

198. Hermann Leuchs und George Theodorescu:
 Über die Bildung eines ketenartigen Chinons und anderer
 völlig substituierter Derivate des Diphenylamins.
 Über den Austausch von Alkylen in Estern mit Hilfe von
 alkoholischem Ammoniak.

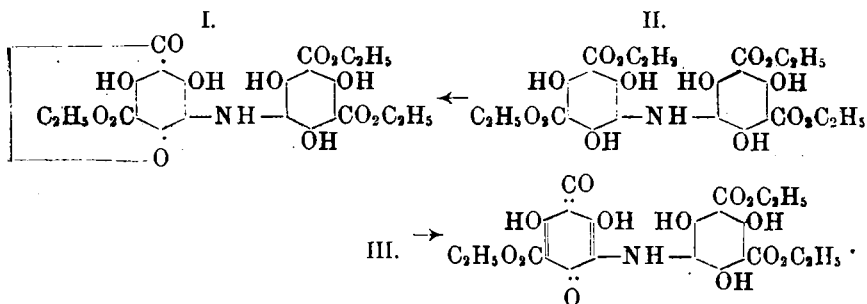
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 15. April 1910; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Leuchs.)

Konzentrierte kalte Salpetersäure reagiert mit Phloroglucin-dicarbonensäureester¹⁾ nicht in einfacher Weise. Denn wenn auch das normale Nitroderivat entsteht, so bilden sich doch überwiegend komplizierte Produkte, von denen drei isoliert werden konnten; zwei sind isomer und haben die Formel $C_{17}H_{21}O_{13}N$, das dritte ist $C_{19}H_{21}O_{13}N$.

Die früher vermutete Beziehung dieser Ester zum Diphenylamin können wir nun bestätigen, denn es ist uns gelungen, ihre Mutter-substanz, den Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester, $C_{24}H_{27}O_{14}N$ (Formel II) durch Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonensäureesters in kalter alkoholischer Lösung darzustellen, und genetische Beziehungen zu ihm nachzuweisen. Kalte Salpetersäure verwandelt ihn nämlich momentan in ein Gemenge gleicher Teile des lactonartigen Esters $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und des Esters $C_{23}H_{21}O_{13}N$, der nach den früheren Beobachtungen als nächstes Reduktionsprodukt des isomeren chinonartigen Esters $C_{23}H_{21}O_{13}N$ anzusehen ist, der auch hier primär entstehen dürfte.

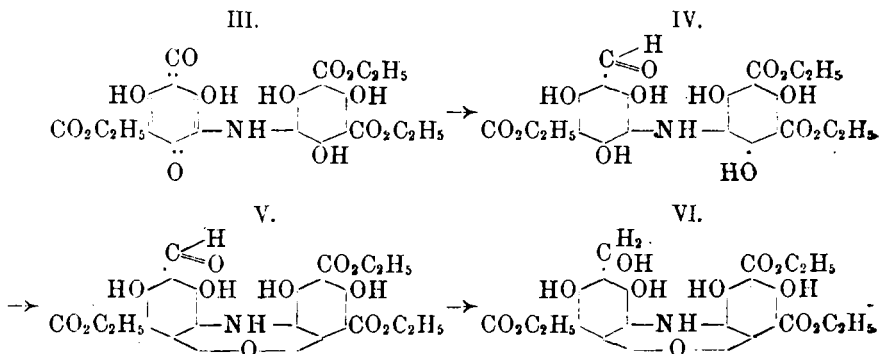
Auf Grund dieser Tatsachen darf man wohl den Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$ als Zwischenstufe bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phloroglucin-dicarbonensäureester annehmen; seine weitere Umsetzung besteht in einer einfachen Abspaltung von Alkohol. Wenn man seine Konstitution betrachtet, so sieht man, daß diese Abspaltung wahrscheinlich nur in zwei typischen Weisen erfolgen kann:



¹⁾ H. Leuchs und A. Geserick, diese Berichte 41, 4172 [1908].

Die Formel I wurde dem gelben Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ zugeschrieben. Sie erklärt seine Beständigkeit gegen schweflige Säure, sowie die Tatsache, daß er, auf seinen Schmelzpunkt erhitzt, ein Molekül Kohlendioxyd verliert, denn ein solches zwischen zwei Phenolhydroxylen wird leicht abgespalten.

