydation die Dioxychinonterephthalsäure zu ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 26.

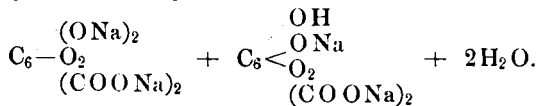
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 428.

winnen; indess resultirte auch hier nicht die zu erwartende Säure, sondern es entstand merkwürdigerweise

Nitranilsäure,  $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$ .

Nach Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Dioxyterephthalsäure bis zur Lösung derselben, freiwilliger Verdunstung bis zur Syrupdicke und nachherigem vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel ein gelbes, stickstoffhaltiges, mikrokrystallinisches Pulver aus, das seinen Eigenschaften nach, sowie in Folge einer krystallographischen Bestimmung seines schwer löslichen Kalisalzes mit der zuerst von R. Nietzki<sup>1)</sup> beschriebenen Nitranilsäure identificirt wurde. Auch Herrmann<sup>2)</sup> gelangte schon zur Nitranilsäure, indem er ebenfalls die Dioxyterephthalsäure (seine Chinonhydrodicarbonsäure) mit concentrirter rother, rauchender Salpetersäure oxydirte. Es war also wahrscheinlich in beiden Fällen die zuerst gebildete Dioxychinonterephthalsäure,  $C_6O_2(OH)_2(COOH)_2$ , unter Kohlensäureentwicklung zersetzt worden und dann in Nitranilsäure,  $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$ , übergegangen.

Schlügen somit alle Versuche zur Gewinnung der Dioxychinonterephthalsäure fehl, so existirt doch ein Salz derselben. Wird der Dioxychinonterephthalsäureäthler in schwach alkalischer Lösung gekocht und dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, so fällt stets ein in Wasser schwer lösliches amorphes Pulver, welches in Folge einer ganzen Reihe von Analysen, die zum Theil von Proben verschiedener Darstellung stammten, aufzufassen ist als ein allerdings etwas eigenthümlich zusammengesetztes abnormes, basisches Natriumsalz der Dioxychinonterephthalsäure:



Das Salz giebt bei 125° sein Krystallwasser ab.

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden		
		I.	II.	III.
H <sub>2</sub> O	5.57	5.07	5.43	5.66 pCt.
Berechnet für				
	$C_6 \begin{array}{l} OH \\ \diagdown ONa \\ \diagup O_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$C_6 \begin{array}{l} (ONa)_2 \\ -O_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$C_6 \begin{array}{l} OH \\ \diagdown ONa \\ \diagup O_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$+ C_6 \begin{array}{l} (ONa)_2 \\ -O_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$
Na	23.48	29.11	26.29 pCt.	
C	32.65	30.38	31.51 »	
H	0.34	—	0.17 »	

<sup>1)</sup> Diese Berichte X. 2147.

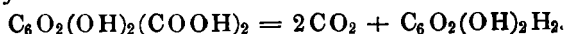
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 306 ff.

	Gefunden						
Na	25.26	25.68	26.29	26.38	27.71	27.53	26.76 pCt.
C	—	—	—	—	—	31.65	31.64 >
H	—	—	—	—	—	1.23	1.51 >

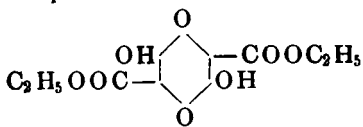
Stimmen die verschiedenen Analysen auch nichts weniger als scharf, so bestätigen sie doch wenigstens die Ansicht, dass das Salz wesentlich ein Gemisch des einfach- und zweifachbasischen Salzes zu gleichen Molekülen ist. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich und giebt mit den meisten Metallsalzen orangegelbe bis braune, ganz unlösliche, gelatinöse Niederschläge. Die Analysen einiger derselben liessen aber nicht auf constante Zusammensetzung schliessen. Auch der Versuch, ein normales Natriumsalz der Säure aus dem neutralen Salz des Aethers durch Kochen desselben mit Wasser darzustellen, misslang. Zwar tritt jedenfalls hierbei die Verseifung ein; denn die Farbe des Salzes schlägt von Hellgelb in Orange um, indess scheidet sich auch hier nur das oben erwähnte basische Natriumsalz ab. Das Kalisalz verhält sich ganz ähnlich, ist aber im Wasser leichter löslich, daher zur Analyse nicht geeignet. Dasselbe gilt vom Ammonsalz.

