

517. Emil Fischer: Einwirkung von Hippurylchlorid auf die mehrwerthigen Phenole.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Das von mir kürzlich beschriebene<sup>1)</sup> Chlorid der Hippursäure verhält sich gegen Wasser, Alkohol, Ammoniak und Aminosäuren gerade so wie ein gewöhnliches Säurechlorid und gestattet die Einführung der Hippurylgruppe in zahlreiche Combinationen. Man durfte deshalb erwarten, dass es auch mit den Phenolen reagieren würde, und ich habe den Vorgang in einigen Fällen genauer untersucht, in der Hoffnung, das Hippuryl oder indirect das Glycyl am Benzolkern fixiren zu können.

Leider ist diese Absicht nur in sehr beschränktem Maasse erreicht worden. Zwar liefern alle drei Dioxybenzole beim blossen Erhitzen mit Hippurylchlorid unter Entwicklung von Salzsäure schön krystallisirende Producte. Isolirt wurden beim Brenzcatechin ein Monohippurylderivat, beim Hydrochinon eine Monohippuryl- und eine Dihippuryl-Verbindung und beim Resorcin zwei isomere Monohippuryl- und ein Dihippuryl-Körper; aber alle diese Producte sind Ester der Hippursäure mit Ausnahme des einen, später als  $\beta$ -Verbindung bezeichneten Monohippurylresorcins.

Die Ester werden gerade so wie der längst bekannte Hippursäure-phenylester<sup>2)</sup> sowohl durch wässrige Säuren, als auch durch Alkalien sehr leicht in Hippursäure und Phenole gespalten. Merkwürdigerweise erzeugt aber wasserfreie Salzsäure ganz andere Producte. Der Vorgang wurde bei dem Hippuryl-brenzcatechin genauer studirt und führte hier zu einem Körper, der um 1 Mol. Wasser ärmer ist und deshalb Anhydro hippuryl-brenzcatechin genannt werden soll. Er unterscheidet sich nicht allein von dem Ausgangsmaterial, sondern auch von dem analog zusammengesetzten Anhydrohippursäure-phenylester<sup>2)</sup> durch die grosse Beständigkeit gegen Säuren, und da es bisher nicht gelungen ist, Benzoësäure daraus abzuspalten, so scheint bei seiner Bildung eine tieferegehende Veränderung des Hippurylrestes stattzufinden.

Ebenso wie die Dioxybenzole wirkt auch das Pyrogallol auf das Hippurylchlorid und liefert krystallinische Producte, die aber nicht genauer studirt wurden.

Endlich habe ich mich überzeugt, dass die Hydrochlorate der Aminosäurechloride, wie salzsaures Leucyl- oder Glycyl-Chlorid,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 612 [1905].

<sup>2)</sup> Weiss, Zeitschr. für physiolog. Chem. 20, 412 ff.

ebenfalls beim Erhitzen mit den Dioxybenzolen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung zusammentreten. Aber die Producte sind sehr leicht löslich, deshalb schwer im reinen Zustand zu isoliren und so leicht durch Säuren oder Alkalien spaltbar, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach auch als Ester betrachtet werden müssen.

#### Hippuryl-brenzcatechin.

Werden 10 g Brenzcatechin und 15 g Hippurylchlorid (anstatt der für 1 Mol. berechneten 18 g) gut gemischt und dann in einem Kolben, der einen Stopfen mit Glasrohr trägt, im Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Masse rasch gelb und schmilzt unter lebhafter Entwicklung von Salzsäure allmählich. Später färbt sich die Schmelze dunkelroth; nach 1—1½ Stunden ist die Reaction beendet, und die Entwicklung von Salzsäure hat fast ganz aufgehört. Man giesst dann die Schmelze in eine Reibschale, fügt ca. 100 ccm Wasser zu und durchknetet die Masse, die dabei grösstentheils erstarrt. Schliesslich fügt man einen geringen Ueberschuss von Ammoniak zu, um alle Salzsäure und kleine Mengen von Hippursäure zu binden, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser; der gelbrothe Rückstand ist ein Gemisch von krystallisirtem Hippurylbrenzcatechin mit einem leichter löslichen Oel, und die Ausbeute an Rohproduct beträgt 20—21 g. Zur Isolirung des krystallisirenden Theiles löst man in wenig heissem Essigester und kühlt diese Lösung in einer Kältemischung ab. Dabei scheidet sich das Hippurylbrenzcatechin in dünnen Blättchen ab, die vielfach sternartig verwachsen sind. Ausbeute etwa 10 g. Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt ein rothes Oel (ca. 8 g), aus dem bei längerem Stehen sich noch Krystalle abscheiden. Zur Analyse wurde nochmals aus Essigester umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1855 g Sbst.: 0.4525 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1964 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 760 mm).

