

mir hervorgehobenen Widersprüche aufzuklären, so möchte ich demselben nicht vorgreifen, und so verzichte ich denn vorerst darauf, die Resultate von Versuchen mitzuthellen, welche mit der Beantwortung obiger Fragen in enger Beziehung stehen. Mit gegenwärtiger Mittheilung hatte ich übrigens nur den Zweck, darauf zu bestehen, dass die charakteristischen Eigenschaften der Digallussäure nicht an das gleichzeitige Vorhandensein von Arsensäure oder einer Arsenverbindung gebunden sind, auch für den Fall, dass etwa bei der Umwandlung der Gallussäure eine Arsenverbindung als Zwischenglied auftreten sollte. Die Arsensäure kann in Schwefelarsen übergeführt werden, ohne dass deshalb die Eigenschaften der Digallussäure verschwinden. Bei Abscheidung grösserer Mengen von Arsensäure wird allerdings auch ein Theil der Digallussäure zersetzt, aber beide Zersetzungen sind von einander ebenso unabhängig, wie das Bestehen der Digallussäure von der Coexistenz von Arsensäure oder einer Verbindung derselben unabhängig ist. Aus der von Freda selbst dargestellten, gemengten und von ihm für eine neue Verbindung betrachteten Rohsubstanz kann reichlich Digallussäure dargestellt werden. Der von ihm mit Salzsäure erhaltene, arsenhaltige, amorphe Niederschlag enthält ebenfalls Digallussäure, wahrscheinlich gemengt mit anderen Substanzen, wie dies die Eigenschaften und Freda's eigene Analysen beweisen. Jedenfalls ist in keiner Weise nachgewiesen, dass hier eine Arsenverbindung der Gallussäure oder der Digallussäure vorliegt. Eine mehr ins Einzelne gehende Mittheilung über die im Vorstehenden behandelten Argumente werde ich in der *Gazetta chimica* folgen lassen, und ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung einige eigenthümliche Zersetzungserscheinungen der Digallussäure zu besprechen, wenn etwa die oben erwähnten in Freda's Arbeit enthaltenen Widersprüche in der Zwischenzeit nicht von ihm selbst in genügender Weise aufgeklärt werden.

Turin, Universitätslaboratorium.

13. R. Nietzki: Ueber einige Derivate der Hydrochinone.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem ¹⁾ machte ich der Gesellschaft Mittheilung über einige vom Diäthylhydrochinon sich ableitenden Nitroderivate.

Ich gedenke auf die dort kurz beschriebenen Körper noch in einer ausführlicheren Abhandlung zurückzukommen und will hier vorerst einige andere Verbindungen erwähnen, die mir im Laufe dieser Arbeit in die Hände kamen. Ich hatte bisher ein Dinitro-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1448.

und ein Trinitrodiäthylhydrochinon beschrieben, mittlerweile habe ich auch das Mononitroderivat dargestellt.

Dasselbe entsteht leicht in fast theoretischer Menge, wenn man 1 Th. Diäthylhydrochinon in 4—5 Th. Eisessig löst und, gleichviel ob ein Theil desselben beim Erkalten wieder auskrystallisirt, etwa das gleiche Volum Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. allmählig unter Umrühren hinzufügt. Man erhält so gewöhnlich ein nach wenigen Augenblicken erstarrendes, goldgelbes Oel. In warmem Alkohol ist der Körper so leicht löslich, dass diese Lösung beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Aus etwas verdünntem Alkohol lässt er sich in zolllangen, schön goldgelben Nadeln erhalten, welche bei 49° C. schmelzen. Da die Aether der Phenole sich in vieler Hinsicht den Kohlenwasserstoffen analog verhalten, lag es nahe, hier die Darstellung eines Azokörpers zu versuchen.

Ein solcher wurde auch sehr leicht erhalten, wenn man den Nitrokörper mit alkoholischer Kalilauge erwärmte, und nach und nach kleine Quantitäten Zinkstaub hinzufügte.

