

Mit Phenylhydrazin reagierte es unter Blausäure-Abspaltung und Bildung von Benzoylphenylhydrazin. Eine größere Menge wurde in Benzoylameisensäure verwandelt.

Im Gegensatz zu Chlor und Brom wirkt Jod nicht auf die wäßrige Lösung von Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitril ein.

647. Hermann Leuchs und Arthur Geserick:
Über die Synthese und Umwandlungen des Phloroglucin-di-
(tri)carbonsäureesters; über die Kondensation N-haltiger Ester
und die Darstellung von Natriumcyanat.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. November 1908.)

Der von A. Baeyer¹⁾ synthetisch erhaltene vermeintliche Phloroglucintricarbonsäureester ist später noch einige Male untersucht worden. Aber stets ist der Ester als Tricarbonsäureester, sind seine Derivate mit einer Ausnahme als solche des Triesters angesehen worden. Erst Ch. W. Moore²⁾ hat in einwandfreier Weise durch Analysen, Bestimmung des Molekulargewichts und der Äthylgruppen nachgewiesen, daß bei der Natrium-Kondensation des Malonesters der Dicarbonsäureester des Phloroglucins entsteht. Da diese Arbeit ziemlich unbekannt zu sein scheint und der Ester immer wieder als Tricarbonsäureester in der Literatur angeführt wird, möchten wir ausdrücklich auf ihr Ergebnis hinweisen.

Eine Beobachtung, die wir bei der Gewinnung des Esters gemacht haben, gibt die Erklärung für diesen Verlauf der Synthese. R. Willstätter³⁾ hatte als Zwischenprodukt der Kondensation Acetontricarbonsäureester isolieren können und wohl auch Acetondicarbonsäureester, wie aus seiner Arbeit hervorzugehen scheint. Daneben hatte er das Auftreten einer beträchtlichen Menge Essigester konstatiert, der, wie er zuerst vermutete, nach folgender Gleichung sich durch die Wirkung des Natriumäthylats gebildet hatte:

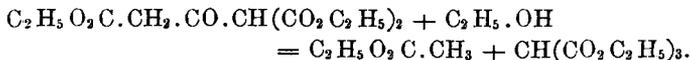


¹⁾ Diese Berichte 18, 3457 [1885].

²⁾ Proc. Chem. Soc. 19, 276. Journ. Chem. Soc. 85, 165.

³⁾ Diese Berichte 32, 1272 [1899].

Da er jedoch Kohlensäureester nicht finden konnte, nahm er einen Zerfall des Acetontricarbonsäureesters an:



Durch eine Änderung der Versuchsbedingungen ist es uns leicht gelungen, Kohlensäureester in ziemlich erheblicher Menge zu isolieren, nämlich 52 g analysenreine Substanz bei 840 g verbrauchtem Malonester.

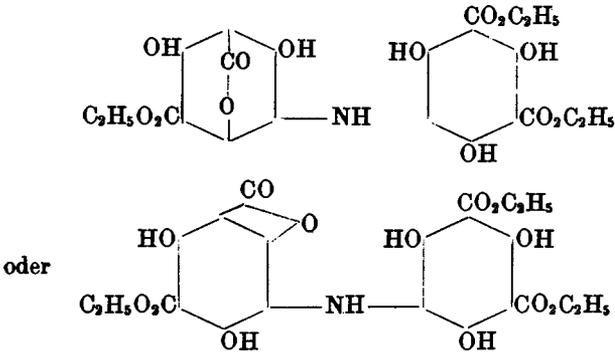
Nachdem so die Aufspaltung des Malonesters in Essigester und Kohlensäureester nachgewiesen ist, darf man den Verlauf der Synthese des Phloroglucindicarbonsäureesters in dieser Weise erklären: 2 Moleküle Malonester vereinigen sich zu Acetontricarbonsäureester und dieser reagiert weiter nicht mit einem Molekül Malonester, wie Willstätter nach der falschen Formel des Endproduktes annehmen mußte, sondern mit einem Molekül Essigester, der entstanden ist, wie oben angegeben. Oder es kann auch ein Molekül Malonester mit einem Molekül Essigester zu Acetondicarbonsäureester zusammentreten und dieser dann mit einem Molekül Malonester reagieren.

Wir haben versucht, noch auf einem anderen Weg zu dem Derivat des Phloroglucins zu gelangen. Als wir Aluminiumchlorid auf Malonester einwirken ließen, trat Salzsäure-Entwicklung ein; das gesuchte Produkt entstand jedoch nicht; neben viel unverändertem Ester wurde merkwürdigerweise krystallisierter Aluminiummalonester erhalten, der im Gegensatz zu den übrigen Metallverbindungen gegen Säuren völlig beständig ist, wie schon aus seiner Darstellung hervorging. Er ist bisher nur durch Einwirkung von Aluminium-amalgam¹⁾ auf Malonester dargestellt worden.

