

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

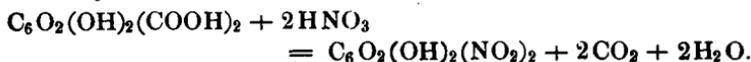
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1203.

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

durch glatte Reaction in Nitranilsäure überzuführen; alsdann konnte auch über die Constitution dieses Dinitrodioxychinons definitiv entschieden werden. In dieser Absicht habe ich die folgenden kleinen Versuche angestellt, und damit die betreffende Frage erledigt.

Dioxychinonterephtalsäureäther wird zwar selbst von stärkster rauchender Salpetersäure nicht angegriffen; man gewinnt ihn aus dieser Lösung unverändert vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  zurück. Wohl aber gelingt die Umwandlung sehr leicht mit dem von Loewy dargestellten basischen Natriumsalz der Dioxychinonterephtalsäure. Trägt man dasselbe, fein zerrieben, unter Kühlung in rauchende Salpetersäure ein, so entwickelt sich, wie mit Säuren überhaupt, Kohlendioxyd; erwärmt man hierauf noch kurze Zeit gelinde, indess nicht bis zur Lösung des ausgeschiedenen gelben Pulvers, und fügt dann Wasser hinzu, so fällt beim Uebersättigen mit concentrirter Kalilauge in grosser Menge ein krystallinisches gelbes Kalisalz aus, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Trotzdem giebt die kalt bereitete Lösung desselben mit Calcium- oder Baryumchlorid sofort eine deutliche Fällung des noch viel schwerer löslichen, mikrokrySTALLINISCHEN Kalk- oder Barytsalzes, zeigt somit die für die Nitranilsäure charakteristischen Reactionen. Den absolut sicheren Identitätsnachweis verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Treadwell. Das auf diese Weise gewonnene Kalisalz ist wie das zum Vergleich vorliegende unzweifelhafte Salz der Nitranilsäure monoklin, und zeigt wie dieses letztere unter dem Polarisationsapparate Auslöschung bei demselben Drehungswinkel von beiläufig  $42^{\circ}$ .

Die Nitranilsäure ist also durch glatte Reaction aus der Dioxychinonterephtalsäure im Sinne folgender Gleichung gebildet:



Es sind einfach die Carboxyle durch Nitryle ersetzt worden, und diese letzteren müssen sich also, wie jene, in gegenseitiger Parastellung befinden:



Die Nitranilsäure ist also Paradinitrodioxychinon.

Zürich, im August 1886.