### Dioxychinon, $C_6O_2(OH)_2H_2$ .

Wenn alle Versuche zur Darstellung der freien Säure fehlschlagen, so lag der Grund darin, dass dieselbe äusserst leicht in Kohlensäure und Dioxychinon zerfällt.

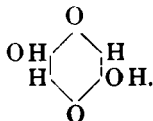


Nachdem nun dem Dioxychinonterephtalsäureäther seiner Entstehung entsprechend, die Constitution



zukommen muss, so folgt daraus, dass das aus diesem resultirende Dioxychinon auch die Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält,

demnach folgende Constitution besitzt:



Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermaassen: das basische Natriumsalz der Dioxychinonterephtalsäure wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen und gekocht, wodurch es unter Kohlensäureabspaltung mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Erkalten scheiden sich nach kurzer Zeit schwarzbraune Kry-

stalle von Dioxychinon ab, welche sogleich abfiltrirt werden. Die Mutterlauge zersetzt sich alsbald unter Abscheidung von humusartigen Flöckchen und Häutchen.

Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_6H_4O_4$ .

	Ber. für $C_6H_4O_4$	Gefunden
C	51.43	51.05 pCt.
H	2.85	3.27 »

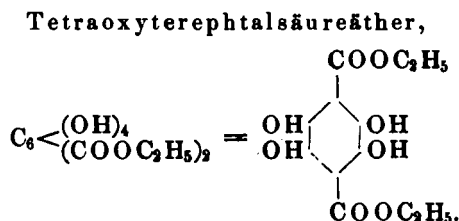
Paradioxychinon bildet sehr kleine schwarzbraune Krystalle, die stets zu mehr oder minder grossen warzenförmigen Gruppen vereint sind. Es ist in Wasser und Aether äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol mit tief rother, in Natron und Ammoniak mit hellgelber Farbe. Es schmilzt beim Erhitzen bis  $180^\circ$  noch nicht, bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung in Form ganz kleiner, gelber Blättchen. In alkalischer Lösung zersetzt es sich langsam unter Ausscheidung von humusartigen Substanzen. Seine neutrale Lösung giebt mit alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze, mit den Schwermetallen gelatinöse, meist orange gefärbte Fällungen, und nur mit Zinnchlorür ein weisses, im Ueberschuss des letzteren lösliches Zinnsalz. Die orangefarbenen Quecksilberoxydul- und Silbersalze werden schon beim gelinden Erwärmen schwarz.

Um auf ein bekanntes Chinoderivat zu stossen, wurde versucht, ob dieses Dioxychinon durch Chlorirung vielleicht in ein Dichlordioxychinon überzuführen wäre, welches mit der bekannten Chloranilsäure hätte verglichen werden können. Uebergiesst man Dioxychinon mit Wasser, so dass ein Theil gelöst wird, der grössere Theil suspendirt bleibt und leitet Chlor ein, so erkennt man allerdings durch die Entfärbung der wässrigen Lösung, dass eine Reaction stattgefunden hat. Nach Extraction der Lösung mit Aether und Abdunsten desselben gelangt man indess zu einem gelben, stechend riechenden Oel, nicht aber zu einem jedenfalls krystallisirten Dichlordioxychinon. Von der weiteren Untersuchung dieses Zersetzungsproductes musste wegen der geringen Ausbeute an Dioxychinon Abstand genommen werden.

#### Einwirkung von schwefeliger Säure auf Dioxychinon-terephthalsäureäther.

Wird in eine schwach alkalische Lösung von Dioxychinonterephthalsäureäther schwefelige Säure eingeleitet, so färbt sich allmählich die ursprünglich dunkelrothe Lösung hellgelb, indem zugleich die Ausscheidung brauner Kryställchen beginnt. Nachdem man das Einleiten von schwefeliger Säure unterbrochen hat, scheiden sich feine gelbe Nadeln ab; auch der braune Zwischenkörper, der vielleicht ein Chinhydronproduct darstellt, wird langsam in ebensolche

gelbe Nadeln verwandelt. Abfiltrirt, ausgewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in Form schöner goldglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 178° ab. Die Analyse erwies denselben als



	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	I.	II.	III.
C	50.36	50.44	50.54	50.41 pCt.
H	4.89	5.47	5.18	5.17 „