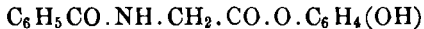
C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.

Gef. » 66.53, » 5.03, » 5.31.

Das Hippuryl-brenzcatechin schmilzt im Capillarrohr zwischen 134° und 136° (corr.), nachdem kurz zuvor Sintern stattgefunden hat.

Das Hippurylbrenzcatechin löst sich in heissem Wasser recht schwer; beim Erkalten trübt sich die Lösung erst ölig, scheidet aber dann farblose, sehr feine Blättchen ab. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich, und von Toluol wird es in der Hitze auch ziemlich leicht, in der Kälte aber schwer gelöst. Auch in Aether ist es ziemlich schwer löslich. In verdünntem, wässrigem Alkali löst es sich und erfährt, besonders beim Erwärmen, rasche Hydrolyse. Erheblich schwerer wird es von Ammoniak aufgenommen. Die Lösung

in Wasser oder in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Durch heisse Säuren wird die Verbindung rasch in Brenzcatechin und Hippursäure gespalten. Erhitzt man z. B. 1 g mit 10 ccm 20 procentiger Salzsäure zum Kochen und schüttelt tüchtig um, so schmilzt es bald zu einem Oel, und im Laufe von wenigen Minuten entsteht eine klare Lösung. Beim starken Abkühlen scheidet sich dann die Hippursäure ab, und das Filtrat zeigt alle Reactionen des Brenzcatechins. Die Menge der Hippursäure betrug 60 pCt. des angewandten Hippurylbrenzcatechins, und das Präparat zeigte ohne weitere Reinigung den Schmp. 185°, während reine Hippursäure bei 187° schmilzt. Aehnlich wirkt concentrirte Schwefelsäure schon bei niedriger Temperatur. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Substanz den Hippurylrest esterartig gebunden enthält und mithin die Structur



hat.

Gegen flüssiges Schwefeldioxyd ist sie beständiger. Sie löst sich darin, besonders beim gelinden Erwärmen, und nach 4½-stündigem Erhitzen auf 60° war sie grösstentheils noch unverändert. Energischer ist die Wirkung der flüssigen, trocknen Salzsäure. Denn diese verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings langsam, das Hippurylbrenzcatechin in die viel beständigere Anhydroverbindung.

#### Anhydro-hippurylbrenzcatechin.

Zu 5 g Hippurylbrenzcatechin, die sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Einschlussrohr befanden, wurde trockne, gasförmige Salzsäure in der üblichen Weise zugeführt, bis das Volumen der gefrorenen Masse ungefähr 15 ccm betrug, dann das Rohr geschlossen und bei 20—30° (Sommertemperatur) 16 Tage aufbewahrt. Das Hippurylbrenzcatechin ging anfangs mit hellbrauner Farbe in Lösung, und nach einigen Tagen begann manchmal, aber nicht immer, die Abscheidung von Krystallen, welche schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Beim Oeffnen des Rohres und Verdunsten der Salzsäure blieb ein dunkelroth gefärbter, blasiger Rückstand, der bei der Behandlung mit etwa 30 ccm kaltem Wasser eine rosa gefärbte Lösung und einen graugelben Rückstand gab. Dieser betrug nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen 4.5 g und bestand zum grossen Theil aus dem neuen Product, enthielt aber auch noch Hippurylbrenzcatechin. Zur Entfernung des letzteren wurde die Masse in 50 ccm warmem Wasser suspendirt, Natronlauge in mässigem Ueberschuss zugegeben, aufgeköcht und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch diese Behandlung wird Hippuryl-

