

0.1856 g Sbst.: 0.3886 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>N<sub>2</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 57.14, H 7.14.

Gef. » 57.10, » 7.09.

Die Dimethoxyverbindung ist eine ausgesprochene Base. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid gelbe, schief abgeschnittene Stäbchen, mit Goldchlorid einen hellgelben, aus zarten, mit einander verfilzten Nadeln bestehenden Brei, mit Bichromat eine gelbe Emulsion, die sich zu dunklen Oeltropfen verdichtet, mit Ferrocyankalium weisse, sargähnliche Krystalle und mit Pikrinsäure lange, gelbe Nadeln.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Nitrobenzol und Ligroin leicht löslich; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und krystallisirt in spitzrhombischen Nadeln.

#### 435. Ernst Leupold: Zur Kenntniss einiger ungesättigter aromatischer Säuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

##### 1. Stilben-*o*-carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Zur Darstellung dieser Säuren befolgte ich die von S. Gabriel und Th. Posner<sup>1)</sup> angegebene Methode und prüfte das Verhalten der Säure gegen Salpetrigsäure, Brom und Schwefelsäure.

Die Säure liefert folgende Salze: Das Ammoniumsalz, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.NH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, scheidet sich in glänzenden Prismen ab, wenn man die Stilben-*o*-carbonsäure in möglichst wenig Ammoniak bei gelinder Wärme löst und die Lösung erkalten lässt. Zur Analyse wurde das Salz bis zur Gewichtsconstanz bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.1277 g Sbst.: 0.3276 g CO<sub>2</sub>, 0.077 g H<sub>2</sub>O. — 0.1950 g Sbst.: 0.4996 g CO<sub>2</sub>, 0.1171 g H<sub>2</sub>O. — 0.352 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 766 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 69.5, H 6.6, N 5.4.

Gef. » 69.96, 69.86, » 6.69, 6.66, » 5.83.

Das Silbersalz, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag, krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden, fächerförmig vereinigten Nadeln.

0.2064 g Sbst.: 0.0664 g Ag.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Ag. Ber. Ag 32.32. Gef. Ag 32.17.

##### 1. Salpetrigsäure und Stilben-*o*-carbonsäure.

1 g Stilben-*o*-carbonsäure wurde in 7 ccm Benzol gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung Stickstofftrioxyd eingeleitet. Nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2506 [1894].

ca. einer halben Stunde hatte die Flüssigkeit eine smaragdgrüne Farbe angenommen und schied ein weisses Krystallmehl ab. Nach mehrstündigem Stehen wurde dieses abgesaugt und mit kaltem Benzol ausgewaschen. Der Körper lässt sich aus viel siedendem Benzol umkrystallisiren, höher siedende Flüssigkeiten zersetzen ihn. Nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur zeigt das Krystallmehl einen Stich in's Grüne und schmilzt bei  $123^{\circ}$  unter Zersetzung.

0,178 g Sbst.: 14.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 750 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.064 g  $H_2O$ , 0.3686 g  $CO_2$ .

$C_{15}H_{12}N_2O_6$ . Ber. C 56.96, H 3.8, N 8.86.

Gef. » 56.97, » 4.02, » 9.04.

Der Körper ist also ein Additionsproduct von der Formel  $C_{15}H_{12}O_8(NO_2)_2$  und möge daher Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür,  $CO_2H.C_6H_4.CH(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5$  genannt werden. Mit dieser Formel stehen die weiter unten beschriebenen Umsetzungen im Einklang.

Die vom Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür abfiltrirte gelbe Benzol-mutterlange hinterlässt beim Verdunsten gelbe Krystallblättchen,



welche sich als Nitrobenzalphtalid,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad O \\ \quad \quad CO \end{array}$  vom Schmp.  $191-193^{\circ}$

ausgewiesen haben.