Im Wasser, Alkohol und Aether ist derselbe selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich, am leichtesten löst er sich in heissem Chloroform. Auch dieser Ester bildet Salze, indess sind dieselben im Gegensatz zu denen des Dioxychinonterephthalsäureäthers sehr unbeständig. Er ist in kalten Alkalien und Ammoniak löslich und kann aus dieser Lösung durch sofortiges Ansäuern fast vollständig unverändert gefällt werden, wie der bei ca. 174° liegende Schmelzpunkt derartiger Producte beweist. Neutralisirt man die alkalische Lösung rasch mit Essigsäure, so erhält man mit Metallsalzen leicht veränderliche Niederschläge, welche jedenfalls als Salze des Esters anzusehen sind. Charakteristisch ist das im ersten Augenblick weisse, aber rasch sich schwärzende Silbersalz, sowie das in Form perlmutterglänzender Nadelchen ausfallende Quecksilberoxydulsalz, das ebenfalls bald unter Bräunung zersetzt wird. Beim Uebergiessen des Aethers mit Natriumäthylat wird derselbe, wie man mit blossem Auge erkennen kann, in ein Gemenge eines grünen und gelben Salzes verwandelt; ersteres leitet sich jedenfalls vom Ester, letzteres von der Säure ab; denn beim Erwärmen geht auch der grün gefärbte Niederschlag in das gelbe Salz über. Auch die Lösung des Aethers in alkalischen Flüssigkeiten, welche wie oben erwähnt, anfänglich noch Salze des Esters enthält, wird schon in der Kälte ziemlich rasch, augenblicklich aber beim Kochen zersetzt. Hierbei entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natron ein ähnliches basisches Salz der Tetraoxyterephthalsäure, wie aus der Dioxychinonterephthalsäure, doch konnte wenigstens ausserdem noch das neutrale Salz der Säure erhalten werden.

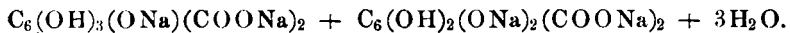
Neutrales Natriumsalz,  $C_6(OH)_4(COONa)_2$ .

Wird reiner Tetraoxyterephthalsäureäther so lange in kalte verdünnte Natronlauge eingetragen, als er sich darin noch löst, so scheidet die Flüssigkeit allmählich ein gelbes, gut krystallisiertes Salz ab, dessen Menge erst nach mehrstündigem Stehen nicht mehr zunimmt. Dasselbe ist in Folge seines Natriumgehaltes das neutrale Natriumsalz der Säure und nachweislich wasserfrei.

Ber. für $C_8H_4O_8Na_2$	Gefunden
Na 16.78	16.61 pCt.

Das Salz krystallisirt in Prismen und ist, obgleich es sich auch unter dem Mikroskope als vollständig einheitlich erweist, doch im Wasser nur unter Zurücklassung eines orange-gelb gefärbten Pulvers partiell mit tieferer Farbe löslich. — Der Rückstand ist das anschliessend zu besprechende basische Natriumsalz der Säure; die Lösung enthält daher jedenfalls im ersten Augenblick ein saures Salz, giebt jedoch mit Metallsalzen dieselben Fällungen, welche später beim Tetraoxybenzol beobachtet wurden, so dass man hiernach annehmen muss, dass dieses saure Salz der Säure sogleich weiter in Kohlensäure und in ein Salz des Tetraoxybenzols zerfallen ist. Es scheiterten wegen dieses Verhaltens die Versuche, aus diesem Natriumsalz andere neutrale Salze der Säure durch Doppelzersetzen zu erhalten. Dagegen bildet sich mit derselben Leichtigkeit wie aus dem Dioxychinonterephthalsäureäther ein ähnlich zusammengesetztes

Abnormes, basisches Natriumsalz,



Wird Tetraoxyterephthalsäureäther in verdünnter Natronlauge gelöst und langsam mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheiden sich nach einigem Stehen zwei verschiedene Salze aus; das eine gelb gefärbt und etwas leichter im Wasser löslich, das andere von dunklerer Farbe und schwerer löslich. Beim Kochen wandelt sich auch das erstere — wohl das oben beschriebene neutrale Salz — vollständig in das letztere Salz um, welches in Folge seiner Analyse, analog dem abnormen Salz der Dioxychinonterephthalsäure, ein Gemenge von einfach- und zweifachbasischem Salz darstellt.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
H <sub>2</sub> O 8.09	8.33 pCt.