brenzcatechin zerstört, während die Anhydroverbindung unverändert ausfällt. Ihre Menge betrug 2.6 g. Aus der warm filtrirten Mutterlauge schied sich beim Erkalten Hippursäure ab, die durch Verseifung des Hippurylbrenzcatechins entstanden war. Zur völligen Reinigung wurde das Anhydrohippurylbrenzcatechin in ca. 60 ccm heissem Essigester gelöst, die dunkelrothe Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und das hellrothe Filtrat auf ca.  $\frac{1}{3}$  seines Volumens eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dann feine Nadeln aus, die noch schwach gelb gefärbt waren. Die völlige Entfernung des hartnäckig anhaftenden Farbstoffs durch Umkrystallisiren ist kaum möglich. In Wirklichkeit ist aber die Substanz ganz farblos, wie sich bei der mit Eisessig und Salzsäure behandelten Probe zeigte.

Für die Analyse war bei 100° getrocknet:

0.1943 g Sbst.: 0.5074 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O. — 0.2016 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.10, H 4.4, N 5.55.

Gef. » 71.23, » 4.8, » 5.51.

Die Formel ist aber nicht durch Bestimmung des Molekulargewichts controllirt worden.

Die Verbindung sintert im Capillarrohr gegen 226° (corr.) und schmilzt bei 232—233° (corr.). Sie ist in Wasser auch in der Hitze fast unlöslich; dagegen wird sie sehr leicht von Alkalien aufgenommen und durch Säuren unverändert gefällt. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, die Lösung der unreinen Substanz zeigt eine ziemlich starke, bläuliche Fluorescenz, die aber bei der reinen sehr schwach ist. Durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. In Folge dessen lässt sie sich auch aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren. Sie fällt daraus in feinen, farblosen, biegsamen Nadelchen aus. In Aether und heissem Benzol ist sie recht schwer löslich.

Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine dunkle Färbung, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein tiefbraunrother Niederschlag ab.

Die alkalische Lösung reducirt Kaliumpermanganat in der Kälte sofort. Gegen Säuren ist die Verbindung recht beständig. In der Hoffnung, aus ihr Hippursäure oder Benzoësäure abzuspalten, wurde sie in der 150-fachen Menge Eisessig heiss gelöst, diese Lösung nach dem Erkalten mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und dann 9 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Verdampfen der Lösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der zum allergrössten Theil aus unverändertem Anhydrohippurylbrenzcatechin bestand, das nach dem Umkrystallisiren aus Essigester unter Zusatz von Thierkohle so

gut wie farblos erhalten wurde. Benzoësäure oder Hippursäure waren nicht in nachweisbarer Menge entstanden.

### Hippurylchlorid und Resorcin.

40 g Resorcin und 48 g Hippurylchlorid werden in derselben Weise wie es für Brenzcatechin beschrieben ist, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Erscheinungen sind ganz ähnliche, das Gemisch färbt sich gelb, schäumt und schmilzt allmählich, bis endlich eine braunrothe, dicke Flüssigkeit entstanden ist. Trotzdem die Hauptreaction schon nach  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet ist, wurde das Erhitzen doch 3 Stunden fortgesetzt, um möglichst alle Salzsäure zu entfernen. Die Schmelze wurde dann mit 200 ccm heissem Wasser übergossen, noch 15 Minuten auf dem Wasserbade damit fleissig umgerührt, abgekühlt und dann 12—15 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dabei scheidet das dicke Oel eine reichliche Menge von ziemlich grossen Krystallen ab. Nach Entfernung der wässrigen Mutterlauge und Waschen mit kaltem Wasser lässt sich das Oel durch Auslaugen mit wenig Aether entfernen. Die Menge der Krystalle betrug 25 g. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Oel, das bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank noch 12 g desselben krystallinischen Productes gab. Die Gesamtausbeute an Rohproduct betrug also 37 g.