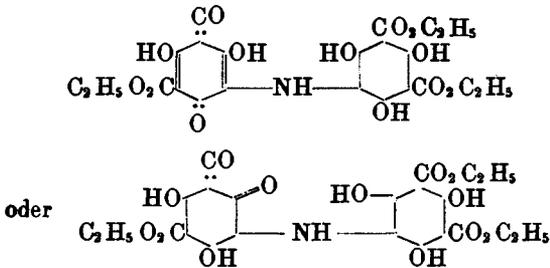
Wir untersuchten das Verhalten des Phloroglucin-dicarbonsäureesters gegen konzentrierte Salpetersäure. Er reagiert damit schon in der Kälte leicht und in verschiedener Weise, denn wir konnten aus dem stark gefärbten Reaktionsgemisch drei verschiedene Körper isolieren. Der erste ist farblos und ist der Nitro-phloroglucin-dicarbonsäureester, der zweite citronengelb, der dritte dunkelrot. Diese beiden sind isomer und kompliziert zusammengesetzt, da sie aus 2 Molekülen Ester sich gebildet haben, die durch die Imidogruppe verbunden worden sind. Sie sind deshalb als Derivate des Diphenylamins anzusehen, und sie müssen entstanden sein durch sekundäre Reduktion primär vorhandenen Nitrokörpers. Außerdem hat noch Abspaltung von einem Molekül Alkohol stattgefunden, wie wir annehmen, in folgender Weise:

¹⁾ Tischtschenko, Chem. Zentralbl. 1900, I, 12.

bei dem gelben Ester:



bei dem roten Ester:



Lactonartige Anhydride von Phenolcarbonsäuren sind schon bekannt, meist allerdings nur in polymolekularer Form mit Wasserabspaltung zwischen verschiedenen Molekülen wie das Tetrasalicylid. Ein einfaches Lacton scheint hingegen ein Ester zu sein, der gleichfalls ein Derivat des Phloroglucins ist, und den der eine von uns durch Erhitzen von Malonsäureäthylesterchlorid¹⁾ erhalten hat. Es ist dies das *p*- oder *o*-Monolacton des Phloroglucintricarbonsäureesters, und die Formeln des gelben Esters sind ähnlich gewählt.

Die für den roten Ester aufgestellte Formel läßt ihn als Chinon von eigenartigem, noch nicht bekanntem Typus erscheinen. Sie gründet sich vor allem darauf, daß er äußerst leicht reduziert wird. Es genügt schon kochender Alkohol, um ihn in ein stark gefärbtes Produkt zu verwandeln, welches 2 H mehr und 1 H₂O weniger enthält. Leichter findet die Reduktion natürlich durch schweflige Säure statt.

Dieses Produkt wird in wechselnder Menge auch bei der Isolierung des Chinonesters erhalten, da dabei Alkohol verwendet wird. So haben wir es auch zuerst bekommen.

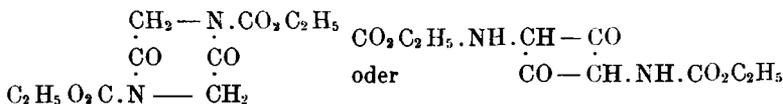
¹⁾ Diese Berichte **39**, 2461 [1906].

Die Konstitutionsformeln der drei eben besprochenen Ester stehen natürlich keineswegs fest, da noch verschiedene andere Möglichkeiten vorhanden sind. Es scheint ferner auch, als ob sich von den beiden Sechsringen im Molekül der eine als Benzol-, der andere als hydrierter Ring verhielte. Die Analyse der Acetylderivate spricht dafür, doch liegen gerade bei diesen die Verhältnisse wegen der geringen Zahlenunterschiede wenig günstig.

Die Reaktionen der Körper sollen deshalb weiter untersucht werden, auch die Art und Weise ihrer Entstehung, für deren Aufklärung wir schon einen Weg gefunden haben.

Den Nitro-phloroglucin-dicarbon säureester haben wir durch Kalischmelze übergeführt in Nitro-phloroglucin, durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung in das Hydrochlorid des Aminoesters, ein leicht dissoziierendes Salz, das an Chloroform die freie Base abgibt. Diese zeigt in alkoholischer Lösung eine eigentümliche Reaktion, über die später berichtet werden wird.

Anhangsweise ist die der Bildung des Phloroglucindicarbon säureesters analoge Kondensation des Natrium-*N*-Carbäthoxyl-glycinesters, $C_2H_5O_2C.N(Na).CH_2.CO_2C_2H_5$, beschrieben. Dieser liefert durch Alkohol-Abspaltung einen Ester von Säurecharakter, der sein kann:



also *N*-Dicarbäthoxyl-diketopiperazin oder 1.3-Dicarbäthoxylamino-2.4-diketocyclobutan.

Die Kondensation des Natrium-urethans gab nicht eine Reaktion zwischen mehreren Molekülen, sondern es fand intramolekulare Alkoholabspaltung statt, und es bildete sich quantitativ Natrium-cyanat, das ja auch nach Arth¹⁾ und E. Mulder²⁾ durch alkoholisches Alkali aus Urethan entsteht:



Ebenso führt die Einwirkung von Natrium auf Urethan in kochendem Benzol direkt und ausschließlich zu dem Natriumcyanat; dieses Verfahren können wir als rasche Darstellungsweise des Salzes der Cyansäure empfehlen.

Durch die letztere Beobachtung wird eine Angabe von F. Ephraim³⁾ widerlegt, der unter den gleichen Bedingungen das Dinatriumsalz der Allophansäure erhalten haben will.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 41, 334 [1884].

²⁾ Rec. trav. chim. 6, 170.

³⁾ Diese Berichte 35, 779 [1902].

Darstellung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters.