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das Stilben-*o*-carbonsäure-Dinitrür schon beim Versuch, es aus höher als Benzol siedenden Flüssigkeiten umzukrystallisiren. Bei  $70^{\circ}$  entwickelte es bereits unter Gelbfärbung nitrose Gase. Als die Substanz bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf  $130^{\circ}$  unter Durchleiten von  $CO_2$  erhitzt und der Rückstand mit der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen wurde, liess sich Benzaldehyd mit Wasserdampf abblasen. Die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit wurde vom harzigen Bodensatz abfiltrirt. Nach dem Eindampfen hinterliess sie Phtalsäure. Aus der harzigen Masse konnte mit Alkohol Benzaldehyd isolirt werden.

Wird das Dinitrür (0.5 g) mit 5 ccm Eisessig in einem Kölbchen durch welches ein schwacher Kohlensäurestrom streicht, auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es unter Entwicklung gelbrother Dämpfe in Lösung. Nach Zusatz von ca. 10 ccm Wasser, wodurch milchig-weiße Trübung entsteht, wird die Flüssigkeit kurze Zeit gekocht. Hierbei tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, und bei längerem Stehen setzt sich eine zähe, gelbe, harzige Masse ab, aus der mit heissem Alkohol Nitrobenzalphtalid isolirt werden kann.

## 2. Brom und Stilben-*o*-carbonsäure.

1 Mol.-Gew. Stilben-*o*-carbonsäure wurde in Eisessig gelöst und in diese Lösung unter guter Kühlung etwas mehr als ein Mol.-Gew. Brom

eingetröpfelt. Hierbei schied sich ein rein weisser, krystallinischer Körper ab, welcher nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen wurde. Die bei 100° getrockneten Krystalle schmolzen bei 180° unter Zersetzung.

0.1082 g Sbst.: 0.0334 g H<sub>2</sub>O, 0.1876 g CO<sub>2</sub>. — 0.188 g Sbst.: 0.185 g AgBr.

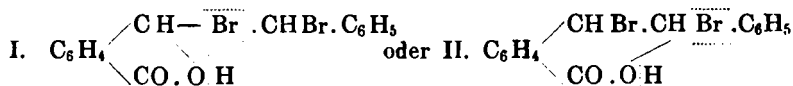
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 46.88, H 3.12, Br 41.67.

Gef. » 47.28, » 3.42, » 41.87.

Der Körper ist also, wie erwartet war,

Stilben-*o*-carbonsäure-Dibromür,  
CO<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH Br.CH Br.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Durch Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff können aus diesem Dibromür, je nachdem das eine oder das andere Bromatom mit dem Wasserstoff des Carboxyls austritt, zwei isomere Bromkörper entstehen, wie nachstehende Formeln ersehen lassen:



Die Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff vollzieht sich, wenn man das Dibromür mit Eisessig so lange im schwachen Sieden erhält, als noch eine Bromwasserstoffentwicklung stattfindet. Man dampft dann die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein und nimmt nach dem Erkalten den festen Rückstand in heissem Alkohol auf, aus welchem beim Abkühlen lange, weisse, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 137° krystallisiren.

0.2572 g Sbst.: 0.1584 g AgBr. — 0.2288 g Sbst.: 0.0794 g H<sub>2</sub>O, 0.4964 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 59.4, H 3.6, Br 26.4.

Gef. » 59.17, » 3.85, » 26.21.

Der Körper ist unlöslich in Ammoniak, enthält also nicht mehr die intacte Carboxylgruppe, muss also eine der beiden obigen Formeln besitzen.

Die Constitution dieser Verbindung war leicht zu ermitteln, wenn die Abspaltung eines zweiten Mol. Bromwasserstoff gelang. Je nachdem der Körper nämlich die Formel I oder II besass, musste bei dieser Reaction Benzalpthalid (Schmp. 103°) oder Isobenzalpthalid (Schmp. 91°) sich bilden.

Die Abspaltung des letzten Bromatoms als Bromwasserstoff wurde durch ein halbstündiges Erhitzen der Monobromverbindung auf 200° erreicht und ergab Isobenzalpthalid.