Die Formel III muß dann dem dunkelroten Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ entsprechen. Sie ist die eines Chinons, welches Ähnlichkeit mit dem Keten hat, da es wie dieses die Gruppe $>C=CO$ enthält. Es ist dies der Typus eines Chinons, für den noch kein Beispiel aufgefunden worden ist. Wir haben uns daher bemüht, seine Formel möglichst sicher zu stellen. Es ist schon erwähnt worden, daß der rote Ester reduziert werden kann. Die Reaktion erfolgt wie bei einem Chinon durch schweflige Säure, aber auch schon beim Kochen mit Alkohol unter Addition von zwei Wasserstoffatomen, worauf noch eine Abspaltung von einem Molekül Wasser eintritt, wie wir annehmen, in folgender Weise unter Schließung eines *p*-Oxazinringes:



Man sieht, daß die Reduktion eines Ketenchinons zunächst einen Oxyaldehyd liefern muß, dessen Aldehydgruppe weiter reduziert oder durch Aldehydreagenzien nachgewiesen werden kann. Behandelt man den Ester der Formel V mit Zinkstaub in kaltem Eisessig, so findet tatsächlich in einigen Minuten die Anlagerung von noch zwei Atomen Wasserstoff statt. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, so daß weitere Hydrierungsstufen offenbar nicht entstehen. Dies spricht gegen einen Einward, den man machen könnte, nämlich den, daß nicht eine Aldehydgruppe zum Alkohol reduziert werde, sondern die theoretisch mögliche tautomere Ketoform des Esters die Veranlassung zur Reduzierbarkeit sei.

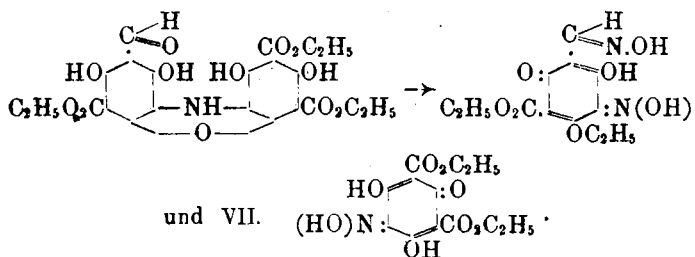
Eine solche Ketoform haben wir übrigens in keinem Falle nachweisen können. Der Nitrophenylglucin-dicarbonsäureester wird mit Zink und Salzsäure ausschließlich zum Amin reduziert, und beim

Kochen mit alkoholischem Hydroxylamin bleibt er ebenso unverändert wie der Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

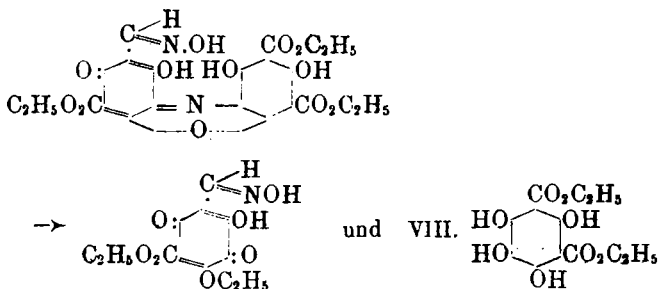
Demnach dürfte das aus dem Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$ gewonnene Produkt $C_{22}H_{21}O_{11}N$ der Formel VI entsprechen und der zugehörige Alkohol sein.

Der Nachweis der Aldehydgruppe mit Hydroxylamin gestaltete sich nicht so einfach, da gleichzeitig eine Loslösung des die beiden Kerne verbindenden Stickstoffes als Ammoniak und eine Sprengung des Brückensauerstoffes erfolgte.

Es konnten deshalb zwei Produkte isoliert werden, für die Analyse und Bestimmung des Molekulargewichts die Bildung nach dem folgenden Schema wahrscheinlich machen:



Die erste Phase des Prozesses besteht in der Bildung des Aldoxims, das durch den Luftsauerstoff halbseitig zum *para*-chinoiden Derivat oxydiert wird. Dieses erleidet im Oxazinring hydro- und alkoholytische Spaltung und liefert neben Ammoniak die Bruchstücke folgender Konstitution:



Das erstere wird halbseitig oximiert und ebenso das zweite, nachdem es durch den Luftsauerstoff zum *para*-Chinon oxydiert worden ist.

Daß eine Abspaltung des Stickstoffes als Ammoniak leicht erfolgt, zeigt das Verhalten des salzsauren Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters, der, mit Wasser behandelt, in Chlorammonium und die entsprechende Oxyverbindung übergeht.