Es ist ein Gemisch von drei Körpern: zwei Monohippuryl- und einem Dihippuryl-Resorcin.

Zu ihrer Trennung wurde das krystallinische Gemisch (37 g) gepulvert und mit 150 ccm kaltem Essigester sorgfältig ausgelaut, wobei 13.5 g ungelöst blieben, die ungefähr den Schmp. 200° hatten. Die sehr stark eingeengte Mutterlauge gab beim längeren Stehen in der Kälte noch 22 g eines krystallinischen Productes, das bei ca. 139° schmolz. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Essigester war der Schmp. 142° (corr. 144°). Für die Analyse wurde das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1906 g Sbst.: 0.4625 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 751 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.  
Gef. » 66.20, » 4.81, » 4.90.

Zum Unterschied von dem Isomeren mag die Verbindung vorläufig  $\alpha$ -Hippuryl-resorcin genannt werden. Sie ist in kaltem Alkohol und Essigester, sowie in warmem Eisessig leicht löslich. Auch von Alkalien wird sie rasch gelöst, wie es scheint, unter Zersetzung; denn beim Ansäuern fällt sie nicht mehr aus. Durch heisse Salzsäure wird sie ebenso leicht wie die entsprechenden Derivate des Brenzcatechins und Hydrochinons hydrolysiert. Erhitzt man z. B. 1 g mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure zum Kochen, so schmilzt sie bald und löst sich bei kräftigem Schütteln im Laufe von ca. 5 Minuten völlig. Beim Abkühlen scheidet sich dann fast reine Hippursäure ab,

deren Menge bei einem quantitativen Versuch 0.65 g betrug. Nach dem Umlösen aus Wasser schmolz sie bei 187° und gab folgende Zahlen:

0.1816 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_9O_3N$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.6.

Man kann daraus wieder schliessen, dass das  $\alpha$ -Hippurylresorcin eine esterartige Structur hat.

$\beta$ -Hippuryl-resorcin. Es ist neben der Dihippurylverbindung in dem Theile des Rohproductes enthalten, der beim Auslaugen mit kaltem Essigester zurückbleibt. Um es daraus zu isoliren, benutzt man seine Löslichkeit in verdünntem Alkali. Das Gemisch (13.5 g) wird also mit überschüssiger, stark verdünnter Natronlauge sorgfältig ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute war ungefähr 5–6 g. Dieses Product wurde dann in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte feine, farblose Nadeln ab, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1949 g Sbst.: 0.4768 g  $CO_2$ , 0.0832 g  $H_2O$ . — 0.1920 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$ . Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.

Gef. » 66.70, » 4.80, » 5.00.

Im Capillarrohr fängt die Substanz gegen 255° (corr.) an, sich braun zu färben und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 274° (corr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich, auch in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich schwer und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Nadeln; aus heissem Eisessig, worin sie etwas leichter löslich ist, fällt sie beim Erkalten in feinen Nadeln oder in knollenartigen Aggregaten aus. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine starke, braunrothe Färbung. Gegen kochende Salzsäure ist die Verbindung sehr viel beständiger als das  $\alpha$ -Hippurylresorcin. Diese Beobachtung in Verbindung mit der Eisenchloridreaction spricht dafür, dass die Hippurylgruppe an den Benzolkern getreten ist.

Dihippuryl-resorcin: Es bleibt bei der oben beschriebenen Auslaugung des  $\beta$ -Hippurylresorcins mit Alkali zurück. Seine Menge betrug ungefähr 4 g. Zur völligen Reinigung wurde es aus heissem Essigester umkrystallisirt und bildete dann seidenglänzende Blättchen, die bei 175–176° (corr. 179–180°) schmolzen, und zur Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet waren.

0.1955 g Sbst.: 0.4786 g  $CO_2$ , 0.0802 g  $H_2O$ . — 0.1958 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2$ . Ber. C 66.63, H 4.66, N 6.59.

Gef. » 66.70, » 4.60, » 6.40.

