

sachen folgern, dass der Wasserstoffhyperoxydgehalt der Atmosphäre im Allgemeinen in dem Maasse wächst als wir uns dem Aequator nähern? — Die Entscheidung dieser Frage muss künftigen Beobachtungen vorbehalten bleiben.

Auch wäre es wünschenswerth, Untersuchungen vorzunehmen, über den Einfluss der Höhe über dem Erdboden, sowie über denjenigen der Vegetation (im Walde, auf offenem Felde und an Orten, die von Vegetation frei sind, d. i. in der Wüste, sowie auch auf offenem Meere).

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, d. $\frac{15.}{27.}$ April 1878.

254. Jul. Jobst u. O. Hesse: Ueber einen neuen Bestandtheil der Cotorinden.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der weiteren Untersuchung der Cotorinden haben wir eine im Pflanzenreiche bisher nicht beobachtete Säure aufgefunden, welche in diesen Rinden in sehr geringer Menge, anscheinend in Form eines Salzes, enthalten ist.

Zur Darstellung dieser Säure werden die genannten Rinden nach deren Behandlung mit Aether mit verdünnter Kalkmilch extrahirt und die basischen Lösungen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt, welcher die fragliche Säure aufnimmt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt alsdann ein halbkrySTALLINISCHER Rückstand, aus dessen heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten die in Rede stehende Pflanzensäure als ein krySTALLINISCHES Pulver sich abscheidet. Diese Substanz wird nun durch wiederholtes UmkrySTALLISIREN aus heissem Alkohol, besser noch mittelst ihres gut krySTALLISIRENDEN Kaliumsalzes rein erhalten.

Fragliche Säure bildet gewöhnlich ein weisses, krySTALLINISCHES Pulver, selten kleine und dann meist gekrümmte Nadeln. Sie schmilzt bei 229° (uncorr.), sublimirt jedoch zum Theil schon bei etwa 210° unverändert in farblosen Prismen. Chloroform und Aether lösen die Säure schwer, kochender Alkohol dagegen welcher beim Erkalten den grössten Theil davon wieder abscheidet, leicht. Kochendes Wasser nimmt sehr wenig von der Säure auf und liefert sie beim Erkalten in deutlich ausgebildeten KrySTALLEN.

Sie enthält kein KrySTALLWASSER und ist nach der Formel $C_8H_6O_4$ zusammengesetzt. Mit den Basen bildet sie nicht gut charakterisirte Salze, von welchen wir die folgenden anführen:

Das Kaliumsalz, $C_8H_5O_4K + H_2O$, hübsche Prismen, bisweilen auch warzenförmige Massen.

Natriumsalz, $C_8H_5O_4Na + H_2O$, kleine, in kaltem Wasser äusserst leicht lösliche Prismen.

Amoniumsals, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen.

Bariumsalz, $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$, glänzende, platte Prismen, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Calciumsalz, $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$, sternförmig gruppirte Nadeln, welche sich bei $15^{\circ}C$. in 161 Th. Wasser lösen.

Eisenoxydsalz, hellbrauner, amorpher, flockiger Niederschlag.

Kupfersalz, $(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O$, schön grüner, krystallinischer Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in freie Säure und das basische Salz $(C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2$ zerlegt wird:

$2[(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O] = (C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_2O_2 + 2C_8H_6O_4$.
Letzteres Salz lässt sich auch direct durch Wechselsersetzung des Kaliumsalzes und Kupfervitriols in kochender, verdünnter, wässriger Lösung erhalten.

Bleisalz, $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_8H_5O_4Ag$, weisser, lichtbeständiger, krystallinischer Niederschlag.

Chininsalz, $C_8H_6O_4 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$, weisse, warzenförmige Krystallgruppen.

Conchininsalz, amorpher, harziger Niederschlag.

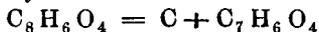
Aethyläther, $C_8H_5O_4 \cdot C_2H_5$, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruche.

Die fragliche Säure ist hiernach einbasisch und, wie uns das weitere Studium derselben belehrt hat, identisch mit Piperonylsäure. Dem entsprechend verhält sie sich gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd, Natriumamalgam, Brom (bei gewöhnlicher Temperatur), Kaliumpermanganatlösung, verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure und Barytwasser (beim Kochen) indifferent, hingegen verändert sie sich leicht bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure.

Erstere Säure giebt mit der fraglichen Pflanzensäure eine anfänglich gelbe Lösung, welche sich nach wenigen Minuten gelbbraun und endlich schwarz färbt, namentlich beim Erwärmen auf etwa 50° . Dabei entwickelt sich kein Gas.

