

Mitteilungen.

46. Emil Fischer und Hermann Strauss: Über die Carbomethoxyderivate der Phloroglucin-carbonsäure und der Phloretinsäure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1914.)

Von allen bisher untersuchten Phenol-carbonsäuren hat die Phloroglucin-carbonsäure bei der Carbomethoxylierung die meisten Schwierigkeiten gemacht. Das hängt wohl zusammen mit der benachbarten Stellung des Carboxyls zu zwei Phenol- bzw. Ketogruppen. In wäßrig alkalischer Lösung bleibt die Carbomethoxylierung stehen bei dem längst beschriebenen Monoderivat²⁾. Um die Reaktion weiter zu führen, ist die Anwendung von Chlorkohlensäure-methylester und Dimethylanilin nötig. Da man von diesen aber einen erheblichen Überschuß anwenden muß, so geht der Prozeß weiter, indem auch das Carboxyl in Mitleidenschaft gezogen wird und es bilden sich nicht-saure Produkte, deren Rückverwandlung in die carbomethoxylierte Phloroglucin-carbonsäure lange unmöglich war. Wie schon in einer vorläufigen Notiz³⁾ erwähnt wurde, ist es uns endlich gelungen, diese säureanhydrid-artigen Stoffe durch Behandlung mit Bicarbonat in kalter wäßrig-acetonischer Lösung ohne Schädigung der Carbomethoxygruppen in die Säure zu verwandeln. Beim näheren Studium des Vorganges konnten wir das indifferente Zwischenprodukt in reinem Zustand isolieren. Es ist das Anhydrid der Tricarbomethoxyphloroglucin-carbonsäure und der Methylkohlensäure, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ und scheint das erste derartige gemischte Säureanhydrid der Methylkohlensäure zu sein.

Die Carbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure wird durch Chlorphosphor leicht in das entsprechende Chlorid verwandelt, das früher nur als Flüssigkeit erwähnt wurde, das wir aber neuerdings auch krystallisiert erhielten. Wir glauben, daß es ein recht wertvolles Material für die Bereitung verschiedener neuer Phloroglucin-Derivate sein wird.

¹⁾ Da Hr. Strauss vor Beendigung der Versuche Berlin verlassen mußte, so hat mein Assistent Hr. Dr. Max Bergmann sie fortgesetzt und speziell das gemischte Säureanhydrid sowie die Krystallisation der beiden Säurechloride bearbeitet, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage. E. Fischer.

²⁾ A. 371, 306 [1910].

³⁾ B. 46, 2400 und 3257 [1913].

Die Carbomethoxylierung der Phloretinsäure geht, wie ebenfalls schon vorläufig erwähnt wurde, leicht in wäßrig-alkalischer Lösung vonstatten. Das Produkt liefert weiter ein Chlorid, das sich im Hochvakuum ohne Zersetzung destillieren läßt. Wir haben es hauptsächlich dargestellt, um die Synthese des Phloroglucinerster der *p*-Cumarsäure erhalten. Bei dieser Gelegenheit hat er auch die Carbomethoxy-hydro-*p*-cumarsäure beschrieben, und diese müßte identisch sein mit unserem Produkt, da ja Phloretinsäure und Hydro-*p*-cumarsäure als identisch gelten. Unser Präparat ist in der Tat dem Sonnischen Produkt bis auf eine kleine Differenz im Schmelzpunkt (3°) sehr ähnlich. Daß unsere Versuche lange vor der Sonnischen Publikation ausgeführt waren, beweist die Erwähnung der Carbomethoxysäure und ihres im Vakuum destillierbaren Chlorids, in dem zusammenfassenden Vortrag über »Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen²⁾).

Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure,
(CH₃.CO₂.O)₃C₆H₂.COOH.

Sie entsteht sowohl aus der schon bekannten Monocarbomethoxyverbindung wie aus der Phloroglucin-carbonsäure direkt. Das letzte Verfahren ist bequemer, und wir wollen es deshalb allein ausführlich beschreiben.

10 g rohe Phloroglucin-carbonsäure, die nach dem Verfahren von Zd. H. Skraup³⁾ bequem zu bereiten ist, werden in einer dickwandigen Flasche mit 50 ccm trockenem, reinem Benzol übergossen und dann allmählich unter Schütteln mit 48 g trockenem Dimethylanilin (7 1/2 Mol.) versetzt. Die Säure verwandelt sich dabei in das Salz. Durch das Umschütteln muß vermieden werden, daß dieses eine harte Masse bildet, weil dann die spätere Carbomethoxylierung zu langsam vonstatten geht. Ist das Zusammenbacken trotzdem eingetreten, so muß die Masse mechanisch zerkleinert werden. Man kühlt in einer Eis-Salzmischung, fügt 35 g Chlorkohlensäure-methylester (7 Mol.) zu und schüttelt unter zeitweiser Kühlung mit Eis. Dabei geht die feste Masse allmählich in Lösung und in der Flüssigkeit bilden sich zwei schwach gefärbte Schichten. Es ist nötig, von Zeit zu Zeit die Flasche zu öffnen, um den entstandenen Druck aufzuheben. Die Operation dauert ungefähr zwei Stunden, und manchmal tritt während derselben schon Krystallisation ein. Man fügt ohne zu filtrieren 100—150 ccm Chloroform zu, wobei klare Lösung eintritt, schüttelt zur Entfernung des Dimethylanilins mit überschüssiger 10-prozentiger Schwefelsäure, wäscht die Chloroformlösung nochmals mit Wasser, filtriert und

¹⁾ B. 46, 4050 [1913].