Berechnet für			
$C_6 \begin{array}{l} ONa \\ (OH)_3 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$C_6 \begin{array}{l} (ONa)_2 \\ (OH)_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$C_6 \begin{array}{l} ONa \\ (OH)_3 \\ (COONa)_2 \end{array}$	$+ C_6 \begin{array}{l} (ONa)_2 \\ (OH)_2 \\ (COONa)_2 \end{array}$
Na 23.34	28.93	26.12 pCt.	

Gefunden	
Na	27.23 pCt.

Auch die Mutterlaugen von der Darstellung des neutralen Natriumsalzes enthalten noch ziemlich viel Tetraoxyterephthalsäure; denn auch diese geben beim Kochen mit überschüssigem Natron noch einen reichlichen Niederschlag dieses basischen Salzes, welches auch in seinen Eigenschaften dem betreffenden Salze der Chinondicarbonsäure vollständig gleicht. Weder aus dem Aether, noch aus einem der beschriebenen Salze konnte die freie Tetraoxyterephthalsäure gewonnen werden. Obgleich dieser Ester im Gegensatze zu dem der Chinondicarbonsäure ausserordentlich leicht verseift wird, so ist die freie Säure doch ebenso unbeständig wie jene. Gleichviel ob man die alkalische Lösung des Esters nach stattgefundenen Verseifung ansäuert, oder das neutrale Natriumsalz in verdünnter kalter Salzsäure löst, oder das basische Salz mit kochender Säure behandelt — in der Kälte bleibt letzteres wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit intact — so entwickelt sich doch in allen Fällen Kohlensäure und man erhält statt Tetraoxyterephthalsäure im Sinne der Gleichung  $C_8H_6O_8 = 2CO_2 + C_6H_4O_4$

#### Tetraoxybenzol, $C_6(OH)_4H_2$ .

Am besten gewinnt man dasselbe aus dem Tetraoxyterephthalsäureäther, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge auflöst, die Lösung längere Zeit stehen lässt, eventuell ausgeschiedenes neutrales Salz abfiltrirt und in das Filtrat vorsichtig unter Kühlung mässig concentrirte Schwefelsäure einträgt. Man erhält es so in Gestalt gelber Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt  $148^\circ$ .

Berechnet für $C_6H_6O_4$	Gefunden
C 50.70	50.44 pCt.
H 4.23	4.65 »

Tetraoxybenzol löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol mit hellgelber Farbe; von Aether wird es schwieriger aufgenommen. In reinem Zustand ist es an sich und auch in Lösung durchaus luftbeständig, in saurer Lösung oder mit Eisenchlorid stehen gelassen, oxydirt es sich aber unter theilweiser Zersetzung, indem neben Dioxychinon humusartige Substanzen abgeschieden werden. Man erhält letzteres daher theilweise auch bei Zersetzung des basischen Natriumsalzes der Tetraoxyterephthalsäure mit kochender Schwefelsäure. Nachdem das Salz mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen ist, bilden sich allmählich bei Stehen an der Luft humusartige Substanzen in Gestalt dünner Häutchen an der Oberfläche, während die charakteristischen, warzenförmigen Krystallgruppen des Dioxychinons am Boden des Gefässes bemerkbar sind. Extrahirt man aber diese dunkelrothe Lösung sofort bis zur schwachen Gelbfärbung mit Aether, so erhält man nach Abdunsten des Aethers einen Rückstand, in dem

sich deutlich auch die gelben Nadeln des Tetraoxybenzols neben den fast schwarzen kugelförmigen Aggregaten des Dioxychinons unterscheiden lassen.

Die wässrige Lösung des Tetraoxybenzols reagirt sauer; mit Ammoniak neutralisirt, erzeugt sie mit Natrium-, Baryum-, Calcium-, Silber- und Zinksalzen orangefarbige, mit Quecksilberoxydulsalzen rothe, gelatinöse Niederschläge.

Besonders charakteristisch ist die intensiv rothe Fällung mit Zinnsalzen, die aber bald wieder verschwindet. Zur Untersuchung am besten geeignet erscheint das krystallinische Magnesiumsalz, welches aus ammoniakalischer Lösung des Tetraoxybenzols durch Magnesiumsulfat in der Kälte langsam, beim Kochen sofort als undeutlich krystallinisches Pulver ausfällt und in Folge der Analyse aufzufassen ist als ein

Saures Magnesiumsalz,  $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1\frac{1}{2}H_2O$ .