Wir änderten das Verfahren von Baeyer¹⁾ in der Weise ab, daß wir den Malonester (100 g) in der Kälte und in ätherischer Lösung durch Zugabe von $\frac{1}{2}$ Atom-Gew. Natrium in Form von Draht (7.2 g) zur Hälfte in das Natriumsalz verwandelten; dann den Äther im Vakuum absaugten und den Rückstand im Ölbad auf 130—140° erhitzen. Das Abdestillierende wurde aufgefangen. Nach 8 Stunden schien die Reaktion beendet zu sein, und der Kolbeninhalt hatte sich in eine gelbe, meist feste Masse verwandelt. Diese wurde nach dem Erkalten pulverisirt, mit Äther ausgewaschen und in 120 ccm Wasser gelöst. Durch Zugabe von 35 ccm 5-n. Schwefelsäure statt der berechneten 63 ccm wurde der freie Ester als krystallinisches Produkt ausgefällt, während ölige Nebenprodukte in Lösung blieben. Nach dem Umlösen aus Alkohol betrug im Durchschnitt die Menge des Esters 14 g oder 25% der Theorie, in einzelnen Fällen bis 16 g oder 28% der Theorie. Der so gereinigte Ester besaß eine schwach gelbe Färbung; auch Baeyer und Willstätter hatten ihn gefärbt erhalten. Durch Umlösen aus Alkohol kann man die Farbe nur schwer entfernen, leicht aber, wenn man den Ester in 35 Teilen trockenem Äther in der Kälte löst und filtriert. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge amorpher, gelber Substanz, und der nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand liefert nun, aus Alkohol umgelöst, rein weiße, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt 107—108.5° (korr.) ist.

Isolierung von Kohlensäureester.

Während wir nach unserem Verfahren im Gegensatz zu O. Bally²⁾ keine festen Nebenprodukte erhielten, konnten wir nachweisen, daß die primäre Reaktion, welche den Zerfall von Malonester in Essigester und Kohlensäureester bewirkt, in beträchtlichem Maße stattfindet.

Zur Isolierung dieses Esters vereinigten wir nach Verarbeitung von 1 kg Malonester das während der Reaktion Abdestillierte mit den ätherischen Auszügen des pulverisierten Kolbeninhaltes und fraktionierten das Ganze sorgfältig aus einem Kolben mit Linnemannschem Aufsatz.

Bis 80° gingen hauptsächlich Äther, Essigester und Alkohol über, von 80—150° Alkohol, Kohlensäureester und Malonester, von 150—210° Malonester. Durch öfters wiederholte Fraktionierung wurden schließlich erhalten 162 g unveränderter Malonester gleich 16.2% und 52 g reiner Kohlensäureester vom Sdp. 125—126°. Seine Analyse gab die erwarteten Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte 18, 3457 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1767 [1888].

$C_5H_{10}O_3$. Ber. C 50.85, H 8.48.
Gef. » 50.37, 50.59, » 8.80, 8.57.

Aus der Menge des entstandenen Phloroglucindicarbonsäureesters berechnen sich 61 g Ester. Doch ist zu bedenken, daß der Essigester nicht völlig für die Synthese verbraucht wird, daß aber andererseits sicher ein Teil des Kohlensäureesters verseift wird, dessen Isolierung auch sonst nicht quantitativ ist.

Aluminiumchlorid und Malonester.

10 g Malonester wurden in 30 ccm Petroläther gelöst und 10 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Es erfolgte eine ziemlich lebhaft entwickelte Entwicklung von Salzsäure und nach einiger Zeit die Abscheidung eines Öles. Das ganze Gemisch wurde noch eine Stunde gekocht und dann in Eiswasser eingetragen. Nach Zusatz von Äther wurde die obere Schicht abgehoben und über Natriumsulfat getrocknet. Schließlich verjagte man Äther und Petroläther und destillierte im Vakuum den Malonester (7 g) ab. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen krystallinisch. Auf Ton abgepreßt, wog er 1.5 g. Er ließ sich gut aus Äther oder Petroläther, worin er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren, und er schied sich so in kleinen farblosen Prismen ab.

0.3045 g Sbst.: 0.0325 g Al_2O_3 .

$C_{21}H_{33}O_{12}Al$. Ber. Al 5.38. Gef. Al 5.62.

Der Aluminium-malonester ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser. Er wird weder von Alkali, noch von Säuren zersetzt. Sein Schmelzpunkt lag bei 97—98°. Tischtschenko¹⁾ gibt 94—95° an.

Phloroglucin-dicarbonsäureester und Salpetersäure.

Übergießt man den Ester mit konzentrierter Salpetersäure, so macht sich sehr bald der Beginn einer Reaktion durch das Auftreten einer blauviolettten Färbung bemerkbar. Diese ist so intensiv, daß sie sehr gut für die Identifizierung des Esters verwertbar ist. Von den bei verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen sollen einige beschrieben werden.

Versuch I. 20 g gepulverter Ester wurden in 3 Portionen eingetragen in 200 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.38). Unter Violettfärbung und Erwärmung der Flüssigkeit von 10° auf 25° ging der Ester in Lösung. Nach einiger Zeit schied sich ein dickflüssiges, rotvioletttes Öl wieder ab. Nach zweistündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in einen Liter eiskaltes Wasser in dünnem Strahl eingegossen. Dabei fiel eine rotbraune bröcklige Masse aus, die abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Wasch-

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1900, I, 12.

wasser durch Violettfärbung die Abwesenheit von Säure anzeigte. Das Produkt wurde getrocknet, pulverisiert und 3 Stunden lang am Rückflußkühler mit 600 ccm trockenem Äther extrahiert. Die warm abfiltrierte, rotgefärbte, ätherische Lösung wurde zur Trockne verdampft und der krystallisierte Rückstand aus heißem Alkohol umgelöst.

