

rohr wenigstens theilweise unter Rückbildung des Nitrils und der Phtalsäure gespalten. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser liefert er ein Dinitroproduct, $C_{17}H_9N(NO_2)_2O_8$, welches aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmp. 187—188° anschießt und sich sehr schwer in Alkohol und Ligroin, besser in Chloroform und Essigester löst.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_9N_3O_8$.

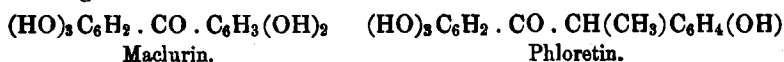
Procente: Pt 11.97.
Gef. » » 11.80.

283. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Maclurins und Phloretins.

(Eingegangen am 6. Juni.)

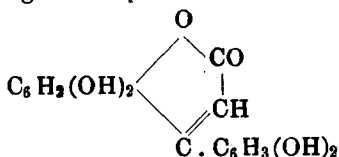
In einer kurzen Mittheilung¹⁾ über das Maclurin und Phloretin sprachen wir im vorigen Jahre die Ansicht aus, dass diese beiden Körper eher als Ketonderivate, als, wie das bis dahin von der Mehrzahl der Chemiker geschah, als gemischte Aether aufzufassen seien.

Weil diese beiden Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron uns Condensationsproducte lieferten, ähnlich denen, die man aus gewissen Oxyketonen erhält, glaubten wir ihnen die folgenden Formeln zuschreiben zu müssen:



Nach unserer Veröffentlichung erschienen nun zwei Arbeiten, die eine von König und v. Kostanecki²⁾ über das Maclurin und die andere von H. Abbot Michael³⁾ über das Phloretin, die, wie man sehen wird, direct und indirect unsere frühere Annahme bestätigen.

v. Kostanecki, der von einem ähnlichen Gesichtspunkt wie wir ausging, erhielt aus dem Maclurin mit Hilfe der Schotten'schen Methode ein Pentabenzoylderivat und trug so dazu noch mehr bei, die Ketonformel zu bestätigen. Aus seinen Resultaten und den unsrigen geht somit hervor, dass das Maclurin als (2.4.6; 3'4')-Pentaoxybenzophenon aufzufassen ist. Das von uns im vorigen Jahre beschriebene Condensationsproduct wäre demnach die Tetraacetylverbindung des entsprechenden Tetraoxyphenylcumarins



¹⁾ Diese Berichte 27, 1627.

²⁾ Diese Berichte 27, 1994 u. 2000.

³⁾ Diese Berichte 27, 2686.

das wir damals in freiem Zustande nicht völlig rein erhalten konnten. Das Maclurin erscheint uns interessant, weil es als Grundverbindung gewisser in der Cotorinde vorkommender Körper oder Verbindungen, die sich aus letzteren erhalten lassen, aufzufassen ist. — Wie man sieht, stehen die folgenden »Cotoïne« in sehr naher Verwandtschaft zum Maclurin.

Name	Formel	Schmelzp.
Maclurin	$C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$	
Cotogenin	$C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$	217°
	$C_6H_2(OCH_3)_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$	154 — 154.5°
	$C_6H_2(OCH_3)(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2C_2H_5)(OH)$	150 — 151°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OH)$	180°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$	157°
	$C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$	162°
Protocotoïn	$C_6H_2(OCH_3)_2(OH) \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$	141 — 142°
Oxyleucotin	$C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_3)$	134 — 135°

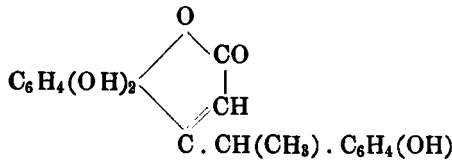
Schon vor 3 Jahren¹⁾ sahen wir diese Beziehung zwischen dem Maclurin und einigen »Cotoïnen« voraus und freuen uns, dass unsere damalige Annahme durch den Versuch jetzt vollständig bestätigt wurde.