Es ergab sich ferner, daß dieser Ester, dem Formel VIII zukommt, mit Hydroxylamin und Alkohol gekocht, unter Oxydation das gleiche Oxim (Formel VII) lieferte wie der Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Ein Eintritt weiterer Oximgruppen in die Spaltstücke ließ sich auch bei Verwendung größerer Mengen Hydroxylamin nicht erzielen. Es ist demnach festgestellt, daß diejenige Hälfte des ursprünglichen Moleküls, in der Veränderung unter Chinonbildung eingetreten ist, nach der ersten Reduktion eine Gruppe enthält, die mit Hydroxylamin reagiert, und es kann kein Zweifel sein, daß dies eine Aldehydgruppe ist.

Das Endergebnis der verschiedenen Prozesse ist demnach die Überführung eines Esters in einen Aldehyd, und es ist bemerkenswert, daß sie erfolgt durch Salpetersäure und abgespaltenen Alkohol, wie durch Alkohol und Ammoniak (vergl. im experimentellen Teil). Im ersten Fall ist das Keten-Chinon als Zwischenprodukt nachgewiesen; aber auch im zweiten muß der Weg über diese leicht reduzierbare Substanz gehen. Andererseits verwandelt sich auch der primäre Alkohol $C_{22}H_{23}O_{12}N$ unter Oxydation leicht in den Aldehyd, ein Vorgang, der schon eintritt, wenn man versucht, ihn mit Hydroxylamin und Alkohol in ähnlicher Weise zu spalten wie diesen.

Es sind dies jedenfalls merkwürdige Stabilitätsverhältnisse, und man wird annehmen müssen, daß die Anhäufung von Sauerstoff im Molekül, die völlige Substitution, und hindernde wie begünstigende sterische Einflüsse der Substituenten wie der Ringsysteme und schließlich vielleicht die Möglichkeit zur Bildung tautomerer Formen, die Ursache so unerwarteter chemischer Reaktionen sind.

Tetraoxybenzol-dicarbonsäureester,
 $C_6(OH)_{4,1,2,3,5}(CO_2C_2H_5)_{2,4,6}$.

Der Ester wird am besten erhalten, wenn man salzsauren Aminophloroglucin-dicarbonsäureester in einer Kohlensäure-Atmosphäre einige Stunden mit 100 Teilen Wasser kocht. Es scheidet sich während der Reaktion ein rötliches Öl ab, das zusammen mit den in der Kälte ausgefallenen Krystallen in kaltem Äther aufgenommen und dann aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an so gereinigtem, schwach gefärbtem Produkt beträgt 30—50%.

Für die Analyse löste man die Substanz aus verdünnter heißer Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle und etwas schwefliger Säure um und trocknete die farblosen, langen Nadeln über Schwefelsäure und Kali.

0.1641 g Sbst.: 0.3029 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$C_{12}H_{14}O_8$ (286). Ber. C 50.35, H 4.9.

Gef. » 50.34, » 5.12.

Der Ester schmilzt bei 116—117°; er ist kaum löslich in Petroläther, schwer in Benzol, Essigsäure, heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in Essigester, Aceton, Chloroform.

Er löst sich nicht in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien; mit Soda entsteht eine rote, mit Ammoniak eine rotgelbe Lösung; konzentrierte Natronlauge fällt dunkelgrüne Flocken.

Die gleiche Tetraoxy-Verbindung entsteht, wenn man salzsaures Salz in viel Wasser suspendiert, einige Kubikzentimeter Chloroform zugibt, durchschüttelt und längere Zeit ruhig stehen läßt, in Form langer farbloser Nadeln, die im Wasser suspendiert bleiben, und durch Dekantieren vom Chloroform gewonnen werden. Als zweites Produkt bildet sich hier das unten beschriebene Derivat des Diphenylamins, $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester,
($C_{12}H_{13}O_7$)₂NH.

Die Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters erfolgt ziemlich leicht schon in der Kälte, wenn der freie Ester in gelöster Form vorhanden ist.

Aus 10 g des in Wasser suspendierten Hydrochlorats isolierten wir nach Zufügung von Natriumacetat durch Ausschütteln mit Chloroform die freie Base und lösten nach dem Verdampfen den festen Rückstand in der Kälte in 200 ccm Methylalkohol, der sich bald tiefrot färbte. Nach 1—2 Tagen begann die Abscheidung schwach gefärbter, schwerer Krystalle, die von Zeit zu Zeit abfiltriert wurden. Nach einwöchentlichem Stehen betrug ihre Menge 3.5 g, und 0.5 g wurden noch durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum gewonnen. Diese Ausbeute entspricht 46% der Theorie; dabei ist aber zu beachten, daß eigentlich eine gleiche Menge als Ammoniumsalz in Lösung bleiben muß, und weiter verändert wird, so daß die Reaktion primär fast völlig in einem Sinne verlaufen dürfte.