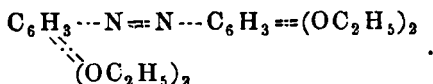
Die Flüssigkeit färbt sich bald tief roth, bei längerem Kochen mit einem Ueberschuss von Zinkstaub entfärbt sie sich schliesslich, offenbar unter Bildung einer Hydrazoverbindung, nimmt jedoch an der Luft wieder sehr schnell ihre rothe Farbe an. Giesst man die entfärbte Lösung in Wasser, so scheidet sich ein krystallinisches Produkt ab, welches sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier Körper erkennen lässt. Neben farblosen Nadeln der Hydrazoverbindung finden sich hochrothe Blättchen des Azokörpers. Ein Versuch, dieselben durch partielle Krystallisation zu trennen, scheiterte an der leichten Oxydirbarkeit der ersteren Verbindung.

Ich habe den Hydrazokörper aus diesem Grunde nicht näher studiren können, wohl aber gelang es daraus eine Base darzustellen welche zu demselben in gleichem Verhältniss steht wie das Benzidin zum Hydrazobenzol.

Das durch Waschen mit Wasser vom Kali befreite Gemisch wurde zu diesem Zweck mit verdünnter Salzsäure unter Erwärmen behandelt. Die Hydrazoverbindung ging so völlig in Lösung, während die Azoverbindung zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Letztere bildet lebhaft rothe, dem Azobenzol ähnliche Blätter, welche bei 128° C. (uncorr.) schmelzen. In Wasser löst sie sich nicht, leicht in heissem Alkohol, ausserordentlich leicht in Aether und Benzol. Von concentrirter Salzsäure, sowie von Schwefelsäure wird sie mit tief violetter Farbe aufgenommen. Wasser scheidet sie aus diesen Lösungen unverändert ab. Bei höherer Temperatur ist sie zum grossen Theil unverändert destillirbar.

Für die Analyse wurde der Körper vorher geschmolzen, da die bei 100° getrockneten Krystalle etwas Alkohol zurückzubalten scheinen.

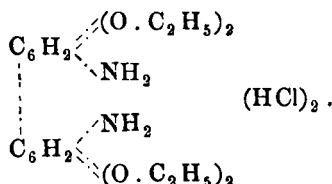
Die erhaltenen Zahlen bestätigen die Formel



	Theorie	Versuch	
C	67.03	67.00	—
H	7.20	7.49	—
N	7.82	—	8.03.

Zur Gewinnung der aus dem Hydrazokörper entstehenden Base wurden die Salzsäureauszüge durch Abdampfen concentrirt. Es krystallisirt, namentlich wenn ein Salzsäureüberschuss vorhanden ist, das Chlorhydrat in langen, feinen Nadeln heraus.

Dasselbe ist in Wasser, selbst in heissem, verhältnissmässig schwer löslich, fast unlöslich jedoch in mässig concentrirter Salzsäure. Fügt man Salzsäure zu der warm gesättigten Lösung, so bewirkt jeder Tropfen einen gallertartigen Niederschlag. Dieser Umstand bietet ein bequemes Mittel zur Reinigung des Körpers. Man löst denselben in siedendem Wasser und fügt vorsichtig so viel Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit eben noch klar bleibt. Beim Erkalten geseht dieselbe zu einem Brei von farblosen, sehr dünnen, seideglänzenden Nadeln. Die Analyse des bei 100° getrockneten Chlorhydrats bestätigte die erwartete Formel:



Theorie für		Versuch	
$C_{20}H_{28}O_4N_2 (HCl)_2$		I	II
C	55.40	55.27	—
H	6.92	7.27	—
Cl	16.39	—	16.43

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats lässt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Chlorplatinats fallen. Dasselbe nahm, offenbar durch Oxydation, beim Trocknen eine bräunlich violette Färbung an, und die davon erhaltenen analytischen Zahlen fielen auch weniger scharf aus als beim Chlorhydrat.

Theorie für		Versuch	
$C_{20}H_{28}O_4N_2(HCl)_2PtCl_4$		I	II
Pt	25.53	25.10	25.22.

Die aus dem Chlorhydrat dargestellte Base krystallisirte aus verdünntem Alkohol in zarten, farblosen, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 129° C. (uncorr.)

Die übrigen Salze derselben sind dem Chlorhydrat ähnlich und sonst wenig charakteristisch.

Ihre wässrige Lösung färbt sich durch oxydirende Substanzen tief dunkelbraun und lässt einen bräunlich schillernden Niederschlag fallen.

Ein näheres Studium der Oxydationsprodukte, sowie der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base beansprucht einiges Interesse, weil diese, ihrer Constitution nach, zu dem von Hrn. A. W. Hofmann entdeckten Aethylcedrret in naher Beziehung steht.