Ueber das Phloretin erschien, wie wir schon erwähnten, nach unserer letzten Mittheilung eine Arbeit von H. Abbot Michael, in der ein bei 94° schmelzendes Acetylderivat beschrieben ist, das indessen nur drei Acetylgruppen enthalten soll. Diese Thatsache, auch wenn sie wahr wäre, würde nicht genügen, um die von A. Michael angenommenet Formel » $C_6H_3(OH)_2O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_4(OH)$ « wahrscheinlich zu machen. Zum Glück ist uns indessen jede Discussion hierüber erspart, denn die in Rede stehende Verbindung enthält nicht drei Acetylgruppen, sondern ist vielmehr Tetraacetylphloretin.

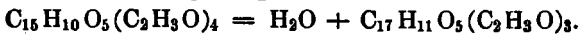
Kocht man Phloretin mit Essigsäureanhydrid, oder auch, wendet man, wie dies H. Abbot Michael thut, kleine Mengen von essigsaurem Natron oder andere Condensationsmittel an, so erhält man nicht das von uns beschriebene, bei 173° schmelzende Product, sondern eine bei 94° schmelzende Verbindung. Eine analoge Beobachtung, die wir bestätigen können, machte jüngst O. Hesse beim Cotoïn. Auch das Cotoïn liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid allein nur die Diacetylverbindung, ohne dass auch nur Spuren des Condensationsproductes, des Bioxymethylacetylphenylcumarins, das sich hingegen gleichzeitig mit der Diacetylverbindung bei Anwendung von überschüssigem essigsauren Natron bildet, sich vorfinden.

¹⁾ Gazzetta chimica 1892, 22, [1] 490.

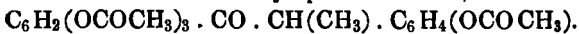
Das Phloretin verhält sich also wie das Cotoïn und seine Constitution entspricht demnach der oben angegebenen Formel. Dem von uns im vorigen Jahre beschriebenen Cumarinderivat kommt demnach folgende Formel zu:



und die Triacetylverbindung des letzteren bildet sich aus dem Tetraacetylphloretin durch Abspaltung eines Moleküls Wasser.



Tetraacetylphloretin,



Diese Verbindung erhielten wir, als wir 10 g Phloretin mit 50 g Essigsäureanhydrid während 3 Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler kochten. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids blieb eine weiche Masse zurück, die nach vorübergehender Behandlung mit Wasser schliesslich aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert wurde. So erhielten wir in guter Ausbeute schliesslich farblose, bei 94° schmelzende Prismen. Den in den ersten alkoholischen Mutterlängen in geringer Menge enthaltenen dick-ölgigen Rückstand haben wir nicht weiter untersucht.

Schon die Analysen der krystallinischen Verbindung lassen eher auf ein Tetraacetat als auf eine Triacetylverbindung schliessen, obwohl natürlich die procentische Zusammensetzung der beiden Körper keine sonderlich verschiedene ist.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_9$	Procente: C	62.44,	H	4.97.
» » $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$	» »	63.00,	»	5.00.
	Gef. » »	62.14, 62.47,	»	4.92, 5.13.

Um diese Frage endgiltig zu entscheiden, suchten wir zunächst die in der Verbindung enthaltene Menge von Essigsäure nach der Herzig'schen Methode¹⁾ zu bestimmen; da dieselbe uns indessen nicht genaue Zahlen lieferte, bestimmten wir, wie dies Liebermann²⁾ zuerst beim Acetylquercitin ausführte, mit Hilfe von Schwefelsäure die Menge von Phloretin in der in Rede stehenden Acetylverbindung.

Die Acetylbestimmung nach der Herzig'schen Methode lieferte uns folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$	Procente: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	38.91.
» » $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$	»	32.25.
	Gef. »	36.45, 35.98.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 5, 90.