In heissem Wasser und in Aether ist es äusserst schwer löslich, und scheidet sich daraus in sehr feinen Nadelchen ab. Von heissem Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die häufig büschel- oder stern-förmig verwachsen sind. Beim Kochen mit verdünntem Alkali wird es gelöst, aber gleichzeitig zersetzt; in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich auch leicht, und versetzt man diese Lösung sofort und unter Abkühlung mit Wasser, so fällt es scheinbar unverändert wieder aus.

#### Hippurylchlorid und Hydrochinon.

Wegen des hohen Schmelzpunktes des Hydrochinons muss die Reaction mit dem Hippurylchlorid bei etwas höherer Temperatur als beim Brenzcatechin vorgenommen werden. Es wurden deshalb 40 g Hydrochinon und 60 g Hippurylchlorid innig gemischt, erst auf dem Wasserbade etwa eine Viertelstunde und dann im Oelbade auf 125—130° erwärmt. Durch das Entweichen von Salzsäure schäumt die Masse stark auf, schmilzt allmählich und färbt sich gleichzeitig braun. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden wird die Entwicklung der Salzsäure viel geringer, sodass die Masse dann ruhig fliesst, und ist nach 3 Stunden fast beendet. Die Schmelze wird jetzt mit etwa 200 ccm heissem Wasser übergossen, unter Erwärmen auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde tüchtig durchgearbeitet und auf 0° abgekühlt, wobei sie grösstentheils erstarrt. Dann giesst man Flüssigkeit und feste Masse in eine Reibschale, fügt Ammoniak in mässigem Ueberschuss zu und bringt die Lösung durch Verreiben mit dem festen Product in innige Berührung. Die wässrige Flüssigkeit wird abgossen, durch eine ganz verdünnte Sodalösung ersetzt und die vorige Operation des Verreibens wiederholt. Auf diese Weise wird die Hippursäure und auch der grösste Theil des Hydrochinons entfernt. Die Menge des unlöslichen Productes betrug 85 g.

Aus ihm lassen sich zwei krystallisirende Stoffe isoliren, von denen der niedrig schmelzende Monohippuryl- und der hoch schmelzende Dihippuryl-Hydrochinon ist. Sie unterscheiden sich durch die sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Für ihre Trennung kocht man deshalb entweder das Rohproduct mit einer ungenügenden Menge Alkohol aus, wobei der Dihippurylkörper zurückbleibt, oder man löst die ganze Masse in siedendem Alkohol, wozu allerdings fast die 20-fache Menge nöthig ist, behandelt mit Thierkohle und lässt das Filtrat erkalten. Hierbei scheidet sich nur das Dihippurylhydrochinon ab. Seine Menge ist verhältnissmässig klein; die erste Krystallisation betrug 3.5 g, und die eingeengte Mutterlauge gab noch 0.9 g, zusammen also 4.4 g. In Alkohol gelöst bleibt das Monohippurylhydrochinon; es wird nach dem Einengen der Mutterlauge durch Wasser gefällt; es scheidet sich als gelbe krystallinische Masse ab, die noch mit einem dicken Oel vermischt ist. Letzteres lässt sich durch Auslaugen mit Aether leicht entfernen. Die Menge des Monohippurylhydrochinons betrug 25 g, die

des Oels 30 g. Dieses schied bei längerem Stehen von neuem Krystalle ab.

Hippuryl-hydrochinon: Zur völligen Reinigung wird das Product in heissem Wasser, wovon aber fast die 200-fache Menge nöthig ist, gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden Nadeln, die bei 150—152° (corr. 155—157°) schmelzen. Für die Analyse war es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1827 g Sbst.: 0.4435 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O. — 0.1969 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 766 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.

Gef. » 66.20, » 4.80, » 5.16.