Die braungelbe Lösung giebt nun in kaltes Wasser eingetragen in bedeutender Menge einen rothen, flockigen Niederschlag, welcher wohl aus jenem Körper besteht, dem die genannten Rinden ihre eigenthümliche Farbe verdanken. Die schwarze Lösung giebt dagegen unter den gleichen Verhältnissen einen kohligen Niederschlag, der jedoch keineswegs aus Kohle besteht. In beiden Fällen befindet sich

in der Lösung Protocatechusäure. Man hat sich die Entstehung dieser Säure aus der Piperonylsäure bisher nach der Gleichung



verlaufend gedacht, allein der Umstand, dass in unserm Falle die Protocatechusäure schon zu Anfang in der Lösung enthalten ist, ehe eine Verkohlung der Substanz angenommen werden darf, wenn überhaupt eine derartige Annahme zulässig erscheint, dürfte gegen die Richtigkeit dieser Gleichung sprechen. Auch Fittig u. Ira Remsen¹⁾ gestehen gewissermassen ein, dass die Zersetzung der Piperonylsäure durch concentrirte Salzsäure bei 170° nicht glatt nach der ungefähren Gleichung verlaufe.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Piperonylsäure haben schon Fittig und Mielck²⁾ studirt, welche dabei Oxalsäure und Kohlensäure erhielten. Wir können dieses Resultat für den Fall bestätigen, dass das Kochen der Piperonylsäure mit Salpetersäure längere Zeit unterhalten wird; nimmt man dagegen concentrirte Salpetersäure und lässt man das Kochen der Lösung nur wenige Minuten andauern, so ist das Hauptprodukt der Reaction ein Gemisch von Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin. Die Entstehung des letzteren Körpers ist leicht verständlich, wenn man beachtet, dass die Piperonylsäure Methylenprotocatechusäure ist und bei der Einwirkung von Salpetersäure aus dieser Kohlensäure abgespalten wird. In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn die fragliche Pflanzensäure in kleinen Mengen in mit Schnee abgekühlter, rauchende Salpetersäure eingetragen wird, nur entsteht dann unter Entwicklung von CO₂ nicht Methylenmononitrobrenzcatechin, sondern die betreffende Dinitroverbindung.

Die Nitrosäure wird in beiden Fällen mittelst Kalilauge von den begleitenden Zersetzungsprodukten getrennt, wobei jedoch ein Ueberschuss von Kalilauge möglichst zu vermeiden ist.

Die Nitropiperonylsäure, welche als Methylennitroprotocatechusäure, aufzufassen ist, krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, namentlich in kochendem, lösen und bei 172° (uncorr.) schmelzen. Sie giebt ebenfalls, wie die ursprüngliche Substanz, mit Eisenchlorid keine Färbung. Sie löst sich leicht in Kalium- oder Natriumhydroxyd mit gelber Farbe auf; beim längeren Stehen färbt sich aber diese Lösung braunroth, beim Kochen sogleich blutroth. Zinn lässt in salzsaurer Lösung aus der Säure eine Amidosubstanz entstehen, deren salzsaure Verbindung zwar sehr hübsch krystallisirt, jedoch äusserst veränderlich ist. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung dieser Substanz blauviolett.

¹⁾ Liebigs Annalen 159, 142.

²⁾ Dasselbst 152, 40.

Die Nitropiperonylsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$ ist, wie zu erwarten, einbasisch. Wir haben bisjetzt von ihr das

Kaliumsalz $[C_8H_4(NO_2)O_4K]_2 + H_2O$,

Kupfersalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Cu + 4H_2O$,

Bleisalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Pb + H_2O$ und

Silbersalz $C_8H_4(NO_2)O_4Ag$

dargestellt und mit den angeführten Resultaten untersucht. Diese Salze krystallisiren zum Theil recht hübsch und verbrennen durchgehends beim Erhitzen äusserst lebhaft.

Methylenmononitrobrenzcatechin $C_7H_5(NO_2)O_2$ entsteht, wie erwähnt, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Piperonylsäure; es krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben, sehr langen, sublimirbaren Nadeln, welche bei 148^0 (uncorr.) schmelzen. Es zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung und löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen mit letzterer entsteht jedoch eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Theil der organischen Substanz unverändert krystallisirt.

Methylendinitrobrenzcatechin $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ gleicht dem vorerwähnten Körper in seinem Verhalten zu Eisenchlorid oder Aetzlauge, bildet dagegen gelbe Blättchen oder glatte Prismen, welche bei 101^0 (uncorr.) schmelzen und beim Erhitzen ziemlich lebhaft verbrennen.

Der Eine von uns beabsichtigt die eben angeführten Substanzen weiter zu studiren und wird auch versuchen, ob aus dem von uns aus Paracotoin erhaltenen Paracumarhydrin, das homolog zu dem Piperonal sein könnte, in ähnlicher Weise eine Säure darzustellen ist, wie Fittig u. Mielck die Piperonylsäure aus dem Piperonal erhalten haben.

255. J. Habermann: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vom Dimethylhydrochinon erhält man in leichter und einfacher Weise verschiedene Derivate, welche in folgendem beschrieben werden sollen:

A. Chlorsubstitutionsprodukte.

Trockenes Chlorgas wird von einer Lösung des Dimethylhydrochinons in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und unter sehr schwacher Erwärmung fast so energisch, wie von verdünnter Kalilauge absorhirt.