Aus der konzentrierten Lösung fielen nach längerer Zeit dunkelviolette Krystalle aus, die beim Auskochen mit Eisessig 0.1 g eines darin sehr schwer löslichen, leuchtend gelben Esters zurückließen.

Das Filtrat von den dunklen Krystallen ließ beim Versetzen mit wenig Eisessig zuerst etwas gelbe Krystalle fallen, nach einigen Tagen ungefähr 1 g eines violetten Körpers mit Bronzeglantz, der, aus Essigsäure umgelöst, unscharf gegen 190° schmolz, auf 100° erhitzt ziegelrot wurde und nach diesen Eigenschaften identisch ist mit dem früher beschriebenen¹⁾ Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$. Ganz rein erhielten wir ihn in einer Menge von 2.5—3 g, als wir die Kondensation in äthylalkoholischer Lösung ausführten (ber. C 53.77, H 4.28, gef. C 53.56, H 4.22), wobei die Reaktion ähnlich verläuft, nur daß der gelbe Ester dabei nicht entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 41, 4179 [1908].

Schließlich haben wir durch Zusatz von Wasser und Klären mit Tierkohle den Rest der Farbstoffe gefällt. Das klare Filtrat gab schon in der Kälte starke Reaktion auf Ammoniak.

Das Hauptprodukt lösten wir um aus 20 Teilen heißem Eisessig und erhielten fast die ganze Menge wieder in farblosen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen oder vierseitigen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 186—187° (korr. 189—190°) lag. Für die Analyse wurden sie bei 105° getrocknet.

$C_{24}H_{27}O_{14}N$ (553). Ber. C 52.08, H 4.89, N 2.53.
Gef. » 52.18, 51.93, » 4.94, 5.04, » 2.65, 2.58.

Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Essigester, Benzol, Alkohol; unlöslich in Wasser wie in heißer verdünnter Salzsäure. In Kalilauge löst er sich mit tiefblauer Farbe, die besonders in verdünnter Lösung rasch in grün, schließlich in rot übergeht; in Soda mit rotvioletter, in Ammoniak mit gelber Farbe.

Das Acetylderivat erhielten wir durch einstündiges Kochen von 2 g des Esters mit 10 g Anhydrid und 1 g Acetat, indem wir nach der Behandlung mit Bicarbonat die gebliebene harzartige Masse in 10 ccm Alkohol auflösten. Das krystallinisch abgeschiedene Produkt (1.5 g) wurde für die Analyse zweimal aus je 20 ccm Alkohol umgelöst und über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{38}H_{41}O_{21}N$. Ber. C 53.84, H 4.84, N 1.65.
Gef. » 53.56, » 4.9, » 1.8.
Mol.-Gew. Ber. 847. Gef. 861, 865.

Die Substanz ist kaum löslich in Wasser, sehr schwer in Äther, leicht in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Sie krystallisiert aus Alkohol in schweren vierseitigen, kleinen Tafeln, die bei 207—208° (korr. 211—212°) schmelzen.

Mit alkoholischem Ammoniak (2 Äquivalenten) lieferte der Ester C_{24} .. nach längerem Stehen den braunvioletten Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$, dessen Entstehung bei der Kondensation demnach aufgeklärt ist.

Nebenprodukt bei der Kondensation.

Die oben erwähnten gelben Krystalle lösten wir aus 300—400 Teilen heißem Eisessig um und trockneten sie bei 105°.

0.1061 g Sbst.: 0.2030 g CO_2 , 0.0439 g H_2O . — 0.1343 g Sbst.: 0.2560 g CO_2 , 0.0529 g H_2O . — 0.1455 g Sbst.: 3.7 ccm N (20°, 758 mm).

$(C_{22}H_{21}O_{13}N)_x$. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.76.
Gef. » 52.18, 52.0, » 4.60, 4.4, » 2.90.

Das Präparat stellt intensiv gelbe Nadeln dar, die gegen 259° (korr. 265°) unter Zersetzung schmelzen. Es ist kaum löslich in

Benzol, Alkohol; mit Kalilauge gibt es eine gelbe Lösung, die beim Kochen Ammoniak entweichen läßt.

Die Analyse zeigt, daß der Substanz die gleiche Zusammensetzung zukommt, wie dem lactonartigen Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$. Auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften halten wir sie aber für eine polymere Modifikation dieses Lactons.

Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf den
Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$.

