

Elementaranalyse ergab: C 80.51 pCt., H 7.40 pCt., N 5.61 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO$ verlangt C 80.63 pCt., H 7.51 pCt., N 5.53 pCt. Das salzsaure Salz der hydrirten Base krystallisirt in farblosen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 282° schmelzen. Das Salz ist leicht in Alkohol und kochendem Wasser löslich; sehr schwer in kaltem Wasser. Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen: C 70.81 pCt., H 6.62 pCt., N 4.70 pCt., Cl 12.11 pCt. Die Formel $C_{17}H_{19}NO \cdot HCl$ verlangt C 70.46 pCt., H 6.90 pCt., N 4.83 pCt., Cl 12.26 pCt.

Die Lösungen des Salzes geben mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure weisse Niederschläge, Jodkalium-Jodquecksilber fällt ölige Tropfen, Kalium-Cadmium und Kaliumwismuthjodid bilden keine Fällung. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung zuerst olivenbraun, dann purpurroth, wobei sich Eisenhydroxyd ausscheidet. Silberlösungen in sauren und alkalischen Lösungen werden beim Kochen reducirt.

Mit Brom giebt das Salicyl- wie das Para-Oxybenzäthylenchinolin je nach der Menge des zugesetzten Broms und der angewandten Lösungsmittel verschiedene Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

374. S. Dzierzowski: Zur Kenntniss der aus Phenolen und halogensubstituirtten Fettsäuren erhaltenen Ester und Ketone.

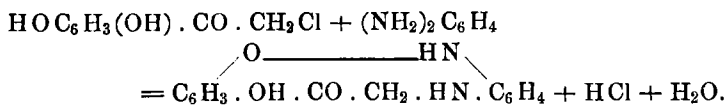
[Aus dem chemischen Laboratorium des kaiserlichen Instituts für experimentelle Medicin zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im 1893er Jahrgang, Seite 154 und 275 des Journals der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft veröffentlichte ich zwei Arbeiten über die Condensationsproducte der halogensubstituirtten Fettsäuren mit Phenolen und über einige basische Producte, die durch Einwirkung verschiedener Amine auf diese Condensationsproducte entstehen. Aus Brenzcatechin und Chloressigsäure, Bromessigsäure, α -Chlor- und α -Brom-Propionsäure und α -Brombuttersäure erhielt ich bei Anwendung von Phosphoroxychlorid als Condensationsmittel die entsprechenden halogensubstituirtten Ketone des Brenzcatechins; aus Phenol, Hydrochinon und Guajacol werden unter gleichen Bedingungen nicht Ketone, sondern halogensubstituirtte Ester erhalten. Resorcin, mit Phosphoroxychlorid und Chloressigsäure erhitzt, lieferte einen gelbrothen, stark grün fluorescirenden Farbstoff. Aus dem Chloracetobrenzcatechin und dem vom Professor Nencki dargestellten Chloracetopyrogallol habe ich durch Einwirkung von Ammoniak,

Methylamin, Dimethylamin, Anilin, Monomethylanilin, Dimethylanilin, *p*-Amidophenetol, Chinolin, Pyridin und Piperidin verschiedene basische Producte erhalten, die sämmtlich, sei es als solche, sei es in Form ihrer Salze, schön krystallisiren und leicht zu erhalten sind.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde das Verhalten der 3 isomeren Phenylendiamine zu den Chloroxyketonen ermittelt. Nach den Versuchen, die Herr J. Tschistowitsch in unserem Laboratorium angestellt hat, ist es nur gelungen, die Verbindung aus Ortho-Phenylendiamin mit dem Chloracetobrenzcatechin und Chloracetopyrogallol zu erhalten. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, geht die Reaction mit beiden Ketonen nach folgendem Schema vor sich, z. B. mit dem Chloracetobrenzcatechin:



Anhydrophenylendiimidoglycobrenzcatechin wird auf folgende Weise bereitet: Zwei Moleküle der Diaminbase werden auf dem Wasserbade circa 2 Stunden erhitzt, bis die anfangs flüssige Reaktionsmasse vollständig erstarrt. Das erhaltene Product wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in Eisessig aufgelöst. Nach Zusatz der doppelten bis dreifachen Menge Wasser zu der essigsäuren Lösung fällt der Körper in gelben, nadelförmigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung ist in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich, dagegen fast gar nicht in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie schwer, dagegen leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure. Aus der schwefelsäuren Lösung wird der Körper durch Zusatz von Wasser in rothgefärbten Nadeln unverändert wieder gefällt. Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 245°, ohne zu schmelzen, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2595 g Substanz liefern 0.6269 g CO₂ und 0.1086 g H₂O oder 65.88 pCt. »C« und 4.43 pCt. »H«. 0.2612 g Substanz gaben 0.6279 g »CO₂« und 0.0997 g »H₂O« oder 65.56 pCt. »C« und 4.24 pCt. »H«. Stickstoff wurde in einem Falle 11.31 pCt., in dem anderen 11.28 pCt. erhalten.

Um die Anzahl der freien Hydroxyle nachzuweisen, wurde das Acetylderivat des Körpers nach der Liebermann'schen Methode dargestellt. Das in farblosen Nadeln krystallisirende Product schmilzt bei 141°, ist in Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure und lässt sich aus der letzteren gut umkrystallisiren. Die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung:

0.2575 g Substanz lieferten 0.6420 g CO₂ und 0.1084 g H₂O oder 67.99 pCt. Kohlenstoff und 4.63 pCt. Wasserstoff. 0.2494 g Substanz gaben 0.6214 g CO₂ und 0.1026 g H₂O oder 67.95 pCt. »C« und 4.57 pCt. »H«.

Die Zahlen entsprechen der Formel $C_{16}H_{17}N_2O_3$ und zeigen, dass nur ein Acetyl in das Molekül der Verbindung eingetreten ist. Dies, sowie der Umstand, dass das Acetylderivat mit Eisenchlorid nicht mehr Farbenreaction giebt, sprechen dafür, dass ein Hydroxyl durch Acetyl ersetzt wird und nicht ein Imidwasserstoff, wie man auch erwarten könnte.

Auf gleiche Weise kann das Anhydrophenylendiimidoglycopyrogallol dargestellt werden. Zwei Moleküle des Orthophenylendiamins werden mit einem Molekül Chlorgallacetophenon auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse erstarrt. Das Reactionsproduct wird in heissem Eisessig gelöst und von dem ungelösten Theil abfiltrirt, worauf beim Erkalten das neue Product in bräunlich gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Dieser Körper verhält sich in allen seinen Lösungs- und anderen Eigenschaften ganz dem Producte aus Brenzcatechin ähnlich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich leicht auf und wird daraus durch Wasser in rothgefärbten Nadeln gefällt.

Die alkoholische Lösung des Körpers wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Diese Färbung spricht dafür, dass jetzt in der Verbindung gleich wie im Brenzcatechin nur zwei benachbarte Hydroxyle freisind. — Die Verbindung wird bei 290° ohne zu schmelzen zersetzt und ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0.2595 g Substanz liefern 0.6269 g CO_2 und 0.1086 g H_2O , was 65.88 pCt. »C« und 4.43 pCt. »H« entspricht. 0.2612 g Substanz gaben 0.6279 g CO_2 und 0.0997 g H_2O , was 65.56 pCt. »C« und 4.24 pCt. »H« entspricht. Stickstoff wurde in einem Falle N 11.31 pCt., in dem anderen N 11.28 pCt. erhalten.