Hiernach hat der Monobromkörper, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, die Formel II, ist also das Lacton einer Bromtoluylenhydrat-*o*-carbonsäure.

3. Stilben-*o*-carbonsäure und Schwefelsäure.

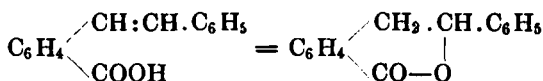
1 g Stilben-*o*-carbonsäure wird in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst. Hierbei macht sich Erwärmung bemerkbar. Nach 15 Min. giesst man die Lösung in Eiswasser, wobei sich zunächst eine ölige Masse ausscheidet, welche sehr schnell erstarrt und beim Zerdücken mit einem Glasstabe in kleine Krystalle zerfällt. Diese werden mit sehr verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die feinen Nadeln lösen sich nicht in Ammoniak, besitzen also keinen Säurecharakter mehr; sie schmelzen bei 89°.

0.2356 g Subst.: 0.119 g H<sub>2</sub>O, 0.692 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.36, H 5.36.

Gef. » 80.10, » 5.74.

Die Analyse, sowie der Schmelzpunkt zeigen, dass der gewonnene Körper das Lacton der  $\beta$ -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure<sup>1)</sup> ist, sich also durch Umlagerung aus der Säure gebildet hat:



ist. Das isomere Lacton der  $\alpha$ -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure (CH.CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>2)</sup>)

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ , welches ebenfalls hätte entstehen können, schmilzt bei 56—58°.

II. *o*-Zimmtcarbonsäure.1. Zimmt-*o*-carbonsäure-Dibromür.

Zur Darstellung des Dibromürs braucht man die Säure nicht in Aether<sup>3)</sup> zu suspendiren, kann vielmehr bequemer wie folgt verfahren:

5 g *o*-Zimmtcarbonsäure werden in einer Reibschale mit mehr als der berechneten Menge Brom (2½ Mol.), welches man in kleinen Portionen hinzufügt, so lange verrieben, bis ein staubtrockenes Pulver resultirt. Zur völligen Befreiung von etwa anhaftendem Brom erhitzt man den Körper einige Stunden auf 100°; alsdann zeigt er den richtigen Schmelzpunkt des Dibromürs, nämlich 213°.

Die Vermuthung, dass sich aus dem Molekül des *o*-Zimmtcarbonsäuredibromürs, wie aus dem des *o*-Stilbencarbonsäuredibromürs (s.

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 18, 2448 [1885].

<sup>2)</sup> S. Gabriel, diese Berichte 18, 3480 [1885].

<sup>3)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2204 [1877].

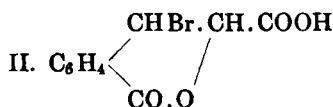
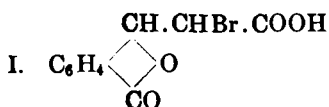
oben) Bromwasserstoff abspalten liesse, führte zu folgendem Versuche: 0.5 g Bromür wurden mit 10 ccm Eisessig ca. 8 Stunden im gelinden Sieden gehalten, alsdann der Eisessig auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand in wenig heissem, verdünnten Alkohol aufgenommen. Aus diesem krystallisirten beim Erkalten beiderseits abgeflachte, farblose Säulchen, welche bei  $189^{\circ}$  schmolzen.

0.1882 g Sbst.: 0.044 g  $\text{CO}_2$ , 0.3054 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

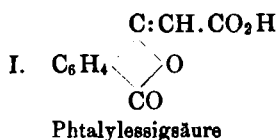
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ . Ber. C 44.30, H 2.58.

Gef. » 44.26, » 2.59.

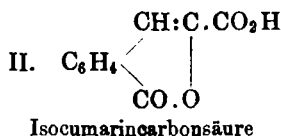
Es liegt, wie erwartet, eine Monobromverbindung vor, für welche eine der folgenden Formeln zutrifft:



Zur Entscheidung zwischen beiden Körpern wurde auch hier, wie bei den analogen Verbindungen aus Stilben-*o*-carbonsäure (s. oben), die Abspaltung des zweiten Moleküls Bromwasserstoff versucht, wobei, je nachdem die Formel I oder II zutrif, ein Körper von der Zusammensetzung



oder



sich bilden sollte.