Beim Übergießen von 4 g des Diphenylaminderivats mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) erfolgte sofort Lösung unter starker Rotfärbung und Entwicklung nitroser Gase, und nach kurzer Zeit schieden sich kleine, gelbe Nadeln aus, die nach 10 Minuten auf Asbest abfiltriert wurden (1.6 g). Die Mutterlauge ließ auf Zusatz von Wasser eine amorphe, braunrote Masse fallen (1.7 g).

Die citronengelben Nadeln krystallisierten wir aus heißem Benzol um. Sie schmolzen dann gegen 216° unter Zersetzung und auch ihre Analyse bestätigte ihre Identität mit dem früher ¹⁾ beschriebenen lactonartigen Derivat des Diphenylamins.

$C_{22}H_{21}O_{13}N$. Ber. C 52.08, H 4.14, N 2.76.
Gef. » 52.14, 52.19, » 4.48, 4.33, » 2.50.

Das zweite Produkt krystallisierte aus absolutem Alkohol teils in ziegelroten Nadeln, teils in braunen, vierseitigen Tafeln, die beim Erhitzen gleichfalls rot wurden unter Wasserverlust. Die gleichen Formen und Erscheinungen beobachtet man bei dem Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$, mit dem die Substanz auch im Schmp. $192-193^{\circ}$ übereinstimmt. Für die Analyse wurde sie bei 105° getrocknet.

$C_{22}H_{21}O_{12}N$. Ber. C 53.77, H 4.28, N 2.84.
Gef. » 53.50, » 4.30, » 2.70.

Andere Produkte waren anscheinend nicht in merklicher Menge entstanden, insbesondere nicht der chinonartige Ester.

Reduktion des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Den Nachweis der Aldehydgruppe im Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$ suchten wir durch die Überführung in den Alkohol zu erbringen.

1 g Substanz lösten wir in 40 ccm Eisessig, fügten einige Gramm Zinkstaub zu und ließen in der Kälte stehen, bis die Farbe der Lösung in dunkelgelb umgeschlagen war. Auf Zusatz von Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus, der aus etwa 30 Teilen heißem Eisessig umkrystallisiert wurde. Die Menge der so erhaltenen goldgelben Nadeln

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4178, 4180 [1908].

war 0.9 g. Man kann diese Substanz in der gleichen Weise mit derselben Ausbeute auch direkt aus dem chinonartigen Körper $C_{22}H_{21}O_{13}N$ darstellen. Wir fanden sie ferner gelegentlich in sehr geringen Mengen bei der Reduktion des Nitro-phloroglucin-dicarbonensäureesters, wo sie vor dem Salz des Aminoesters ausfiel.

Für die Analyse wurde bei 105° im Vakuum über Kali getrocknet.

0.1398 g Subst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.1212 g Subst.: 0.2385 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.1352 g Subst.: 3.2 ccm N (21° , 758 mm).

$C_{22}H_{23}O_{12}N$ (493). Ber. C 53.55, H 4.66, N 2.8.
Gef. » 53.23, 53.66, » 4.75, 4.96, » 2.7.

Das Präparat schmilzt bei 185 — 187° (korr. 188 — 190°); es färbt sich vorher violett. Es ist in Wasser nicht löslich, dieses färbt sich aber violett, wenn es nicht schwach sauer ist; schwer löslich ist es in Benzol, Alkohol, leicht in Chloroform. Es löst sich in weniger als 10 Teilen heißem Eisessig. Von verdünnter Sodalösung wird es langsam aufgenommen, schnell von verdünnter Lauge mit rotvioletter Farbe; konzentrierte scheidet violette Flocken ab, und die Lösung wird schnell dunkelblau.

Spaltung des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$ durch Hydroxylamin.

2 g Ester wurden erhitzt mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 0.82 g Hydrochlorid in 2 ccm Wasser und 1.2 ccm 10-n. Lauge (3 Äquiv.) bereitet war, und mit 60 ccm absolutem Alkohol. Zuerst bildete sich ein violetter Niederschlag, dann färbte sich der Alkohol dunkelblau, und schließlich ging die organische Substanz völlig in die rotgelb gewordene Lösung. Nach zweistündigem Kochen hatten sich im Kühler Krystalle von Ammoniumcarbonat angesetzt. Man verdünnte mit Wasser und versetzte mit Essigsäure, wobei 0.9 g eines roten Körpers ausfielen. Aus 15 Volumteilen absolutem Alkohol umkrystallisiert, lieferte er zugespitzte, dunkelrote Prismen vom Schmp. 137 — 138° . Für die Analyse wurden sie bei 80° im Vakuum über Pentoxyd getrocknet.