Es wurden so 4.8 g eines schwach gefärbten Produktes vom Schmp. 115—118° erhalten, das unten als Nitro-phloroglucindicarbonsäureester ausführlich beschrieben wird. Die alkoholische Mutterlauge enthält noch andere Körper, die nicht rein isoliert wurden.

Beim Auskochen mit Äther war eine dunkelrot gefärbte Substanz zurückgeblieben, die durch möglichst kurzes Aufkochen mit 1 l absolutem Alkohol in Lösung gebracht wurde und sich daraus beim Erkalten in einer Menge von 7 $\frac{1}{2}$ g in dunkelroten Krystallen vom Schmp. 160—163° abschied. Die Ausbeute an weißem Produkt ist gleich 18%, die an rotem gleich 41% der Theorie.

Versuch II. 20 g Ester wurden in der gleichen Weise mit Salpetersäure behandelt, nur wurde die Temperatur bei -12° bis -18° gehalten. Bei der Äther-Extraktion erhielt man 17 g vom Schmelzpunkt und Aussehen des Phloroglucindicarbonsäureesters. Der in Äther unlösliche Anteil (2 g) zeigte nicht die leuchtend rote Farbe wie bei Versuch I. Beim Auskochen mit Alkohol ging auch nur eine geringe Menge in Lösung, und beim Erkalten schieden sich aus dem ziemlich wenig gefärbten Alkohol keine Krystalle ab. Der mit Alkohol ausgekochte Körper stellte jetzt eine intensiv gelbe Krystallmasse vom Schmp. 210° dar. Seine Menge war 1 g.

Versuch III. Größere Mengen des gelben Körpers erhielt man, wenn man die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen bei 0°—5° vor sich gehen ließ und 2 Stunden lang digerierte. Die Äther-Extraktion lieferte 2 g weiße Substanz, das Auskochen mit Alkohol 4 g rote, und zurück blieben 5.7 g des gelben Produkts. Die Ausbeuten entsprechen 9%, 21% und 30% der Theorie.

Ein vierter Körper, ein solcher von brauner Farbe mit Bronzeglanz, wird isoliert, wenn man die alkoholische Mutterlauge des roten Körpers durch Abdampfen konzentriert. Seine Menge schwankte bei verschiedenen Versuchen von 0.5—3 g und stand in direktem Verhältnis zur Länge der Zeit, die der rote Körper mit kochendem Alkohol in Berührung gewesen war. Dies und die Tatsache, daß aus der Mutterlauge des roten Körpers überhaupt kein solcher mehr isoliert werden konnte, legten die Vermutung nahe, daß der braune Körper nicht durch die Wirkung der Salpetersäure, sondern sekundär durch die des Alkohols auf das rote Produkt entstanden war. Der Versuch bestätigte die Annahme; der reine, rote Körper wird beim Kochen mit Alkohol völlig in den braunen verwandelt.

Wir fassen den roten Körper wegen seiner leichten Reduzierbarkeit als Chinon auf. Er wird zunächst beschrieben.

Chinon aus Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester.

Für die Analyse wurde das schon aus Alkohol umkrystallisierte Produkt noch einmal aus Essigester umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

0.1437 g Subst.: 0.2747 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1447 g Subst.: 0.2760 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1500 g Subst.: 0.2883 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1608 g Subst.: 3.5 ccm N (19°, 770 mm). — 0.1576 g Subst.: 3.8 ccm N (19°, 775 mm).

C₂₄H₂₇O₁₄N Ber. C 52.08, H 4.89, N 2.53.

Mol.-Gew. 553.

C₂₂H₂₁O₁₃N. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.75.

Gef. » 52.13, 52.02, 52.42, » 4.20, 4.10, 4.26, » 2.67, 2.82.

0.461 g Subst. gelöst in 16.2 g Eisessig erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.215°.

Mol.-Gew.: Ber. 507. Gef. 515.

0.298 g Subst. gelöst in 17.05 g Eisessig bewirkten eine Depression von 0.1375°.

Mol.-Gew.: Gef. 496.

Die reine Substanz schmilzt bei 162—163°; (korr.) 164—165°.

Sie ist in Wasser und Petroläther unlöslich; in Äther spurenweise mit roter Farbe löslich; in heißem Alkohol löst sie sich 1:100; in der Kälte nur sehr schwer. Diese Lösung ist konzentriert rotviolett, verdünnt blauviolett.

Etwas größer ist die Löslichkeit in Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform, ziemlich groß in Eisessig. Diese Lösungen zeigen eine undurchsichtige, rote Färbung. Der Ester löst sich nicht in verdünnten Säuren (in konzentrierter Salpetersäure mit rotvioletter Farbe), wohl aber in Natriumcarbonat und Alkalien und spurenweise in Wasser durch das Alkali des Glases. Die Farbe dieser Lösungen ist blauviolett in der Verdünnung, rotviolett bei größerer Konzentration. Beim Erwärmen mit Alkali geht die Farbe über violett in rotbraun über, und gleichzeitig entweicht viel Ammoniak.

Der Ester krystallisiert in tiefroten Nadeln.