Gelingt es hier, die Amidogruppen durch Hydroxyle zu zersetzen, so müsste das entstandene Phenol mit dem Hydroäthylcedrret identisch oder isomer sein.

In meiner letzten Mittheilung beschrieb ich ein Dinitroäthylhydrochinon, dessen Schmelzpunkt ich auf 172° angab. Derselbe liegt in Wahrheit etwas höher (176°). Ich hatte damals jedoch ein zweites Dinitroäthylhydrochinon übersehen, welches bei 130° C. schmilzt. Dasselbe ist in Alkohol weit leichter löslich und war daher beim Reinigen des höher schmelzenden Produkts in den Mutterlaugen geblieben.

	Theorie für	Versuch
$C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$		
C	46.87	46.12
H	4.68	5.08.

Beide Körper bilden sich aus dem oben erwähnten Mononitroderivat und gehen beim weitem Nitriren in dasselbe, schon früher beschriebene Trinitroderivat über.

In letzter Zeit habe ich mich auch mit den durch Reduction daraus erhaltenen Diaminen beschäftigt, muss mir jedoch eine Beschreibung derselben noch vorbehalten, da ihre Reinigung schwierig ist und viel Material kostet. Mittlerweile versuchte ich jedoch in dem aus bei 130° schmelzenden Dinitroäthylhydrochinon entstehenden Diamin die Amidogruppen durch die Griess'sche Reaction in Hydroxyle umzusetzen. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure und nachherigem Aufkochen entstand jedoch kein Phenol, sondern eine stickstoffhaltige, in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz.

Die Untersuchung des Körpers, welche noch nicht abgeschlossen ist, zeigt, dass hier eine jener Substanzen vorliegt, wie sie Hr. A. W. Hofmann¹⁾ bei Behandlung des Nitrophenylendiamins mit salpetriger Säure erhielt, und wie sie in gleicher Weise von Ladenburg²⁾ aus

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 249.

²⁾ Diese Berichte IX, 219.

verschiedenen Orthodiaminen dargestellt wurden. Die Analyse, obwohl sie noch etwas hohe Wasserstoff- und niedrige Kohlenstoffzahlen gab, führte zu der Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

	Theorie	Versuch	
		I	II
C	57.72	57.16	—
H	6.28	6.95	—
N	20.28	—	20.66.

Die Bildung des Körpers ist demnach nach dem Schema:

$C_{10}H_{12}(NH_2)_2O_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O_2 + 2H_2O$
aufzufassen.

Der Körper ist nicht in Wasser löslich, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Namentlich aus Letzterem krystallisirt er in schönen, farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt $233^\circ C$.

Der Körper zeigt kaum basische Eigenschaften, er löst sich zwar in heisser, concentrirter Salzsäure, das entstehende Salz ist aber, wenn überhaupt gebildet, äusserst unbeständig, und es gelang auch nicht, ein Platinsalz darzustellen. Dagegen zeigt er merkwürdigerweise die Eigenschaft, sich sehr leicht in Alkalien, sogar in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu lösen und sich daraus auf Säurezusatz wieder abzuscheiden, ein Verhalten, welches bei einem Körper, welcher keine freien Hydroxylgruppen enthält, immerhin auffallend ist. Die von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin erhaltene Substanz war eine gut charakterisirte Säure, eine Eigenschaft, die sonst bei Körpern, welche nur eine Nitrogruppe und keine Hydroxylgruppen enthalten, ganz ungewöhnlich ist.

Ich hoffe auch diesen Körper, sobald ich im Besitze des nöthigen Materials bin, eingehender studiren zu können, und werde alsdann der Gesellschaft darüber weitere Mittheilungen machen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

14. Charles Rice: Erwiderung an Hrn. O. Hesse.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Hesse hat in der Sitzung vom 22. Juli 1878 einen Aufsatz unter dem Titel: „Bemerkungen zu Hrn. Rice's Mittheilung über Chinaalkaloide“ vorgetragen, welcher auf Seite 1549 der Berichte abgedruckt ist. Die Ansichten, welche Hr. Hesse von meiner Arbeit gefasst zu haben scheint, machen eine Erwiderung von meiner Seite nothwendig, wobei ich mich jedoch so kurz wie möglich fassen will.

Erstens beklagt sich Hr. Hesse, dass „ich von den Gebräuchen, welche sonst die Chemiker bei ihren Publicationen beobachten, inso-