$C_{19}H_{14}O_7N_2$ (298).

Ber. C 48.32, H 4.69, N 9.39.

Gef. » 48.49, 48.43, 48.47, » 4.70, 4.86, 4.68, » 9.30, 9.3, 9.1.

0.1165 g Subst. in 13.2 g Benzol gaben eine Depression von 0.15° ; 0.4575 g Subst. in 21 g Eisessig eine solche von 0.28° .

Mol.-Gew. Ber 298. Gef. 287, 304.

Das Präparat ist in heißem Wasser sehr wenig löslich, wenig in Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig, Benzol, Essigester, leicht in Chloroform, Aceton. In Soda mit gelbroter Farbe löslich.

Das Filtrat vom roten Oxim ließ auf Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure 1 g eines gelben Körpers ausfallen, der zuerst aus heißem Alkohol, dann aus Aceton umkrystallisiert wurde. Für die Analyse wurden die gelben Nadeln über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{12}H_{13}O_8N$ (299).

Ber. C 48.20, H 4.35, N 4.70.
Gef. » 48.16, 48.02, 48.11, 48.27, » 4.34, 4.42, 4.86, 4.25, » 5.12, 5.07.

0.091 g Subst. in 8.8 g Benzol gaben eine Depression von 0.175°.

Mol.-Gew. Ber. 299. Gef. 285.

Das Oxim schmilzt bei 140–141°.

Es ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in Äther, ziemlich in Aceton und heißem Eisessig, sehr wenig in heißem Wasser. Salpetersäure (1.4) nimmt es mit rotgelber Farbe auf und verwandelt es in farblose Nadeln.

Die Wirkung des Hydroxylamins auf den Ester C_{22} .. scheint stets die gleiche zu sein. Bei Verwendung größerer Mengen der Base erfolgt keinesfalls der Eintritt von mehr Stickstoff; bei der kleineren bleibt ein Teil des Esters unverändert, während die zwei Produkte im gleichen Verhältnis erhalten werden.

Tetraoxybenzol-dicarbonsäureester und Hydroxylamin.

1 g Ester wurde gekocht mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 0.8 g des Hydrochlorids in 1 g Wasser, 1.2 ccm 10-n. Lauge (3.3 Äquiv.) und 60 ccm absolutem Alkohol hergestellt war. Die Flüssigkeit färbte sich für einige Augenblicke blau, dann rot, schließlich rotgelb.

Nach 1½ Stunden wurde die nach Ammoniak riechende Lösung im Vakuum eingeengt. Auf Zusatz von Essigsäure und Wasser fielen einige amorphe Flocken; aus dem Filtrat schied verdünnte Salzsäure 0.5 g eines gelben Körpers ab. Er wurde mit wenig kaltem Äther gewaschen und aus heißem Aceton umkrystallisiert. Die so gewonnenen gelben Nadeln zeigten dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene Oxim $C_{12}H_{13}O_8N$. Die Mischprobe und die Analyse bestätigten die Identität.

Ber. N 4.7. Gef. N 5.1.

Pyrogallol und gallussaures Äthyl werden, wenn in gleicher Weise mit Hydroxylamin behandelt, nicht angegriffen.

Amino-phloroglucin, $C_6H_2(OH)_3.NH_2$.

1 g Nitro-phloroglucin wurde gelöst in 30 ccm kochendem Wasser; dazu fügte man 2 g Zink und 4 ccm konzentrierte Salzsäure. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion erhielt man noch einige Minuten

im Sieden, goß vom Zink ab und extrahierte mit Chloroform geringe Mengen Nitrokörper aus der braungefärbten Lösung.

Diese wurde im Vakuum stark konzentriert und dann mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Sofort trat die Abscheidung violetter, massiver sechs- oder achtseitiger Tafeln ein. Ihre Menge war 0.7 g. Zur Reinigung löste man sie in kaltem Wasser und entfernte durch Schütteln mit Tierkohle den Farbstoff. Man erhielt sie nun durch Fällen mit Salzsäure farblos. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz enthielt Krystallwasser.

0.1322 g Sbst. verloren bei 105° 0.0128 g H₂O.

C₆H₇O₃N, HCl + H₂O. Ber. H₂O 9.21. Gef. H₂O 9.68.

0.1128 g Sbst.: 0.1680 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1382 g Sbst.: 9.3 ccm N (14°, 774 mm).

C₆H₇O₃N, HCl. Ber. C 40.56, H 4.55, N 7.90.

Gef. » 40.63, » 4.60, » 8.08.