Das durch Erhitzen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellte Acetylderivat krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 143° schmelzen und am besten durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Analyse ergab, dass hier zwei Wasserstoffe durch Acetyle ersetzt sind, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

0.3349 g Substanz liefern beim Verbrennen 0.7778 g CO_2 und 0.1301 g H_2O , was 63.33 pCt. »C« und 4.31 pCt. »H« entspricht, Stickstoff wurden 7.78 pCt. gefunden.

Die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ verlangt C = 63.52 pCt., H = 4.70 pCt., N = 8.23 pCt.

Das aus Anilin und Chloracetobrenzcatechin erhaltene Anilid, $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, reagirt sehr leicht mit salpetriger Säure. Für die Reaction ist am zweckmässigsten, das Anilid in Form seines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Das schwefelsaure Salz wird durch Auflösen des Anilids in conc. Schwefelsäure und Ver-

dünnen mit Wasser erhalten. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, krystallwasserfreien Nadeln, die bei 208° schmelzen.

0.2522 g des Salzes gaben 0.0866 g BaSO₄ oder 14.14 pCt. H₂SO₄ und enthielten 4.80 pCt. Stickstoff.

Die Formel (C₆H₃(OH)₂ · CO · CH₂ · NH · C₆H₅)₂SO₄H₂ verlangt 14.77 pCt. SO₄H₂ und 4.81 pCt. N.

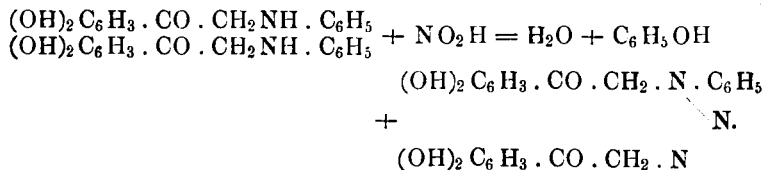
Zur Nitrosirung wird das Salz in kaltem Wasser aufgelöst, mit Eis abgekühlt und mit der äquivalenten Menge einer ebenfalls eiskalten Natriumnitritlösung versetzt. Die Lösung wird milchig und beim Umrühren sammelt sich am Glasstabe und an den Wänden des Gefässes ein bräunlich gefärbtes zähes Harz an. Nach vollständigem Absetzen des Harzes und Klären der Flüssigkeit wird die wässrige Schicht abgessen, das Harz durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit heissem Wasser geschüttelt, wobei sich das Harz in einen Krystallbrei verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Substanz gereinigt. Das so erhaltene Product krystallisirt in schönen, gelblichen, feinen Nadeln, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Elementaranalyse wurde folgende procentische Zusammensetzung gefunden:

Procente: C 62.70, H 4.48.
» 62.61, » 4.75, N 10.09.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der empirischen Formel C₂₂H₁₉N₃O₆, welche C = 62.70 pCt., H = 4.51 pCt., N = 9.98 pCt. verlangt.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Anilid lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Ist diese Interpretation richtig, so sind für die beste Ausbeute auf 1 Aequivalent des Nitrits 2 Aequivalente des Anilids erforderlich und unter den Reactionsproducten muss Phenol vorhanden sein. Ich habe Beides bestätigen können. Bei der wiederholten Darstellung habe ich nur ein halbes Aeq. Natriumnitrit verbraucht und ganz wie im ersten Falle dieselbe Substanz in nahezu theoretischer Menge erhalten. Die Mutterlauge von dem entstandenen, anfangs harzigen Product habe ich zur Hälfte des Volumens abdestillirt und in dem Destillat das Phenol mit Bromwasser ausgefällt. Das erhaltene Tribromphenol habe ich durch Schmelzpunktbestimmung und Elementar-

analyse mit dem Tribromphenol identificirt. Der Körper, den ich Pyrocatechuglykophenyltriazin nennen will, löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich gut in kochendem, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol und Chloroform. Der Körper ist sehr unbeständig; von Alkalien und Alkalicarbonaten wird er mit gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen wird er unter Auftreten eines Geruchs nach Isonitril gespalten. Durch Mineralsäuren wird er ebenfalls unter Bildung von salpetriger Säure gespalten.