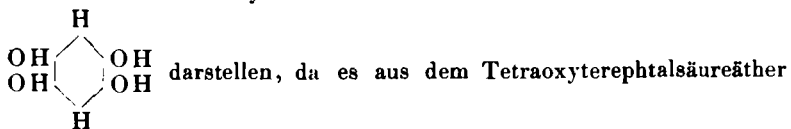
Bei  $125^{\circ}$  wird es wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1\frac{1}{2}H_2O$		
$H_2O$	8.10	8.24 pCt.
Ber. für wasserfreies Salz		Gefunden
$Mg$	7.84	7.98 pCt.

Dasselbe Salz entsteht bemerkenswerther Weise aber auch bei Abwesenheit von Ammoniak durch freies Tetraoxybenzol und Bittersalzlösung.

Ber. für wasserhaltiges Salz	Gefunden
$H_2O$	8.10
Ber. für wasserfreies Salz	Gefunden
$Mg$	7.84
	7.66 pCt.

Zur Zeit ist dieses Tetraoxybenzol von den drei möglichen Isomeren das einzig bekannte und muss seiner Entstehung nach unzweifelhaft das symmetrische Derivat von der Constitution



durch Ersatz seiner beiden in Parastellung befindlichen Carboxäthylgruppen durch Wasserstoff entstanden ist. Einige Abkömmlinge eines Tetraoxybenzols sind bereits von A. W. Hofmann <sup>1)</sup> erhalten worden; da diese indessen Abkömmlinge des Pyrogallols (1, 2, 3 Hydroxybenzols) sind, so muss denselben ein isomeres Tetraoxybenzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 332.



zu Grunde liegen. Auch ein chlorirtes Tetraoxybenzol ist schon von Gräbe <sup>1)</sup> durch Reduction von Chloranilsäure dargestellt worden.

### Stickstoffhaltige Producte aus Dioxyterephthalsäureäther.

Bei der Oxydation des Dioxyterephthalsäureäthers in ätherischer, nicht aber in alkoholischer Lösung zu Dioxychinonterephthalsäureäther wird, wie bereits in der ersten Mittheilung kurz erwähnt, bei zu frühzeitiger Unterbrechung des Einleitens von salpetriger Säure, ein stickstoffhaltiger Körper erhalten, der durch erneute Oxydation mit salpetriger Säure schliesslich auch in Dioxychinonterephthalsäureäther übergeführt werden kann. Dieses Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 148° erhält man stets dann, wenn man das Einleiten von salpetriger Säure unterbricht, sobald sämmtlicher Dioxyterephthalsäureäther in Lösung gegangen ist. Beim Stehen scheidet sich ein schön gelbes krystallinisches Pulver aus, welches besonders dadurch charakterisirt ist, dass es sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe leicht auflöst, welche Färbung aber nach längerem Stehen an der Luft wieder verschwindet.

Die Analysen dieses Körpers liessen auf die Zusammensetzung  $C_{24}H_{25}O_{16}N$  oder  $C_{24}H_{23}O_{16}N$  schliessen.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{24}H_{25}O_{16}N$	für $C_{24}H_{23}O_{16}N$	I.	II.	III.
C	49.40	49.69	—	— pCt.
H	4.28	4.40	—	— „
N	2.40	—	2.60	2.54 „

Welcher der beiden Formeln der vorliegende Körper entspricht, wie man sich die Constitution desselben zu denken habe, bleibt zwar unentschieden; indess lässt er sich nach der ersten Formel einfach deuten als eine Verbindung von einem Molekül Dioxychinonterephthalsäureäther  $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$  mit einem Molekül eines Chinon-Oximderivates  $C_6O(NO)(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ . Jedenfalls ist er ein chemisches Individuum, da die obigen Analysen von Material von verschiedener Darstellung stammen und der Schmelzpunkt constant bleibt; — ebenso steht er in naher Beziehung zum Dioxychinonterephthalsäureäther, da er schliesslich in denselben übergeht.

Die Auffindung dieses Zwischenproductes gab Veranlassung, die Darstellung von Oximkörpern durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinonterephthalsäureäther zu versuchen, wobei freilich kein günstiges Resultat erreicht wurde. Löst man den Ester in Wasser oder Alkohol und versetzt mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, so fällt sofort ein gelber, sehr schwer löslicher Körper nieder.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 146, 32.