²⁾ B. 46, 3257 und 3260 [1913].

³⁾ M. 10, 724 [1889].

verdampft das Chloroform unter vermindertem Druck. Dabei hinterbleibt eine farblose, krystallinische Masse, die erhebliche Mengen des eben erwähnten Anhydrids enthält. Um dieses zu zerstören, löst man in 180 ccm Aceton, fügt 45 ccm einer 25-prozentigen Lösung von Kaliumbicarbonat und etwa 90 ccm Wasser zu, so daß, abgesehen von wenig ausgefällttem Bicarbonat, eine klare Mischung entsteht. Die rasch einsetzende Entwicklung von Kohlensäure ist bei Zimmertemperatur nach etwa einer Stunde fast beendet. Man läßt noch eine halbe Stunde stehen, verdünnt nun mit viel Wasser, übersättigt mit Salzsäure und extrahiert die Flüssigkeit zweimal mit Essigäther. Wird die Essigätherlösung unter vermindertem Druck verdampft, so krystallisiert der Rückstand sofort. Ausbeute 17.4 g oder 86 % der Theorie. Durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroläther erhält man die Säure ohne wesentlichen Verlust als farblose, mikrokristallinische Masse. Zur Analyse war nochmals in der gleichen Weise umgelöst und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1929 g Sbst.: 0.3215 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₁₁ (344.1). Ber. C 45.34, H 3.52.

Gef. » 45.46, 45.57, » 3.50, 3.58.

Die Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure schmilzt beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr nicht scharf gegen 123° (korr.) unter starker Gasentwicklung und gibt eine farblose Flüssigkeit. Die aus Essigäther mit Petroläther abgeschiedenen mikroskopischen Krystalle sind ziemlich derb und flächenreich. Die Säure löst sich leicht in kaltem Essigäther und Aceton, etwas schwerer in kaltem Alkohol und recht schwer in kaltem Wasser. Von heißem Wasser wird sie in erheblicher Menge aufgenommen und fällt bei raschem Abkühlen als Öl, das aber bald krystallinisch erstarrt. In Äther ist sie nur mäßig löslich. Von wäßrigen Bicarbonatlösungen wird sie sofort unter Aufschäumen gelöst. Ihre alkoholisch Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Darstellung der Säure gelingt noch leichter, wenn man von der Monocarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure ausgeht. 9 g der letzteren wurden mit 30 ccm trockenem Benzol übergossen und 21.6 g trocknes Dimethylanilin (4 1/2 Mol.) zugefügt, wobei völlige Lösung eintrat. Diese wurde stark abgekühlt, mit 15 g Chlorkohlensäure-methylester (4 Mol.) versetzt, eine Stunde unter zeitweisem Umschütteln bei 0° aufbewahrt und wie oben weiter verarbeitet. Ausbeute an Rohprodukt 13 g oder 96 % der Theorie. Das Produkt gab keine Eisenchlorid-Reaktion mehr.

Gemischtes Anhydrid der Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure und der Methylkohlenensäure,
(CH₃.CO₂.O)₃C₆H₂.CO.O.CO₂CH₃.

Es entsteht als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure und befindet sich in großer Menge

in der ursprünglichen Benzollösung, nachdem die Einwirkung des Chlorkohlensäure-methylesters und des Dimethylanilins beendet ist. Zuweilen erfolgt in dieser Lösung während der Operation die Krystallisation. Sicher tritt diese ein, wenn die Benzollösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und gleichzeitig mit viel Äther verdünnt wird. Es genügt, diese Masse abzufiltrieren, um ein fast reines Produkt zu erhalten. Die Ausbeute schwankte zwischen 40 und 60 % der Theorie, wobei aber die in der Mutterlauge gelöst gebliebenen Anteile nicht berücksichtigt wurden. Zur völligen Reinigung wurde in trockenem Benzol in gelinder Wärme gelöst und mit Petroläther wieder abgeschieden. Zur Analyse war nochmals aus Essigäther mit Petroläther gefällt und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1885 g Sbst.: 0.3103 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1986 g Sbst. (andere Darstellung): 0.3273 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₁₃ (402.11). Ber. C 44.76, H 3.51.
Gef. » 44.90, 44.95, » 3.55, 3.57.