Eine weitere Bestätigung der obigen Formel des Pyrocatechuglykophenyltriazins ist die ihm Homologe aus Toluidglykobrenzcatechin erhaltene Verbindung, die den Analysen zufolge nach der Formel $C_{23}H_{22}N_3O_6$ zusammengesetzt ist.

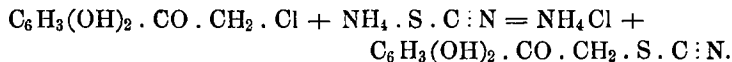
Die Darstellungsweise dieser Verbindung ist ganz der beschriebenen analog. Das Pyrocatechuglykolytriazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in krystallwasserfreien prismatischen Nadeln, die bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

0.2844 g Substanz gab 0.658 g CO_2 und 0.1306 g H_2O oder 5.14 pCt. »H« und 63.14 pCt. »C«. 0.2806 g Substanz liefern 23.3 ccm N-Gas bei $15^{\circ} C.$ und 770 mm Barom., das heisst 9.81 pCt. N.

Die Formel $C_{23}H_{22}N_3O_6$ verlangt C = 63.30 pCt., H = 5.04 pCt., N = 9.63 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers sind dem vorigen ähnlich, nur ist er gegen die Einwirkung der Säuren und Alkalien etwas resistenter. Alle Versuche, den Körper in saurer oder alkalischer Lösung zu reduciren, sind misslungen. Stets spaltet sich diese Verbindung unter Entwicklung von Isonitril.

Wird concentrirte wässrige Lösung des Chloracetobrenzcatechins und Chloracetopyrogallols mit Ammonium- oder Kaliumrhodanat gekocht, so wird das Chloratom durch den Rhodanrest ersetzt, entsprechend der Gleichung:



Das Rhodanglykobrenzcatechin wird am zweckmässigsten auf folgende Weise dargestellt: 20 g Chloracetobrenzcatechin werden in 600 ccm Wasser gelöst, der Lösung 80 g Rhodanammonium zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich grau gefärbte Krystalle ab, die kein Chlor, wohl aber Schwefel und Stickstoff enthalten. Die Krystalle werden abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Rhodanat krystallisirt in farblosen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und zwischen $147-150^{\circ} C.$ schmelzen. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser und Alkohol, weniger in Benzol, Chloroform und Aether. Mit Eisen-

chlorid färbt sich die wässrige und alkoholische Lösung dunkelgrün; ammoniakalische Silberlösung wird durch das Rhodanat unter Spiegelbildung reducirt. Die Elementaranalyse ergab: 6.67 pCt. Stickstoff, 52.02 pCt. Kohlenstoff und 3.65 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C_9H_7O_3NS$ verlangt $N = 6.69$ pCt., $C = 51.91$ pCt., $H = 3.35$ pCt.

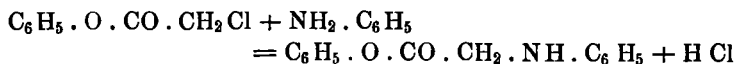
Auf gleiche Weise wird das Rhodanglykopyrogallol dargestellt. Der Körper krystallisirt in farblosen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten und bei 196° schmelzen; auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dem Product aus Brenzcatechin ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_9H_7NO_4S$.

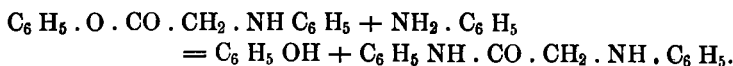
Procente: C 48.00, H 3.11, N 6.19, S 14.22.

Gef. » » 47.69. » 3.21, » 6.14, » 13.93.