Das Hydrochlorid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, sehr schwer in Aceton, schwer in verdünnter Salzsäure. Es verkohlt, über 230° erhitzt, ohne zu schmelzen. Das freie Aminophloroglucin versuchten wir in ähnlicher Weise in alkoholischer Lösung zu kondensieren, wie den Dicarbonsäureester. Wir erhielten jedoch nach längerem Stehen nur einen dunkelvioletten, fast schwarzen Niederschlag, der in allen Mitteln so gut wie unlöslich war.

Wir reinigten ihn durch Ausfällen aus seiner ammoniakalischen Lösung.

Die Analyse stimmte annähernd auf eine Substanz, die aus zwei Molekülen Amin durch Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und Wasser sich gebildet hatte.

C₁₂H₉O₃N (247). Ber. C 58.3, H 3.65, N 5.7.

Gef. » 57.5, » 4.23, » 5.8, 5.9.

Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester und methylalkoholisches Ammoniak.

Bei der Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters zum Derivat des Diphenylamins entsteht schließlich schwaches methylalkoholisches Ammoniak. Wir legten uns die Frage vor, ob dieses Medium nicht imstande sei, die Reaktionsprodukte sekundär zu verändern. Dies ist auch der Fall, die eine Art der Einwirkung ist schon erwähnt, sie besteht in der Reduktion des Esters C₂₄H₂₇O₁₄N; die andere sicher nachzuweisen gelang erst, als wir durch Untersuchung des Phloroglucindicarbonsäure-diäthylesters einfachere Verhältnisse schufen.

Schwaches methylalkoholisches Ammoniak verwandelte diesen in der Kälte völlig in den Methylester, der in

gleicher Weise mit Äthylalkohol in den Äthylester übergang. Ähnlich verhielt sich übrigens auch der Malonsäure-äthylester.

Eine solche Umwandlung der Ester ist schon vielfach beobachtet worden. Sie erfolgt oft schon beim Kochen der Ester mit Alkoholen allein; dies findet jedoch bei den von uns untersuchten Fällen nicht statt. In anderen, besonders von Marshall und Purdie¹⁾ beobachteten Beispielen wird der Austausch der Alkyle bewirkt durch eine geringe Menge von Natriumalkylat, und ähnlich wirken Substanzen, die Alkali an die Lösung abgeben können, wie Baryt, geglühtes Kaliumcarbonat, ferner Zinkchlorid.

Eine gleiche Wirkung des Ammoniaks ist, soweit uns bekannt, noch nicht beobachtet worden. Sie erscheint uns beachtenswert nach zwei Richtungen. Friedel und Crafts²⁾ äußerten die Ansicht, daß die leicht verseifbaren Ester auch mit Alkoholen sich leicht umsetzten, so daß beide Vorgänge verwandter Natur sein müßten. In unserem Falle ist nun der Ester, obwohl in Lösung befindlich, auch gegen kochendes konzentriertes Alkali beständig. Purdie und Marshall nahmen für die Umwandlung mit Natriummethylat die Bildung eines Additionsproduktes an den Ester an, wobei sie dem Vorgange Claisens³⁾ folgten. Diese Erklärung versagt jedenfalls, wenn man die durch Ammoniak bewirkte Umsetzung in gleicher Weise deuten will. Hier dürfte das an sich salzbildende Derivat des Phloroglucins eben als Salz leicht reagieren, und vielleicht liegen ähnliche Verhältnisse auch bei den anderen Estern vor.

Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylester.

2.7 g des Äthylesters wurden übergossen mit 27 ccm Methylalkohol, der $\frac{1}{2}$ Äquivalent Ammoniak enthielt. Der Ester ging teilweise in Lösung; nach 6-tägigem Stehen bestand der Niederschlag von 1.5 g aus Zwillingsprismen vom Schmp. 140°; aus dem Filtrat fällte Säure 0.7 g der gleichen Substanz, die Spuren von Amid enthält. Berechnet sind 2.4 g.

Für die Analyse wurde das Produkt aus 25 Teilen heißem Methylalkohol umkrystalliert und die gewonnenen farblosen Nadeln oder Zwillingsprismen wurden über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmolzen bei 145—146° und waren frei von Stickstoff.

¹⁾ Diese Berichte **20**, 1555 [1887]; Journ. Chem. Soc. **53**, 591, 628.

²⁾ Ann. d. Chem. **130**, 198; **133**, 207.

³⁾ Diese Berichte **20**, 646 [1887].

0.1182 g Sbst.: 0.2137 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₇. Ber. C 49.58, H 4.13.