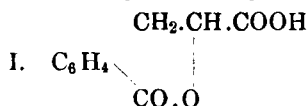
Es wurden 1.3 g der Monobromverbindung mit 10 ccm Eisessig (absol.) und 0.5 g Kaliumacetat zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schieden sich Krystalle ab, welche rhombische Tafeln darstellten, die beim schnellen Erhitzen gegen  $280^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl, als auch durch die Ueberführung in Acetophenon-*o*-carbonsäure vom Schmp.  $114^{\circ}$  wurde das bromfreie Product als Phtalylessigsäure erkannt.

Die Bromverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$  hat demnach die Formel I, und man kann sie als Lacton der Benzhydrylbromessigsäure auffassen.

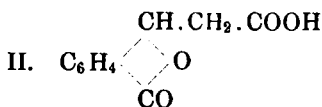
## 2. Vitriolöl und *o*-Zimmtcarbonsäure.

Wie oben beschrieben, lagert sich beim Behandeln mit Vitriolöl *o*-Stilbencarbonsäure in das innere Lacton der  $\beta$ -Toluylenhydrat-*o*-carbonsäure um.

Ich vermuthete, dass in analoger Weise aus der *o*-Zimmtcarbonsäure, welche sich von der Stilben-*o*-carbonsäure nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle des Phenyls Carboxyl steht, die Verbindung



Dihydroisocumarincarbonsäure<sup>1)</sup> (Schmp. 153.5°), entstehen würde, während eine Umlagerung nach anderer Richtung zu



Lacton der  $\alpha$ -Benzhydryl-essigcarbonsäure<sup>2)</sup> (Schmp. 151°) führen müsste.

Der Versuch gestaltete sich in folgender Weise:

1.5 g *o*-Zimmtcarbonsäure löste ich in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und verdünnte die Lösung nach dem Erkalten mit dem dreifachen Volumen Wasser. Aus der mit Thierkohle aufgekochten und filtrirten Lösung schossen beim Erkalten Nadeln an, welche, aus Benzol umkrystallisirt, ohne zu sintern, bei 151.5° schmolzen. Aus Wasser umkrystallisirt, sinterten sie wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.7294 g Subst. verloren bei 100° 0.063 g an Gewicht. — 0.1856 g (bei 100° getrocknete Substanz): 0.425 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.50, H 4.16, 1 Mol. H<sub>2</sub>O 8.57.

Gef. » 62.44, » 4.38, » 8.63.

Eine Titration mit  $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge (Indicator Phenolphthalein) bewies, dass der Körper einbasischer Natur ist; 0.225 g wasserfreier Substanz brauchten zur Neutralisation 10.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge (berechnet 10.3).

Durch Eindampfen mit concentrirter Kalilauge und darauffolgendes Erhitzen wird die Verbindung in *o*-Zimmtcarbonsäure übergeführt.

In allen diesen Eigenschaften stimmt also die Säure mit dem Benzhydrylessigcarbonsäurelacton (II) überein. Allerdings ist nach den vorhandenen Angaben die Dihydroisocumarincarbonsäure I dem Körper II so ähnlich, dass man die Entscheidung zwischen I und II nicht mit voller Sicherheit treffen kann. Bamberger und Lodter geben nämlich an, dass Körper I aus Benzol umkrystallisirt, bei 153.5° scharf schmilzt, aus Wasser umkrystallisirt allerdings zwischen 80 und 90° sintert, um bei 151° zu schmelzen, und sie führen das

<sup>1)</sup> Bamberger und Lodter, Ann. d. Chem. 288, 109.

<sup>2)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 2201 [1877].

