

der Flüssigkeit abfiltrirt, gut ausgewaschen und, nachdem er ebenso wie das Bleisalz getrocknet worden war, analysirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{27}H_{18}N_3O_6)_2Cu_6$
Cu	29.96	28.32 pCt.

Aus der Analyse geht hervor, dass das Kupferoxydulsalz des Tribenzamidophloroglucins vorlag, verunreinigt durch eine kleine Menge Kupferoxydul. Das Salz besitzt eine hellgrüne Farbe.

Ist es nach dem Vorhergehenden auch kaum mehr zweifelhaft, dass der sich neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester bildende Körper Tribenzamidophloroglucin ist, so soll doch noch versucht werden, denselben in Phloroglucin überzuführen.

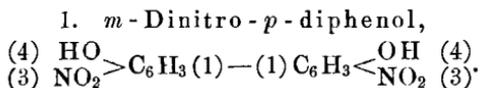
Kiel, im November 1888.

612. E. Kunze: Ueber Nitroparadiphenole.

[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 26. November 1888.)

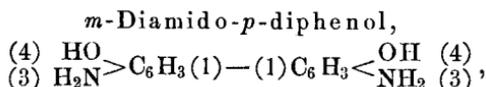
Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Schmitt habe ich eine Untersuchung der bei der Nitrirung des *p*-(γ -)Diphenols auftretenden Producte begonnen; ich erlaube mir, über die Resultate derselben im Folgenden kurz zu berichten, da ich die Arbeit zu unterbrechen genöthigt bin.



Diese Verbindung bildet sich, wenn eine Lösung von *p*-Diphenol in Eisessig mit der zur Entstehung eines Dinitroderivates nöthigen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45 bei 20—100° versetzt wird. Sie krystallisirt aus Eisessig in braunen Nadeln oder Warzen vom Schmelzpunkt 272°.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_6$		Gefunden	
C	52.17	52.00	—	— pCt.
H	2.90	3.30	—	— „
N	10.14	—	10.16	10.35 „

Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhält man nach dem Ausfällen des Zinns und Versetzen der heissen wässrigen Lösung der salzsauren Salzes mit Ammoniak das



in Form farbloser Blättchen, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.96	13.11 pCt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln oder Warzen.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2$	Gefunden
Cl	24.57	24.30 pCt.

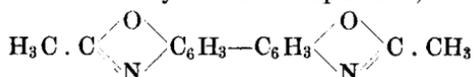
Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich das Diamidodiphenol in das in weissen Nadeln krystallisirende, bei 225° schmelzende

Tetraacetyldiamidodiphenol.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{COCH}_3)_4$	Gefunden
C	62.50	62.61 — pCt.
H	5.21	5.40 — »
N	7.29	— 7.50 »

welches oberhalb dieser Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure in das

Diäthyndiamidodiphenol,



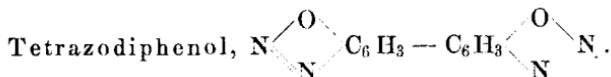
übergeht. Letzteres bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 193°.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	72.72	72.32 — pCt.
H	4.55	4.48 — »
N	10.60	— 10.88 »

Aus der Existenz dieser Verbindung folgt für die Constitution des Diamido- bzw. Dinitro-*p*-diphenols die benachbarte Stellung der Amido- bzw. Nitrogruppe zum Hydroxyl und die Metastellung derselben zu der die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffkettung.

Das Diamidodiphenol ist durch nachstehende Reactionen weiter charakterisirt. In alkoholisch-ammoniakalischer Lösung nimmt es eine intensiv grüne Färbung an. Diese offenbar auf einem Oxydationsprocess (s. unten) beruhende Erscheinung ist vermuthlich durch Elimination der beiden Hydroxylwasserstoffatome und Bildung eines Diamidodiphenylchinons bedingt. Leider ist mir die Isolirung desselben nicht gelungen.

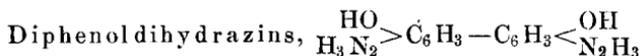
Durch Diazotiren des salzsauren Diamidodiphenols mittelst Natriumnitrit entsteht das in rothen Nadeln krystallisirende



Dasselbe löst sich, frisch bereitet, in Salzsäure mit rother Farbe auf und fällt auf langsamen Zusatz von Ammoniak unverändert wieder aus.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden	
C	60.50	60.30	— pCt.
H	2.52	2.82	— »
N	23.52	—	23.62 »

Die Lösung in Salzsäure liefert auf Zugabe der berechneten Menge Zinnchlorür das in feinen weissen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz des



welch' letzteres auf Zugabe von Ammoniak zur wässrigen Lösung des ersteren in Form farbloser Krystallfitter vom Schmelzpunkt 140° (dabei zersetzt es sich total) erhalten wird. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die Analyse des Hydrazins ergab mit den von der Theorie verlangten nicht vollständig übereinstimmende Werthe. Dass ihm jedoch obige Zusammensetzung thatsächlich zukommt, liess sich durch das Condensationsproduct feststellen, welches dasselbe mit Aceton eingeht.