Bei der Einwirkung der Amine auf die Chloressigsäureester wird das Chloratom leicht durch das basische Radical ersetzt, gleichzeitig aber wirkt ein zweites Molekül der Base verseifend ein, so dass in letzter Instanz nur substituirte Glykocolle erhalten werden. Die Einwirkung z. B. des Anilins auf Phenolchloressigsäureester verläuft auf folgende Weise:



und in der zweiten Phase:



Bei der Einwirkung von Anilin auf Phenol oder Hydrochinonchloressigsäureester erhielt ich in beiden Fällen ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, das in beiden Fällen, wie die Elementaranalyse und der Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigte, eine und dieselbe Substanz, d. h. Phenylglykocollanilid war. Die aus Phenol- resp. Hydrochinonchloressigsäure erhaltenen Körper schmolzen bei 111° C. und bei der Analyse ergaben sie folgende Zahlen:

a) Körper aus Phenolchloressigsäureester:

Procente: C 74.48, H 6.4, N 12.31.

b) Körper aus Hydrochinonchloressigsäureester:

Procente: C 74.70, H 6.34, N 12.42.

Die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ verlangt: Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Ich habe versucht, Anilin in verschiedenen Verhältnissen auf die Ester einwirken zu lassen, in der Hoffnung, dass beim unzureichenden Anilin dasselbe nur substituierend und nicht verseifend wirken werde; doch ist es mir nicht gelungen, das gesuchte Zwischenproduct zu bekommen. Stets wurde das Phenylglykocollanilid erhalten, das schon

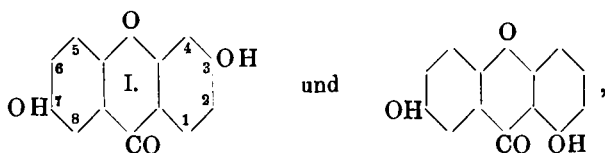
früher von Willm und Wischin¹⁾ und später von Paul J. Meyer²⁾ untersucht wurde.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass ich den Dimethyläther des Acetobrenzcatechins, $C_6H_3(OCH_3)_2.CO.CH_3$, dargestellt habe, der sich als identisch mit der Acetoveratron von Neitzel³⁾ erwiesen hat. Der Dimethyläther krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen, die bei 48° schmelzen und bei 5 mm Druck bei 207° siedend. Es geht hieraus hervor, dass das durch Reduction des Chloracetobrenzcatechins mittels Zinn und Salzsäure von mir dargestellte Acetobrenzcatechin, für das ich den Schmp. bei 116° gefunden habe, identisch ist mit dem Acetoprotocatechon von Neitzel, für welchen Körper er den Schmp. bei $96-98^\circ$ angegeben hat.

375. St. v. Kostanecki: Ueber die Constitution des Euxanthon.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Ueber die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Euxanthon hat man bereits mehrmals die Ansichten geändert. Nach der Ausführung der Euxanthon synthese (aus Hydrochinoncarbonsäure und β -Resorecylsäure durch Graebe⁴⁾) schien allerdings diese Frage im Sinne der Formel I (s. u.) gelöst worden zu sein; indessen zeigten bald nachher Nessler und ich⁵⁾, dass das Euxanthon auch durch Paarung von Hydrochinoncarbonsäure mit Resorcin entsteht, dass ihm somit zwei Formeln:



zukunft kommen können, zwischen welchen erst weitere Versuche entscheiden konnten.

Bei der Untersuchung der Oxyxanthone habe ich nun eine Reihe von Thatsachen kennen gelernt, die sich viel besser mit der neuen Formel II des Euxanthon in Einklang bringen lassen. Diese Beobachtung habe ich in Gemeinschaft mit den Herren W. Howald und Ph. Schidrowitz weiter verfolgt, um die Auffassung des Euxanthon als 1,7-Dioxyxanthon durch eingehendere Versuche zu prüfen.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 74.

²⁾ Diese Berichte 8, 1158.

³⁾ Neitzel, diese Berichte 24, 2363.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1405.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3983.