Gef. » 49.31, » 4.15.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, schwer in Äther, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Chloroform, Eisessig, leicht in Benzol. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht eine tiefviolette, mit Eisenchlorid in Alkohol eine rotbraune Lösung.

Die Reaktion besteht nach der Analyse des Produktes in dem Ersatz der Äthyl- durch die Methylgruppen, der herbeigeführt wird durch Ammoniak. Denn mit Methylalkohol allein (5 g mit 50 ccm) konnten wir den Äthylester 15 Stunden lang kochen, ohne daß er sich veränderte.

Es zeigte sowohl die direkt auskrystallisierende Fraktion, wie die in der Mutterlauge enthaltene geringe Menge den unveränderten Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials, während ein Gemisch von Äthyl- und Methyl ester unscharf von 90—125° schmolz.

Derselbe Ester C₁₀H₁₀O₇ wurde auch erhalten, als Malonsäure-dimethylester mit einer Lösung von 4.4 g Natrium (1/2 Äquiv.) in 50 ccm Methylalkohol versetzt und die Mischung nach dem Abdestillieren des Alkohols 3 Stunden auf 130—135° erhitzt wurde. Die Menge des in bekannter Weise isolierten gelblichen Produkts war 4.3 g. Durch Lösen in kochendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle und Fällen mit Wasser wurde es farblos erhalten.

C₁₀H₁₀O₇. Ber. C 49.58, H 4.13.

Gef. » 49.46, » 4.34.

Die Eigenschaften sind dieselben.

Phloroglucin-dicarbonsäure-methylesteramid.

Während der Äthylester mit 2 Äquivalenten Ammoniak in Methylalkohol ein Gemisch gleicher Teile Dimethylester und Methylesteramid liefert, isoliert man aus der Lösung in 6 Äquivalenten nach mehrtägigem Stehen ausschließlich Esteramid. Auch hier geht der Weg über den Dimethylester, denn der Äthylester bleibt, in gleicher Weise mit äthylalkoholischem Ammoniak behandelt, unverändert.

Das Amid wurde aus 30 Teilen heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

C₉H₁₀O₆N. Ber. C 47.6, H 3.97, N 6.17.

Gef. » 47.83, » 4.20, » 6.1.

Das Amid schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Es krystallisiert in kurzen, meist lanzettförmigen Krystallen. Es ist in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, leicht in Ammoniak und Soda.

Verhalten des Phloroglucin-dicarbonsäure-dimethylesters gegen äthylalkoholisches Ammoniak.

Während 15-stündiges Kochen von 1 g Methylester mit 20 ccm Äthylalkohol den Ester ganz unverändert ließ, erfolgt völlige Umwandlung unter folgenden Bedingungen:

1 g Ester wurde übergossen mit 20 ccm Äthylalkohol, der $\frac{1}{2}$ Äquivalent Ammoniak enthielt. Der Ester ging nach einiger Zeit fast völlig in Lösung, und allmählich schieden sich lange, zugespitzte Prismen wieder ab. Nach 8 Tagen wurden sie abfiltriert (0.7 g). Sie schmolzen bei 107° ebenso wie 0.3 g, die aus dem Filtrat durch Säure- und Wasserzusatz ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert waren. Die Analyse bestätigte die Identität des Produktes mit dem Äthylester.

$C_{12}H_{14}O_7$. Ber. C 53.33, H 5.2.
Gef. » 53.48, » 5.32.

Malonsäure-diäthylester und methylalkoholisches Ammoniak.

Bei einem Kontrollversuch wurden 10 g frisch destillierter Äthylester 15 Stunden lang am Rückflußkühler mit 30 ccm Methylalkohol gekocht, dann dieser abdestilliert. Der zurückbleibende Ester siedete völlig und konstant bei 197° .

$\frac{1}{10}$ Mol. reiner Äthylester, gelöst in 100 ccm Methylalkohol, der $\frac{1}{10}$ Äquivalent Ammoniak enthielt, blieb 8 Tage bei 10° stehen. Dann verjagte man Ammoniak und Alkohol bei ganz niedriger Temperatur im Vakuum und destillierte schließlich den Ester über. Bei einer wiederholten Destillation unter Atmosphärendruck gingen 11.5 g bei $177-180^{\circ}$ über (ber. 13.2), die demnach reinen Dimethylester vorstellten.

Der Dimethylester wird durch vielstündiges Kochen mit Äthylalkohol gleichfalls nicht verändert; aber auch unter ähnlichen Bedingungen, wie oben angegeben, geht er nur teilweise in den Äthylester über.