Derselbe vermag aber weder für sich allein, noch bei Zusatz von Dioxychinontereptaläther mit Alkalien die violette Farbenreaction zu geben und ist zufolge seines Stickstoffgehaltes wohl ein Gemisch des Mono- und Dioximkörpers:

Berechnet		Gefunden		
für C <sub>6</sub> $\begin{cases} (\text{OH})_2 \\ (\text{NOH})_2 \\ (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$	für C <sub>6</sub> $\begin{cases} (\text{OH}_2) \\ \text{O} \\ \text{NOH} \\ (\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \end{cases}$	I.	II.	III.
N	8.91	4.68	7.47	7.58 7.83 pCt.

wobei freilich auffallend ist, dass auch diese unter einander übereinstimmenden Analysen von Proben verschiedener Herkunft, respective verschiedener Krystallisation stammen. Es wurde vorläufig von der Reindarstellung dieser Oximidverbindungen abgesehen.

Die Einwirkung von Chlor auf einige der hier behandelten Körper hat zu erwähnenswerthen Resultaten geführt. Bereits Herrmann<sup>1)</sup> gelangte durch Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Succinylobernsteinäther zu einem Gemisch bromirter Chinone, aus welchem Bromanil isolirt werden konnte. Ebenso erhält man ganz analog, indess viel glatter, Chloranil bei Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische oder wässrige Lösung von Dioxytereptalsäure. Schon nach kurzem Einleiten fallen goldglänzende Blättchen nieder, die, in Wasser unlöslich, von verdünnter Kalilauge mit purpurrother Farbe aufgenommen werden und sublimirbar sind. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass dieses Product mit dem Chloranil identisch ist.

Aus Dioxychinon erhält man, wie erwähnt, unter denselben Bedingungen ein zur Untersuchung nicht sonderlich geeignetes Oel; ein sehr interessanter Körper ist dagegen das

#### Product der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinontereptalsäureäther.

Man übergiesst fein pulverisirten Dioxychinontereptalsäureäther mit Wasser, so dass ein Theil desselben in Lösung geht, der andere zurückbleibt. Chlor entfärbt schon nach kurzer Zeit die rothe Lösung und verwandelt bei fleissigem Umrühren schliesslich die ganze Menge des fein suspendirten Aethers in eine grünlich weisse Masse. Durch Absaugen, Waschen, Abpressen am Thonteller und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man schwach grün gefärbte, schöne, glänzende Prismen. Der Körper schmilzt bei 93° und siedet zwischen 248—250° unter sehr starker Zersetzung (Salzsäureentwicklung), ist mit Wasserdampf nur in geringem Maasse flüchtig und in Wasser nicht,

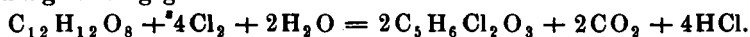
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 306 ff.

leichter in kaltem Alkohol und Aether, am leichtesten in siedendem Alkohol löslich. Ammoniakalische Silberlösung vermag er nur schwach zu reduciren. Beim Erwärmen mit wässrigen Alkalien wird er unter merkwürdiger rotirender Bewegung zersetzt.

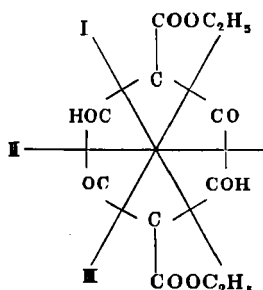
Die Analyse desselben stimmt auf die einfachste Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	32.45	32.74 pCt.
C	3.25	3.65 »
H	38.37	38.17 »

und seine Entstehung wird hiernach durch folgende empirische Gleichung wiedergegeben:



Da hierbei also aus einem Molekül des Dioxychinondicarbonäthers  $C_6(OH)_2O_2(COOC_2H_5)_2$  zwei Kohlenstoffatome zu Kohlendioxyd oxydirt werden, während die Carboxäthylgruppen intact bleiben, so kann die Bildung dieses Körpers nur unter Sprengung des Benzolringes erfolgen. Nimmt man vorläufig für das Zersetzungsproduct die einfachste Formel  $C_5H_6Cl_2O_3$  an, so zeigt ein Blick auf die Constitutionsformel des Dioxychinontereptalsäureäthers (siehe unten), dass sich der Zerfall an drei verschiedenen Stellen des Moleküls vollziehen könnte, wie dies durch die mit I., II. und III. bezeichneten Spaltungsrichtungen angedeutet wird; ebenso, dass sowohl die in Form von CO als auch von C(OH) im Dioxychinontereptalsäureäther vorhandenen Kohlenstoffatome als  $CO_2$  austreten könnten.