Essigsäureanhydrid scheint auf den Chinonkörper nicht in einfacher Weise einzuwirken. Es entsteht ein Gemisch verschiedener Substanzen, aus dem wir in einer Menge von 20% eine in Nadeln krystallisierte, orangegelbe vom Schmp. 138—152° isolierten, deren Analyse 54.5% Kohlenstoff und 4.74% Wasserstoff ergab. Sie scheint kein einfaches Derivat des Chinons zu sein.

Reduktion des Chinons zu C₂₂H₂₁O₁₂N.

Das Chinon wird durch längeres Kochen mit Alkohol reduziert. Die Reduktion läßt sich auch, zudem glatter, durch schwellige Säure bewirken.

6 g des Chinons wurden in 80 ccm 90-prozentiger Essigsäure gelöst, dann 2 Stunden lang schweflige Säure in die Lösung eingeleitet. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Einleiten wiederholt. Bald darnach erfolgte die Ausscheidung brauner, verfilzter Nadeln. Durch weitere Behandlung der Mutterlauge wurden noch zwei Fraktionen erhalten und eine letzte durch Verdünnen der Essigsäurelösung mit Wasser. Die Ausbeute betrug 4.8 g oder 80 % der Theorie.

Die Farbe der Substanz ist braun mit Bronzeglanz. Erhitzt man die Verbindung im Capillarrohr, so färbt sie sich gegen 130° hellziegelrot. Die Farbe wird heller und erst in der Nähe des Schmelzpunktes, der bei 192—193° (korr. 196—197°) liegt, wieder dunkel. Krystallisiert man den rot gewordenen Körper aus wenig absolutem Alkohol oder Essigester um, so scheidet er sich in leuchtend hellroten Nadeln ab. Nimmt man dagegen gewöhnlichen Alkohol, so erhält man wieder die braunen, krystallwasserhaltigen Nadeln, bisweilen durchsetzt mit roten Pünktchen. Dadurch erklärt sich der Fehler bei einigen Wasserbestimmungen.

0.2570 g an der Luft getrocknete Substanz gaben bei 105° 0.0092 g H₂O.

0.1546 g Sbst.: 0.0048 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 0.0048 g H₂O. — 0.1882 g Sbst.: 0.0070 g H₂O.

C₂₂H₂₁O₁₂N + 4H₂O. Ber. H₂O 3.54.

Gef. » 3.58, 3.10, 3.06, 3.72.

0.1498 g wasserfreie Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1465 g wasserfreie Sbst.: 3.4 ccm N (19°, 775 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.3399 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₂₂H₂₁O₁₂N. Ber. C 53.77, H 4.28, N 2.61.

Gef. » 53.67, 53.89, » 4.27, 4.36, » 2.72.

Das Präparat ist ziemlich löslich in Aceton, Essigester, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, wenig löslich in Alkohol. Von Alkali und Carbonat wird der Ester mit rotvioletter Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen mit den ersteren gibt er Ammoniak ab.

Acetylderivat des Esters C₂₃H₂₁O₁₂N.

3 g des Esters wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang gelinde gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, Essigsäure und Anhydrid durch Bicarbonat entfernt und der festgewordene Niederschlag zweimal aus absolutem Alkohol umgelöst. Man erhielt so 2 g eines in orangegelben Nadeln krystallisierenden Produkts vom Schmp. 172—174° (korr. 175—177°), das über Schwefelsäure getrocknet, folgende Zahlen gab:

0.1379 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 3.5 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{28}H_{27}O_{15}N$ (617). Ber. C 54.46, H 4.37, N 2.27.
Gef. » 54.58, » 4.54, » 2.54.

Die Zahlen stimmen auf ein Triacetylderivat, weniger gut auf eine Pentacetylverbindung.

$C_{32}H_{31}O_{17}N$ (701). Ber. C 54.79, H 4.43, N 2.00.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer in Äther; in heißem Alkohol ziemlich leicht, leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig. In Alkali löst sie sich allmählich und nur unter Verseifung mit rotvioletter Farbe.

Lacton aus Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäurester.

Für die Analyse wurde der in Alkohol schwer lösliche Körper aus 40 Teilen heißem Benzol umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1461 g Sbst.: 0.2795 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1618 g Sbst.: 0.3092 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1560 g Sbst.: 0.2973 g CO_2 , 0.0580 g H_2O . — 0.2719 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 764 mm). — 0.2244 g Sbst.: 4.8 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{22}H_{21}O_{13}N$. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.76.
Gef. » 52.18, 52.17, 51.98, » 4.07, 4.15, 4.13, » 2.50, 2.46.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in siedendem Chloroform ergab 479, während 507 berechnet ist.

Das Präparat schmilzt gegen 216° (korr. 220°). Es krystallisiert in citronengelben Nadeln und ist ziemlich löslich in Aceton, Essigester, heißem Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Von Alkalien wird es leicht aufgenommen und entwickelt Ammoniak beim Erwärmen. Gegen Alkohol und schwellige Säure ist der Ester im Gegensatz zu dem roten Isomeren beständig.

Acetylierung des Esters $C_{22}H_{21}O_{13}N$.

Sie wurde in der gleichen Weise wie oben vorgenommen.

Nach zweimaligem Umlösen aus 30 Teilen Alkohol erhielten wir die Hälfte des angewandten gelben Körpers an reinem Acetylderivat, das schwach gelb gefärbt ist.

0.1510 g Sbst.: 0.2932 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 0.3245 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.1517 g Sbst.: 3.4 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{28}H_{27}O_{16}N$. Ber. C 53.08, H 4.26, N 2.21.
Gef. » 52.96, 53.24, » 4.16, 4.50, » 2.56.