²⁾ Da das Phloretin nicht ganz unlöslich ist in der sauren Flüssigkeit, so wurde auch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung getragen.

Obwohl diese Zahlen nun wenig genau sind, beweisen sie doch schon zur Genüge, dass die in Rede stehende Verbindung mehr als drei Acetylgruppen enthält; dass dieselbe indessen zweifelsohne als Tetraacetylverbindung anzusprechen ist, ergab sich bei der Bestimmung der Phloretinmenge nach der erwähnten Liebermann'schen Methode ¹⁾.

Analyse: Ber. für	$C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4$	Procente:	Phloretin	61.99.
» »	$C_{15}H_{11}O_5(C_2H_3O)_3$	»	»	68.50.
	Gef.	»	»	62.50, 61.49.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phloretin.

Das Verhalten der Derivate des Phloroglucins zu Alkoholjodüren erinnert bekanntlich sehr an das des Phloroglucins selbst: nur sehr schwer gelingt es, die entsprechenden gemischten Aether zu erhalten, statt dessen bilden sich vorwiegend verschiedene Verbindungen, in denen die Alkoholradicale Wasserstoff im Benzolkern ersetzen. So geschieht es beim Cotoïn ²⁾ und so auch in unserem Fall beim Phloretin.

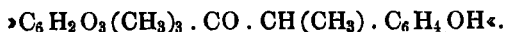
18 g Phloretin, eingetragen in eine Lösung von 15 g Kalihydrat in 90 ccm Methylalkohol, wurden mit 50 g Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler verbundenen und durch eine Quecksilbersäule abgesperrten Kölbchen zusammengebracht. Die Reaction, die schon langsam in der Kälte sich vollzieht, wird durch schliessliches gelindes Erhitzen im Wasserbad ganz zu Ende geführt. Nach Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein harziger Rückstand, der sich fast vollständig in wässriger Kalilauge löst. Der sehr geringe unlösliche Antheil lässt sich leicht durch Lösen in Aether entfernen. Die Hauptmenge fällt beim Ansäuern der wässrigen Lösung in Gestalt einer braunen Harzmasse heraus. Letztere löst sich leicht in heissem Alkohol und aus der kalten braunen Lösung scheidet sich bei genügender Concentration eine krystallinische Verbindung ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gelb gefärbte, bei 152° schmelzende Blättchen darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_5$.

Procente: C 68.36, H 6.33.

Gef. » » 67.95, 68.21, » 6.33, 6.40.

Die neue Verbindung, ein Trimethylphloretin, enthält keine Oxymethylgruppe; die Constitution derselben ist daher folgende:



In der alkoholischen Lösung, aus der sich die oben erwähnten Krystalle des Trimethylphloretins ausscheiden, sind natürlich noch andere Körper enthalten, wir verzichteten jedoch, dieselben zu isoliren,

¹⁾ Diese Berichte 17, 1682.

²⁾ Diese Berichte 27, 416.

behandelten vielmehr das ganze Product von Neuem mit Jodmethyl. Zu dem Zweck wurde der Alkohol entfernt und auf den Rückstand von Neuem, wie oben beschrieben, Jodmethyl einwirken gelassen.

Man erhält so wieder einen kleinen, in Alkali unlöslichen Antheil, der sich durch Aether entfernen lässt. Die lösliche Hauptmenge wird angesäuert und dann ausgeäthert. Der so erhaltene Aetherrückstand stellt eine dick-ölige Flüssigkeit dar, die jedoch nach längerem Verweilen über Schwefelsäure fest wird. Aus Petroleumäther lässt er sich gut umkrystallisiren und erhält man so gelbgefärbte Blättchen, die ihrerseits nochmals einige Male aus Alkohol krystallisirt, die gelbe Farbe bewahren und bei 58° schmelzen. Diese Verbindung stellt den Methyläther des oben erwähnten Körpers dar und besitzt somit die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_5$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_5$.

Procente: C 69.09, H 6.66.