Sintern auf Krystallwassergehalt zurück, den sie nicht quantitativ bestimmt haben; dieser könnte, wie ich im vorliegenden Fall beobachtet habe, 1 Mol. betragen. Dass sich meine Verbindung in *o*-Zimmtcarbonsäure überführen lässt, spricht allerdings zu Gunsten des Benzhydrylicarbonsäurelactons, für welches dieser Uebergang hauptsächlich früher nachgewiesen worden ist; allein es ist noch nicht festgestellt, ob nicht auch Dihydroisocumarincarbonsäure derselben Umwandlung fähig ist. Auf einen dahin zielenden Versuch musste ich leider verzichten, da es mir nicht gelang, das nöthige Material zu erhalten.

Das Baryumsalz vorliegender Säure  $(C_{10}H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$  erhält man durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat in Sphärokrystallen, welche leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Von den 4 Mol. Wasser entweichen drei bei  $100^\circ$ , das letzte erst bei  $130^\circ$ .

0.7083 g Sbst. (bei  $100^\circ$ ): 0.0668 g  $H_2O$ . — 0.425 g Sbst. (bei  $130^\circ$ ): 0.052 g  $H_2O$ . — 0.2106 g Sbst. (bei  $100^\circ$  getrocknet): 0.0907 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{14}O_8Ba + 4H_2O$ . Ber. 3  $H_2O$  9.14, 4  $H_2O$  12.19,  $Ba^1$ ) 25.55.  
Gef. » 9.42, » 12.23, » 25.30.

Das Silbersalz,  $C_{10}H_7O_4Ag$ , krystallisirt in seidenglänzenden, weissen, federartig verzweigten, lichtempfindlichen Nadeln:

$C_{10}H_7O_4Ag$ . Ber. Ag 36.12. Gef. Ag 36.41.

Den Aethylester  $C_{10}H_7O_4(C_2H_5)$  der Säure erhielt ich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln oder Tafeln.

0.132 g Sbst.: 0.315 g  $CO_2$ , 0.065 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{12}O_4$ . Ber. C 65.45, H 5.45.  
Gef. » 65.08, » 5.47.

## A n h a n g.

### *Ueber Nitroproducte des Benzalptalids.*

Das nach vielen Richtungen untersuchte Benzalptalid wird bekanntlich durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure bereitet.

Ich habe versucht, Nitroproducte bestimmter Constitution zu gewinnen, indem ich die eine oder andere Componente des Reactionsgemisches durch eines ihrer Nitroderivate ersetzte.

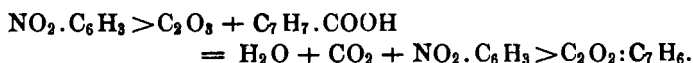
Ich gebe in Folgendem nur eine kurze Beschreibung meiner Versuche, da sie abgebrochen wurden, weil entweder die Ausbeute zu gering oder die Producte zur weiteren Umsetzung ungeeignet waren.

<sup>1)</sup> Ber. für  $C_{20}H_{14}O_8Ba + 1H_2O$ .

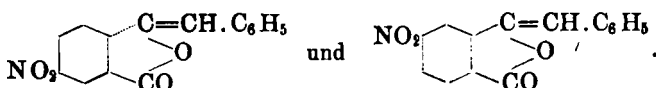
## 1. Nitrophthalsäureanhydride und Phenylessigsäure.

A) Je 1 g  $\alpha$ -Nitrophthalsäureanhydrid, Schmp. 163—164°, und Phenylessigsäure mit 0.02 g frisch geschmolzenem Natriumacetat vermischt, färben sich bereits bei 120° dunkel, und diese Färbung nimmt zu, bis die ganze Masse verharzt ist. Trotz vieler Versuchsänderungen war es nicht möglich, eine Verharzung zu verhindern.