Verfolgt man indess die einzelnen Phasen dieser durch Chlor und die Elemente des Wassers hervorgebrachten Umwandlungen für alle Möglichkeiten, so stösst man dennoch in jedem Falle, — gleichviel ob man zuerst das Wasser oder das Chlor reagiren lässt, — unter Berücksichtigung der Thatsache, dass der an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff durch elementares Chlor bei Anwesenheit von Wasser nie verdrängt wird, für den Körper  $C_5H_6Cl_2O_3$  stets auf ein und dieselbe aufgelöste Formel, nämlich  $CHO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ . Der-

selbe wäre hiernach als Halbaldehyd des Dichlormalonsäureesters, oder als Formyldichloressigäther zu betrachten.

Möglich wäre es freilich auch, dass er der doppelten Molekularformel entspräche; alsdann wären aus dem Benzolring nur zwei Kohlenstoffatome ausgeschieden worden und die übrigen würden — je nach der Wahl der Chinonformel, — in Verbindung mit einander getreten respective geblieben sein. Es wäre die Constitution dieses Körpers aber auch dann eindeutig und der erst angenommenen sehr ähnlich:  $C_{10}H_{12}O_6Cl_4 = COOC_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ .

Indessen macht der verhältnissmässig niedere Siedepunkt eine derartige Formel unwahrscheinlich, andererseits freilich auch die beim Sieden eintretende starke Zersetzung die Bestimmung der Molekulargrösse durch Ermittlung der Dampfdichte unmöglich.

Ebenso wenig hat das Studium der Zersetzungsproducte dieses Körpers bisher sichere Beweise für seine Constitution in dem ange deuteten Sinne liefern können, da derselbe hierbei in tief eingreifender Weise verändert wird.

Beim vorsichtigen Uebergiessen mit reinem alkoholischen Kali verwandelt er sich nach mehrstündigem Stehen vollständig in kleine, weisse mikrokrySTALLISCHE, kalihaltige Blättchen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, zerfliessen an feuchter Luft, reagiren neutral, enthalten das Chlor nur spurenweise in Form von Chlormetall und sind zu Folge ihres Kali- und Chlorgehaltes, der in Proben von verschiedener Darstellung bestimmt wurde, von constanter Zusammensetzung.

	Gefunden	
	I.	II.
K	31.30	31.58 pCt.
Cl	22.57	22.43 »

welche Zahlen sich aber mit der Formel des ursprünglichen Chlorkörpers nicht in einfachen Zusammenhang bringen lassen. Es entspräche denselben am besten die Formel  $C_{10}H_{13}K_3Cl_4O_9$  (berechnet: Cl = 23.1; K = 31.7). Indess scheint es zweifelhaft zu sein, ob in diesem Producte überhaupt eine einheitliche chemische Verbindung oder nicht vielmehr ein constantes Gemisch mehrerer Salze vorliegt.

Allerdings beweist die neutrale Reaction des Salzes, dass Kaliumcarbonat darin a priori nicht enthalten sein kann; trotzdem wird es von verdünnten Mineralsäuren und auch von Essigsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, welche letztere durch Baryumhydroxyd besonders nachgewiesen wurde. Aber auch schon die kalt bereitete wässrige Lösung enthält Carbonat, wie der mit Baryum- oder Calciumchlorid entstehende Niederschlag durch sein Aufbrausen bei Zusatz