Das Derivat schmilzt bei 169—171°; es krystallisiert in Nadeln. Es ist in Äther schwer löslich, unlöslich in Petroläther und Wasser, in sonstigen Mitteln leicht löslich. Kalilauge löst es allmählich unter Verseifung mit gelber Farbe.

Nitro-phloroglucin-dicarbonssäureester,
 $C_6(OH)_3(NO_2)(CO_2C_2H_5)_2$.

Der, wie oben angegeben, mit Äther extrahierte Anteil des Reaktionsprodukts von Phloroglucindicarbonssäureester und Salpetersäure wurde zweimal aus etwa 12 Teilen heißem Methylalkohol umgelöst, woraus er sich in Form kleiner, farbloser, meist sechseckiger Tafeln oder massiver Prismen abschied. Der Schmelzpunkt blieb konstant bei 119—120° (korr. 120—121°). Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.1547 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1618 g Sbst.: 0.2709 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1898 g Sbst.: 7.1 ccm N (22°, 772 mm).

$C_{12}H_{13}O_9N$. Ber. C 45.71, H 4.13, N 4.44.
 Gef. » 45.59, 45.66, » 4.22, 4.21, » 4.38, 4.31.

Der Ester ist sehr schwer in Petroläther, in Äther ziemlich schwer löslich. In kaltem Alkohol ist er schwer, in Essigester, Eisessig ziemlich leicht, in Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich.

Aus Alkohol krystallisiert er meist in Form langer Nadeln.

Er löst sich leicht in Alkalilauge und Carbonat mit rotgelber Farbe; auch schon beim Kochen mit Wasser tritt durch das Alkali des Glases Färbung ein. Aus seinen Salzen scheiden ihn Säuren unverändert ab.

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Esters eine blutrote Färbung.

Die Darstellung des Nitroesters gelingt auch, wenn man gasförmige salpetrige Säure in die kalte, ätherische Lösung des Phloroglucindicarbonssäureesters leitet. Es entstehen dabei nicht die gefärbten Nebenprodukte, aber trotzdem ist die Ausbeute nur 20% der Theorie, da noch andere Reaktionen stattfinden. Durch ein drittes Verfahren kann man den Ester in glatter Weise erhalten:

10 g Harnstoff trägt man ein in 150 ccm konzentrierter Salpetersäure, fügt dann 10 g Phloroglucindicarbonssäureester zu und erwärmt unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad. Man unterbricht die Erhitzung, wenn Harnstoff und Ester in Lösung gegangen sind und die Temperatur auf 80° gestiegen ist. Die Flüssigkeit hat sich dabei rot gefärbt; sie wird abgekühlt, und sofort scheiden sich die Krystalle des neuen Esters ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden sie abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Das so gewonnene Produkt zeigt den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Nitrophloroglucindicarbonssäureesters. Seine Menge ist etwa 8 g oder 70% der Theorie.

Triacetyl-nitro-phloroglucin-dicarbonsäureester.

3 g des Nitroesters wurden durch Kochen mit 15 g Essigsäureanhydrid acetyliert. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser wurde das Anhydrid durch Bicarbonat entfernt und der bleibende, hellbraune, krystallinische Niederschlag aus 20 ccm heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umgelöst. Erhalten wurden 2.5 g farbloser, prismatischer Krystalle, die für die Analyse noch einmal umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1495 g Sbst.: 0.2672 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.3730 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 768 mm).

C₁₈H₁₉O₁₂N. Ber. C 48.98, H 4.31, N 3.17.

Gef. » 48.74, » 4.28, » 3.28.

Die Substanz hat den Schmp. 94—95°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, stufenweise leichter in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton, Essigester. Kalte Sodalösung nimmt sie nicht auf; in der Wärme erfolgt Gelbfärbung unter allmählicher Verseifung und Lösung.

Nitro-phloroglucin, C₆H₂(OH)₃NO₂.

4.5 g Nitroester wurden in einem Kolben mit 9 ccm Wasser und 23 g Ätzkali zusammengebracht. Diese Mischung wurde im Bad ½ Stunde lang auf 130—135° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand lebhaftere Entwicklung von Alkoholdampf statt. Die Schmelze wurde in 85 ccm verdünnte Schwefelsäure eingegossen, wobei starke Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung gefärbter Krystalle zu bemerken war. Diese wurden abfiltriert, und die Mutterlauge extrahierte man mit Äther. Die beiden so gewonnenen Portionen krystallisierte man aus heißem Wasser um und erhielt 2.02 g (80% der Theorie) des in langen, ziegelroten Prismen sich abscheidenden Nitro-phloroglucins.

0.1505 g Sbst.: 10.5 ccm N (23°, 770 mm).

C₆H₅O₅N. Ber. N 8.19. Gef. N 7.95.

Das Phenol färbt sich beim Erhitzen gelbrot und schmilzt bei 182—183° (korr. 186—187°). Es löst sich ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester, leicht in Eisessig, sehr schwer in Benzol, Chloroform, Wasser, nicht in Petroläther. In Soda löst es sich mit roter Farbe.

Das beschriebene Nitroderivat sollte identisch sein mit dem Nitrophloroglucin, das Hlasiwetz¹⁾ durch Einwirkung verdünnter Sal-

¹⁾ Ann. d. Chem. 119, 200.

petersäure auf Phloroglucin erhalten hat, über das jedoch nähere Angaben fehlen.