B) Je 2 g  $\beta$ -Nitrophthalsäureanhydrid, Schmp. 114°, und Phenylessigsäure wurden innig gemischt, dazu 0.08 g frisch geschmolzenes, fein geriebenes Natriumacetat zugesetzt und 2 Std. auf 200° im Schwefelsäurebade erhitzt. Die Reaction vollzog sich unter Wasser- und Kohlensäure-Abspaltung, war also voraussichtlich nach folgender Gleichung verlaufen:



Es konnten demnach Benzalnitrophthalide folgender Constitution vorliegen:



In der That scheint das Reactionsproduct aus zwei Körpern zu bestehen. Es schmolz zwischen 215—245° und war in Aether, Chloroform, Eisessig und Toluol sehr leicht löslich. Die Trennung bot wegen der grossen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln grosse Schwierigkeiten. Erst nach vielmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform gelang es, ein Material **a** in kleinen prismatischen Nadeln von dem constanten Schmp. 277° zu erhalten, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten des Chloroforms ein sehr voluminöser Körper **b** hinterblieb, welcher aus mikroskopischen Blättchen bestand, die nach mehrmaligem Wiederauflösen und Verdunsten des Chloroforms den Schmp. 232—233° besaßen. Die Analyse des Körpers **a** resp. **b** ergab folgendes Resultat:

0.178 g Sbst. **a**: 0.44 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.265 g Sbst. **a**: 0.657 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O. — 0.0874 g Sbst. **a**: 4 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1408 g Sbst. **b**: 6.8 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 67.42, H 3.37, N 5.24.  
Gef. » 67.40, 67.54, » 3.65, 3.51, » 5.49, 5.51.

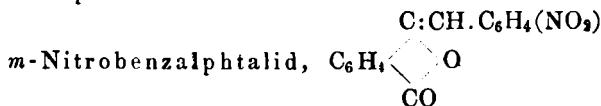
Es liegen also jedenfalls die oben angeführten, structurisomeren *m*- resp. *p*-Benzalnitrophthalide vor. Welchen von den beiden Körpern jedoch die eine oder die andere Benennung zukommt, konnte bisher nicht ermittelt werden, da die Ausbeute an reinem Material nur bis 1½ pCt. der Theorie betrug.



2. *p*-Nitrophenylelessigsäure und Phtalsäureanhydrid.

Je 10 g dieser Körper werden mit 0.2 g Natriumacetat gut gemischt und in einem Kölbchen mit Luftkühlrohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 175–180° erhitzt. Es entweichen Kohlensäure und Wasser. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol ausgekocht und so lange ausgewaschen, bis ein citronengelber Rückstand resultirt. Aus Eisessig krystallisirt dieser in langen, stark lichtbrechenden, gelbbraunen Nadeln, die bei 222° schmelzen; zerrieben geben sie ein hellgelbes Pulver. Die Ausbeute betrug ca. 44 pCt. der Theorie.

Der Körper ist



0.2514 g Sbst.: 0.622 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O. — 0.2492 g Sbst.: 12.4 ccm N (25°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 67.42, H 3.37, N 5.24.

Gef. » 67.32, » 3.47, » 5.53.

Ich musste es bei der Darstellung dieses Körpers bewenden lassen, da die Versuche, ihn z. B. durch Behandlung mit Brom sowie Ammoniak umzusetzen, oder mit Zinn und Salzsäure resp. Jodwasserstoff und Phosphor zu reduciren, erfolglos blieben.

## 436. Johannes Thiele und Karl Jaeger: Ueber Abkömmlinge des Oxyhydrochinons.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

## Oxyhydrochinon-Tribenzoat.

Dasselbe ist leicht darstellbar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxyhydrochinon bei Gegenwart von kohlensaurem oder ätzendem Alkali, oder von Pyridin. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 120°, die merklich schwerer verseifbar sind als das Triacetat.

0.1741 g Sbst.: 0.4722 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » 74.01, » 4.36.

## Nitrirung des Oxyhydrochinons.

Oxyhydrochinon wird von concentrirter Salpetersäure leicht bis zu Oxalsäure oxydirt. Auch bei Anwendung des Triacetates geht die Reaction sehr leicht bis zur Bildung von Nitransilsäure. Trägt