Gef. » » 69.25. » 6.97.

Sie enthält eine Methoxylgruppe, die sich mittels der bekannten Zeisel'schen Methode nachweisen lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_4(\text{OCH}_3)$.

Procente: OCH_3 9.39.

Gef. » » 9.37.

und ihre Constitution wird demnach die folgende sein:



Mit Jodwasserstoffsäure behandelt, liefert sie wieder den oben erwähnten, bei 152° schmelzenden Körper.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$.

Procente: C 68.36, H 6.33.

Gef. » » 68.08, » 6.52.

Der oben erwähnte, in Alkalien unlösliche Antheil des ursprünglichen Reactionsproducts stellt nach dem Entfernen des Aethers eine braune dicke Flüssigkeit dar, die nach längerem Stehen zum Theil fest wird. Durch öfteres Krystallisiren des in Alkohol unlöslichen Antheils aus Petroläther erhält man leicht weisse Nadelchen, die jedoch, schon nach dem Schmelzpunkt $115-125^{\circ}$ zu urtheilen, keine einheitliche Verbindung vorstellen. Die geringe Menge gestattete uns leider nicht, den Körper völlig zu reinigen; die trotzdem ausgeführte Methoxylbestimmung (gefunden 28.11 pCt. OCH_3) erweist indessen einen hohen Methoxylgehalt.

Unsere Versuche, weitere Mengen dieses Körpers durch ein öfter fortgesetztes Methyliren der bei 58° schmelzenden Verbindung zu erhalten, waren leider vergebens. Die erwähnte Verbindung bleibt zum grössten Theil unverändert, und der bei der weiteren Methylirung sich bildende, in Alkali unlösliche Antheil stellt eine zwischen $110-200^{\circ}$

siedende Flüssigkeit dar, ein Gemisch verschiedener Körper, die wir nicht weiter untersucht haben.

Die Methylierung des Phloretins ist also zum grössten Theil wenigstens, sobald sich einmal das bei 58° schmelzende Product gebildet hat, beendet.

Bologna, im April 1895.

284. N. Menschutkin: Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze.

(Eingegangen am 7. Juni).

Mit der Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeiten der Amine begeben sich auf einen in letzter Zeit viel betretenen Boden. Noch im letzten Jahre, dem Vorbilde Ostwald's¹⁾ nach, hat Bredig²⁾ die Affinitätsgrössen der Basen durch die Bestimmung ihrer Leitfähigkeit in wässrigen Lösungen festgestellt. Ihm ist Walker³⁾ auf demselben Wege vorangegangen. Auch hat der vorzeitig dahingegangene E. Lellmann⁴⁾ dieselbe Frage durch Bestimmung des Theilungsverhältnisses einer Säure zwischen zwei um dieselbe concurrirenden Basen zu beantworten gesucht. Ich zögere nicht auch meine diesbezüglichen Untersuchungen zu veröffentlichen, da dieselben mittels einer von den vorigen gänzlich verschiedenen Methode unter Ausschluss von Wasser ausgeführt sind und Resultate ergaben, die sich nicht immer, vielleicht eben durch die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen verursacht, mit denen meiner Vorgänger decken und neue Seiten in der uns interessirenden Frage erblicken lassen.

Um die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine erforschen zu können, war es erforderlich, eine solche Bildungsweise dieser Verbindungen zu wählen, bei der man die Bildung sämtlicher Formen erwarten konnte. Eigentlich war keine Wahl zu treffen, da nur die Methode von A. W. v. Hofmann — die Einwirkung der Halogenalkyle auf Ammoniak und Amine — sämtliche Verbindungen darzustellen erlaubt. Ich muss auf die ausführliche Abhandlung verweisen, um zu zeigen, in welcher Weise es gelungen ist, in vielen Fällen diese Reaction so zu zergliedern, dass dieselbe zur Bildung einzelner Amine führte.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 352.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 289.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 319.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 260, 262.