Amino-phloroglucin-dicarbonensäureester,
 $C_6(OH)_3(NH_2)(CO_2 C_2 H_5)_2$.

Die Reduktion des Nitroesters läßt sich mit Zinn und Salzsäure ausführen. Da man jedoch häufig zinnhaltige Produkte bekommt, ist es praktischer, Zink zu nehmen. Ein Gemisch von 3 g Nitroester, 12 g granuliertem Zink, 120 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure wird auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Erfolgt dabei eine Ausscheidung von Ester, so wird noch Alkohol zugefügt. Dann dekantiert man die klare Lösung vom Zink, vertreibt den meisten Alkohol und bringt durch Zusatz von wenig kaltem Wasser das entstandene Hydrochlorid zur Krystallisation. Die Ausbeute an diesem in schönen, farblosen Nadeln krystallisierten Produkt betrug 2.4 g oder 80% der Theorie.

Für die Analyse war das Salz aus 50 Tln. heißem Wasser, welches 1 Teil konzentrierter Salzsäure enthielt, umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet worden.

0.1626 g Sbst.: 0.2665 g CO_2 , 0.0703 g H_2O . — 0.2004 g Sbst.: 6.8 ccm N (17° , 775 mm).

$C_{12}H_{15}O_7N + HCl$. Ber. C 44.79, H 4.67, N 4.35.

Gef. » 44.70, » 4.80, » 4.01.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 205° (korr. 209°). Es ist in heißem Alkohol schwer löslich (etwa 1:160). In wäßriger Lösung verliert es leicht Salzsäure, und auf diese Eigenschaft gründet sich die Darstellung des freien Esters: 2 g des Salzes wurden fein zerrieben in 100 ccm Wasser suspendiert und im Scheidetrichter mit 20 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Dieses färbte sich dunkelgelb, während der Niederschlag verschwand. Noch zweimal wurde mit Chloroform extrahiert, dann enthielt die wäßrige Schicht nur noch Salzsäure, da der Ester völlig in das Chloroform übergegangen war. Nach dem Verdampfen der getrockneten Lösung blieb der Ester als grünlich gefärbte Krystallmasse zurück. Mit wenig Chloroform gewaschen und aus Methylalkohol umgelöst, schied er sich in Form feiner, kaum gefärbter Nadeln ab, die bei $96-97^\circ$ schmolzen. Für die Analyse wurde er über Schwefelsäure getrocknet.

0.1162 g Sbst.: 0.2152 g CO_2 , 0.0571 g H_2O . — 0.2218 g Sbst.: 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 .

$C_{12}H_{15}O_7N$. Ber. C 50.52, H 5.27, N 4.91.

Gef. » 50.50, » 5.46, » 4.54.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Benzol, ziemlich leicht in Äther, warmem Methyl- und Äthylalkohol,

schwer in Petroläther, in Wasser sehr wenig löslich, aber leicht in Carbonat und Alkali mit gelber Farbe. Beim Erwärmen damit entweicht Ammoniak. Heiße, verdünnte Salzsäure löst den Ester klar auf.

Eine eigentümliche Umwandlung erleidet der Ester in verdünnter, methylalkoholischer Lösung. Läßt man eine solche mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich allmählich in reichlicher Menge Krystalle ab, die von denen des Esters völlig verschieden sind, während zugleich der Alkohol sich tiefrot färbt,

Kondensation des Natrium-*N*-carbäthoxylglycinesters.

15 g des genannten Esters wurden in 30 ccm trockenem Äther gelöst und 1.95 g Natriumdraht (1 Atom) eingetragen. Nachdem das Metall völlig unter Bildung des voluminösen Natriumsalzes reagiert hatte, wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und der Kolben im Bad 3 Stunden auf 120° erhitzt. Als kein Alkohol mehr abdestillierte, wurde der gelbgefärbte, feste Inhalt des Kolbens noch warm gepulvert und mit Äther extrahiert. Dieser nahm geringe Mengen (etwa 0.5 g) eines Esters auf, der keinen Stickstoff enthielt und der durch seinen Siedepunkt und sonstige Eigenschaften als Kohlensäureester erkannt wurde.

Der Salzurückstand wurde mit 17 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der in Freiheit gesetzte Ester der Salzlauge durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb ein noch etwas schmieriger krystallinischer Rückstand. Auf Ton trocken gepreßt, wog er 1.5 g. Zweimal aus 10 ccm warmem Essigester umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet, gab das Präparat folgende Zahlen:

0.1501 g Sbst.: 0.2568 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.177 g Sbst.: 0.3035 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.1998 g Sbst.: 15.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃. — 0.1674 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 768 mm)

C₁₀H₁₄O₆N₂. Ber. C 46.51, H 5.43, N 10.85.

Gef. » 46.66, 46.76, » 5.44, 5.58, » 10.76, 10.95.

Der Ester schmilzt bei 142—143° (korr. 144—145°). Er ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther. Er krystallisiert in Form langer Nadeln. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer, und deshalb löst der Ester sich auch in Natriumcarbonat unter Salzbildung.

Versuche mit Natrium-urethan.

Um Natriumurethan zu kondensieren, haben wir 1.3 g Natrium ($\frac{1}{2}$ Atom) in eine ätherische Lösung von 10 g Urethan eingetragen.