Wird die verdünnte klare wässrige Lösung des salzsauren Diphenoldihydrazins mit Aceton bis zur beginnenden Trübung versetzt, so fallen alsbald farblose, anscheinend rhombische Krystallblättchen des

Di-aceton-diphenoldihydrazons

vom Schmelzpunkt 200° aus. Dasselbe ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Natronlauge.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	66.26	66.15 pCt.
H	6.75	6.99 »

Aehnliche Verbindungen liessen sich mit Acetessigester, Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Salicyldehyd erhalten.

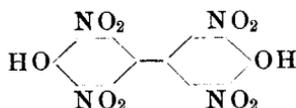
2. Tetranitrodiphenol.

Reines *p*-Diphenol wie auch *m*-Dinitro-*p*-diphenol wird in Eisessiglösung durch Salpetersäure, selbst wenn dieselbe in einem grossen Ueberschuss vorhanden ist, in Tetranitrodiphenol übergeführt. Dasselbe krystallisirt in gelben Nadeln und ist identisch mit dem von

Caro, Griess und Schmidt und Schultz¹⁾ durch Nitriren des *p*-Diphenols oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzidin gewonnenen Nitroproduct vom Schmelzpunkt 220°.

Ber. für C ₁₂ H ₄ (OH) ₂ (NO ₂) ₄		Gefunden	
C	15.30	15.49	— pCt.
H	1.64	1.98	— »
N	15.30	—	15.49 »

Zwei von den vier in ihm enthaltenen Nitrogruppen sind auf die beiden Benzolkerne vertheilt und befinden sich, wie oben gezeigt wurde, in benachbarter Stellung zu den Hydroxylen. Dass die gleiche Annahme auch für die beiden anderen Nitrogruppen gilt und diesem Tetranitrodiphenol demnach das Constitutionsschema



entspricht, bleibt noch nachzuweisen. Zinn und Salzsäure reduciren es zu

Tetraamido-*p*-diphenol, C₁₂H₄(NH₂)₄(OH)₂,

welches aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniumsulfid in weissen Nadeln gefällt wird, die, gleich dem *m*-Diamido-*p*-diphenol, beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂		Gefunden	
N	22.76	22.78	pCt.

Das salzsaure Salz C₁₂H₁₄N₄O₂(HCl)₂ enthält

Berechnet		Gefunden	
Cl	36.22	35.94	pCt.

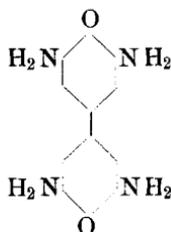
Die Base ist Oxydationseinflüssen gegenüber äusserst empfindlich; schon an der Luft bläut sie sich und löst sich dann in Alkohol mit intensiv violetter Farbe. Man erhält dieses Oxydationsproduct in blauschwarzen, bronzeglänzenden Nadeln, wenn durch die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der Base längere Zeit Luft geleitet wird.

Die Analyse der aus viel Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab, dass dieselbe aus dem Tetraamidodiphenol durch Abspaltung zweier, nicht vierer Wasserstoffatome entsteht.

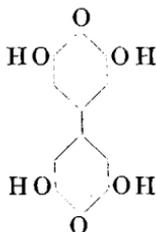
Berechnet		Gefunden	
für C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂		für C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂	
C	59.5	59.2	59.36 59.04 — — pCt.
H	4.1	4.9	5.37 5.16 — — »
N	23.1	22.95	— — 22.91 22.95 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 335.

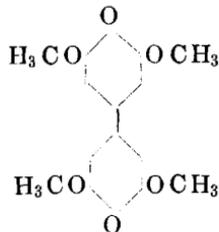
Es bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten nachzuweisen, ob in ihr das basische Analogon des von Liebermann ¹⁾ erhaltenen Tetraoxydiphenochinons vorliegt, und ob sich eine Beziehung zum Tetramethyläther des letzteren, dem Cedriret, feststellen lassen wird.



Tetraamido-
diphenylchinon.



Tetraoxy-
diphenochinon.



Cedriret.

Dresden, im November 1888.

Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

613. Alfred Einhorn und Otto Klein:

Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den salzsauren Ecgoninmethylester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November.)

In der Nachschrift zu seiner unlängst in diesen Berichten erschienenen Abhandlung: »Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das Isatropylcocaïn« ²⁾ giebt C. Liebermann an, dass es ihm in Gemeinschaft mit Giesel, entgegen den Angaben von Merck, gelungen sei

¹⁾ Diese Berichte IX, 1887.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2342. In dieser Abhandlung giebt Hr. Professor Liebermann an, dass das von ihm aus dem Isatropylcocaïn erhaltene Anhydroecgonin alle von mir angegebenen Eigenschaften des aus Cocaïn dargestellten Anhydroecgonins bis auf die Leichtlöslichkeit in Alkohol theilt. Nach meinen Erfahrungen gelingt es leicht 1 g dieser Substanz in ca. 7 ¹/₂ g gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol beim Erwärmen aufzulösen, während 1 g salzsaures Ecgonin, welches früher als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Anhydroecgonins diente, mehr als 93 g Alkohol zur Lösung bedarf. In der mir während des Druckes dieser vorläufigen Mittheilung zugegangenen neuen Arbeit der Hrn. Liebermann und Giesel (diese Berichte XXI, 3196) »Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des