Es löst sich leicht in kaltem Alkohol und Essigester, auch in heissem Eisessig, dagegen schwer in Aether und fast garnicht in Petroläther. Von verdünntem, wässrigem Alkali wird es leicht aufgenommen. Heisse Salzsäure bewirkt schnelle Hydrolyse. Erhitzt man z. B. 1 g gepulverte Substanz mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure zum Sieden und schüttelt tüchtig um, so schmilzt sie bald und geht im Laufe von ca. 10 Minuten in Lösung, wobei sie gleichzeitig völlig zersetzt wird. Beim Abkühlen scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Hippursäure ab. Ihre Menge betrug 0.5 g. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 182° und ging durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser auf 187°. Diese leichte Spaltung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch dieses Hippurylhydrochinon ebenso wie das Brenzcatechin-Derivat die Structur eines Phenolesters hat.

Dihippuryl-hydrochinon: Das oben erwähnte Rohproduct, dessen Menge 4.4 g betrug, wurde zur Reinigung nochmals aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umgelöst. Es schied sich dann aus dem abgekühlten Filtrat in glänzend weissen Blättchen ab, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1619 g Sbst.: 0.3948 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1621 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 757 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.63, H 4.66, N 6.50.

Gef. » 66.50, » 4.70, » 6.30.

Wie man sieht, ist der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von demjenigen der Monohippurylverbindung kaum verschieden, dagegen beträgt die Differenz beim Stickstoff ca. 1 $\frac{1}{2}$  pCt.

Das Dihippurylhydrochinon hat keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr rasch erhitzt, fängt es gegen 210° (corr. 214°) an zu sintern und sich gelb zu färben und schmilzt dann bei 215—218° (corr. 220—222°) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In heissem Wasser ist es äusserst schwer löslich; auch von Aether und heissem Toluol wird es nur wenig aufgenommen, selbst in kochendem Alkohol



und Aceton ist es ziemlich schwer löslich. In Alkali ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit löst es sich aber bis auf einen ganz kleinen Rest, und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig schwach bräunlich. Nach dem Ansäuern und Abkühlen scheidet sich daraus bei genügender Concentration Hippursäure ab.

Man kann daraus auch den recht wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass beide Phenolgruppen esterartig mit Hippuryl verkuppelt sind.

Hrn. Dr. Ferd. Reuter sage ich für die Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

### 518. G. Coffetti und F. Foerster:

#### Ueber die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale.

[Aus dem elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Die Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegenüber den Lösungen ihrer einfachen Salze sind grundlegende Werthe für die theoretische Behandlung der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus solchen Lösungen. Auf ihre sichere und genaue Bestimmung ist daher grosser Werth zu legen. Als hinreichend zuverlässig ermittelt dürfen die Potentiale von Zink, Cadmium, Thallium, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber gegen die Lösungen ihrer einfachen Salze gelten.

Während diese Metalle leicht und sicher die ihnen zukommenden Potentialwerthe gegen ihre einfachen Salzlösungen annehmen und diese bei Wiederholung der Messungen immer wieder aufweisen, zeigen Eisen, Nickel und Kobalt sehr schwankende Werthe. B. Neumann<sup>1)</sup>, welcher diese Messungen zuerst systematisch vornahm, hält folgende, gegen  $1/1$ -normale Sulfatlösungen von ihm an den Metallen der Eisen-Gruppe beobachteten Potentiale für die wahrscheinlichsten, von denen  $\epsilon_n$  die auf die Normalwasserstoffelektrode = Null,  $\epsilon_c$  die auf die Normalkalomelektrode = - 0.56 Volt bezogenen Werthe bedeuten:

Fe/ $1/1$ -n. FeSO <sub>4</sub> ,	$\epsilon_c = + 0.093$ Volt,	$\epsilon_n = + 0.370$ Volt.
Ni/ $1/1$ -n. NiSO <sub>4</sub> ,	- 0.019 »	+ 0.258 »
Co/ $1/1$ -n. CoSO <sub>4</sub> ,	- 0.022 »	+ 0.256 »

Einen erheblich positiveren Werth als Neumann fand Le Blanc<sup>2)</sup> für das Kobalt:  $\epsilon_c = + 0.17$  Volt,  $\epsilon_n = + 0.45$  Volt, aus dem beim Zersetzungspunkt einer  $1/1$ -n. CoSO<sub>4</sub>-Lösung beobachteten Kathoden-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 229 [1894].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 343 [1893].