Nachdem das Metall verschwunden war, wurde der Äther im Vakuum verdampft und das hygroskopische Salz 2 Stunden auf 100–110° erhitzt, wobei Alkohol abdestillierte und etwas Ammoniak entwich. Der feste Rückstand wurde durch Äther von Urethan befreit und bestand dann aus einer der Natriummenge entsprechenden Quantität Salz, das stark alkalisch reagierte, aber nicht hygroskopisch war. Es wurde bei 0° in 10 Teilen Wasser gelöst, und bei Zusatz von 10 ccm Methylalkohol fiel es in über einander gelagerten Nadeln wieder aus. Für die Analyse wurde es bei 105° getrocknet:

0.1323 g Sbst.: 0.1441 g Na_2SO_4 .

CONNa. Ber. Na 35.38. Gef. Na 35.54.

Das direkt mit dem Rohprodukt in einer Ausbeute von 95% erhaltene sehr schwer lösliche, weiße Silbersalz war sofort rein.

0.2457 g Sbst.: 0.177 g Ag.

CONAg. Ber. Ag 72.0. Gef. Ag 72.04.

Beim Übergießen des Natriumsalzes entwickelte sich gasförmige, stechend riechende Isocyan säure.

Bei Verwendung von 1 Atom Natrium auf 1 Mol. Urethan wurde der gesamte Ester in Natriumisocyanat übergeführt.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß Natriumurethan bei 100° sich nicht polymolekular kondensiert, schien uns auch eine Angabe von F. Ephraim¹⁾ unwahrscheinlich, der bei der Darstellung von Sulfourethan gelegentlich das Dinatriumsalz der Allophansäure $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{N} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ erhalten haben will, und zwar dann, wenn er das Natriumsalz des Urethans in kochendem Benzol sich bilden ließ.

10 g Urethan in 50 ccm Benzol gelöst wurden mit 2.5 g Natrium 2 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war das Natrium verschwunden und ein farbloses, pulvriges Natriumsalz entstanden. Es wurde abfiltriert und mit Äther ausgewaschen. Seine Menge war 7.1 g (ber. 7.3 g). Die Mutterlauge enthielt so gut wie keine festen Bestandteile. Das Salz war nicht hygroskopisch, reagierte stark alkalisch, war in Alkohol unlöslich, in Wasser ziemlich leicht löslich, wurde daraus durch Alkohol in Nadeln gefällt und entwickelte mit Salzsäure sofort Isocyan säure. Aus 60° warmem Wasser umgelöst gab es diese Zahlen.

0.1977 g Sbst.: 0.2144 g Na_2SO_4 .

CONNa. Ber. Na 35.38. Gef. Na 35.13.

Das Silbersalz bildet sich quantitativ aus dem Rohprodukt; es ist sofort rein.

¹⁾ Diese Berichte 35, 779 [1902].

0.31 g Sbst.: 0.2232 g Ag.

Ber. Ag 72.00. Gef. Ag 72.08.

Es entsteht also auch hier nichts anderes als Natriumcyanat, und die Beobachtungen von Ephraim wie die daran geknüpften Folgerungen sind unrichtig.

Die Bildung des Natriumcyanats in Benzol aus Natrium, und Urethan erfolgt so glatt und vollständig, die Isolierung ist so einfach, daß das Verfahren zur raschen und bequemen Darstellung dieses Salzes sich eignet.

648. J. C. Cain: Die Zersetzung von Diazolösungen.

(Eingegangen am 3. November 1908.)

In einer den gleichen Titel tragenden Abhandlung haben sich die HHrn. Hantzsch und Thompson¹⁾ bemüht, einige bezüglich der Zersetzung von Diazoverbindungen in wäßriger Lösung noch unaufgeklärte Punkte klar zu stellen, und hierbei eine besondere Beachtung der Frage zuteil werden lassen, ob die Gegenwart von freier salpetriger Säure auf den Verlauf dieser Reaktion irgend welchen Einfluß ausübt. Die genannten Autoren erinnern bei dieser Gelegenheit an die vor kurzem zwischen Hrn. Schwalbe²⁾ und mir³⁾ geführte Diskussion, in welcher ich den Standpunkt vertrat, daß die außerordentlich geringen Mengen freier salpetriger Säure, die in den auf die gewöhnliche Weise unter Kontrolle mit Jodkalium-Stärke-Papier dargestellten Diazolösungen vorhanden sind, keinen Einfluß auf den Gang der Zersetzung ausüben, während Schwalbe der Ansicht war, daß selbst diese so minimalen Mengen salpetriger Säure den Gang der Reaktion katalytisch beeinflussen können. Schwalbe zeigte, daß wenn man salpetrige Säure zu einer Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid hinzugibt, die Stabilität des letzteren abnimmt. Seine Versuche brachten aber keinen Vergleich in Bezug auf die Stabilität einer von salpetriger Säure absolut freien und einer die Jod-Stärke-Reaktion zeigenden, also minimale Mengen dieser Säure enthaltenden Diazoniumsalzlösung, obwohl dies praktisch der Ausgangspunkt unseres Streites war. Weiterhin zeigt dann Schwalbe jedoch, daß ein Hinzufügen von 0.19 g freier salpetriger Säure zu einer Lösung von 24.2 g *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bereits eine geringe Wirkung — nämlich

¹⁾ Diese Berichte **41**, 3519 [1908].

²⁾ Diese Berichte **38**, 2196, 3071 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 2511 [1905].