von Essigsäure beweist. Fällt man die mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Lösung mit Calciumchlorid, so erhält man reichliche Mengen eines sich beim Glühen kaum schwärzenden Niederschlages, von allen Eigenschaften des Calciumoxalates. Wurde nun eine abgewogene Menge des Chlorkörpers ( $C_5H_6Cl_2O_3$ ) in das Kalisalz verwandelt, dieses in derselben Weise in schwach essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, und aus dem beim Glühen zurückgebliebenen Kalk die Menge der Oxalsäure berechnet, so ergab sich durch zwei Bestimmungen, dass 23.84 pCt., respective 23.74 pCt. Oxalsäure entstanden waren. Berücksichtigt man, dass die Fällung in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen werden musste und so immer eine Spur Oxalsäure in Lösung blieb, so wird man durch obige Zahl zu der Annahme geführt, dass aus zwei Molekülen des Körpers  $C_5H_6Cl_2O_3$  ein Molekül Oxalsäure entstanden sei, wonach 24.32 pCt. Oxalsäure berechnet werden. Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, zu ermitteln, in welche Verbindung das Chlor bei dieser tief eingreifenden Zersetzung übergeführt wird. Thatsache ist nur, dass es keinesfalls in Form von Salzsäure austritt, sondern dass diese erst nach Erhitzen der wässerigen Lösung des Kalisalzes — oder des Filtrates vom Calciumoxalat auf  $150^\circ$ , nachzuweisen ist. Beim Versetzen der alkalischen Lösung des Chlorkörpers mit Schwefelsäure und nachherigem Destilliren entsteht zwar in geringer Menge eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, doch ist das Destillat ebenfalls frei von Salzsäure, sowie überhaupt von chlorhaltigen Substanzen, enthält also nicht etwa Dichloressigsäure, sondern wohl eher, da es Silberlösung schwach reducirte, kleine Mengen von Ameisensäure.

Leider musste wegen der schwierigen Gewinnung dieses Spaltungsproductes vorläufig darauf verzichtet werden, seine, wie es scheint, nicht in einfacher Weise verlaufende Zersetzung vollständig klar zu legen.

Zum Schlusse sei nur noch daran erinnert, dass ein Körper von der Formel des Formyldichloressigäthers auch zufolge seiner Bildung als Spaltungsproduct von Benzolderivaten und überhaupt von Körpern mit ringförmiger Atombindung nicht ohne Analogie dastehen dürfte. Man gedenke der Bildung der Trichloracetylacrylsäure <sup>1)</sup>  $CCl_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot COOH$  und Isotrichloglycerinsäure <sup>2)</sup>  $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$  und ähnlicher Körper von merkwürdiger Zusammensetzung durch Chlorirung von Benzol, respective Benzolderivaten, insbesondere der interessanten Spaltungsproducte der Brenz-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

<sup>2)</sup> Journal f. pract. Chem. [2], 20, 180—200; Diese Berichte XIII, 1938; Ann. Chem. Pharm. 177, 285.

schleimsäure, z. B. der sogenannten Mucochlorsäure<sup>1)</sup> als Halbaldehyd der Dichlormaleinsäure  $\text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{COOH}$ , des Dibrommaleinsäurealdehyds<sup>2)</sup>  $\text{CHO} \cdot \text{C}_2\text{Br}_2 \cdot \text{CHO}$  u. s. w., in welchen Körpern der hier behandelte Halbaldehyd des Dichlormalonsäureesters wohl seine nächsten Verwandten besitzt.

Da Hr. Professor Hantzsch mit Versuchen beschäftigt ist, gewisse Benzolderivate bezüglich ihrer Spaltungen durch Halogene zu untersuchen, so werden hierdurch vielleicht einige der bei Verlauf dieser Arbeit aufgetretenen Fragen beantwortet werden. Eben deshalb ist es auch an dieser Stelle geflissentlich vermieden worden, auf dieselben mehr als dringend notwendig einzugehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 501. A. Hantzsch: Die Constitution der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Bildung der Nitranilsäure aus Dioxyterephthalsäure, wie sie von Herrmann durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, sodann von Loewy in ähnlicher Weise bei Anwendung von salpetriger Säure beobachtet worden ist, kann selbstverständlich ohne die geringste Schwierigkeit erklärt werden. In welcher Reihenfolge sich indess die einzelnen Phasen dieser Umwandlung vollziehen, wann die Chinongruppe, die Hydroxyle und die Nitryle eintreten, wann die Carboxyle abgespalten werden, und welche Radicale dieselben ersetzen — alle diese Fragen, und damit auch diejenige nach der bekanntlich noch immer nicht festgestellten Constitution der Nitranilsäure blieben noch unerledigt. Durch den in vorangehender Arbeit gelieferten Nachweis, dass aus Dioxyterephthalsäureäther durch Oxydation Dioxychinonterephthalsäureäther entstehen kann, wurde es indess nunmehr in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Verwandlung der Dioxyterephthalsäure in Nitranilsäure zuerst das Chinonderivat entstehe, und dass dieses dann seine Carboxyle gegen die Nitrogruppen eintausche. Diese Vermuthung musste zur Gewissheit werden, sobald es gelang, den Dioxychinonterephthalsäureäther selbst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1203.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 655.