Das Anhydrid krystallisiert manchmal in Plättchen, manchmal in etwas derberen, flächenreichen oder verwachsenen Formen. Es schmilzt bei 81—82°. Es löst sich leicht in kaltem Aceton, Essigäther und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol, Äther und Alkohol. Von kalten, wäßrigen Basen wird es wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser verhältnismäßig schwer angegriffen. Seine Verwandlung in Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure durch Kaliumbicarbonat in wäßrig-acetonischer Lösung ist oben beschrieben.

Chlorid der Tricarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure,
(CH₃.CO₂.O)₃C₆H₂.COCl.

12 g Säure werden mit 50 ccm trockenem Chloroform übergossen und 9 g Phosphorpentachlorid zugefügt. Beim Umschütteln tritt die Reaktion bald ein und im Laufe von einigen Minuten gehen die Säure und der größte Teil des Pentachlorids in Lösung. Nach etwa 20 Minuten wird vom überschüssigen Pentachlorid abgegossen, das Chloroform unter vermindertem Druck bei 20° verjagt und der Rückstand im Hochvakuum 4—6 Stunden bei Zimmertemperatur gehalten, um die Phosphorchloride möglichst zu entfernen. Man erhält so das Chlorid als wenig gefärbtes, zähflüssiges Öl.

Eine mit Ligroin verriebene Probe schied beim längeren Stehen unter 0° Krystalle aus. Mit deren Hilfe gelang es dann leicht, größere Mengen zur Krystallisation zu bringen. Zu dem Zweck wurde das eben erwähnte, zähflüssige Öl in 25 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst, mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und nach Eintragen einiger Impfkristalle bei 0° bis —10° gehalten. Dabei schied sich

das Chlorid in farblosen Krystallen aus, die zur Analyse bei 20° im Hochvakuum getrocknet wurden.

0.2327 g Subst.: 0.0948 g AgCl.

$C_{13}H_{11}O_{10}Cl$ (362.55). Ber. Cl 9.78. Gef. Cl 10.08.

Der Schmelzpunkt war noch nicht ganz konstant. Er lag zwischen 53° und 55°. Aber die Flüssigkeit wurde erst einige Grade höher ganz klar. In Benzol, Chloroform, Aceton ist es leicht löslich. Durch Petroläther wird es erst ölig gefällt, erstarrt aber besonders bei 0° rasch und bildet meist unregelmäßige, vielfach zu Aggregaten verwachsene, dünne Blättchen.

Carbomethoxy-phloretinsäure,
 $(CH_3.CO_2.O)C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH$.

Als Rohmaterial diente Phloretinsäure, die aus Phloridzin nach den neueren Angaben von Cremer und Seuffert¹⁾ bereitet war. 10 g wurden in 120 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 6.8 g Chlorkohlensäure-methylester (1.2 Mol.) versetzt und etwa 10 Minuten kräftig geschüttelt, bis der Ester verschwunden war. Beim Ansäuern fiel die Carbomethoxy-Verbindung krystallinisch aus. Sie wurde abgesaugt und zweimal aus warmem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Ausbeute an reiner Säure 10.8 g oder 80% der Theorie.

0.1378 g Subst. (im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet):
 0.2961 g CO₂, 0.0666 g H₂O.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224.1). Ber. C 58.90, H 5.40.

Gef. » 58.60, » 5.41.

Die Säure schmolz nach geringem Sintern bei 83—84° ohne Gasentwicklung, während Sonn 86—87° für das Präparat aus synthetischer Hydro-*p*-cumarsäure fand. Sie krystallisiert je nach dem Lösungsmittel in langen, feinen Nadeln oder in vielfach verwachsenen, dünnen Platten. Sie löst sich recht schwer in kaltem Wasser, erheblich leichter in heißem, verhältnismäßig schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton und Essigäther.

Chlorid, $CH_3.CO_2.O.C_6H_4.CH_2.CH_2.COCl$. Die Säure wird mit trockenem Chloroform übergossen, und 1¼ Mol. Phosphorpentachlorid zugefügt. Die Reaktion tritt beim Umschütteln rasch ein. Nach etwa 20 Minuten gießt man vom ungelösten Pentachlorid ab, verjagt das Chloroform und den größten Teil des Phosphoroxychlorids bei 20—30° erst an der Wasserstrahlpumpe, später im Hochvakuum; schließlich wird der ölige Rückstand im Hochvakuum aus dem Ölbad

¹⁾ B. 45, 2568 [1912].

destilliert. Unter 0.13 mm und der Temperatur des Bades von 140° ging das Chlorid ohne Zersetzung über und die Dämpfe zeigten ungefähr 120°. Ausbeute 87 % der Theorie. Zur Analyse wurde nochmals unter gleichem Druck destilliert.

0.1873 g Sbst.: 0.1105 g AgCl. — 0.2500 g Sbst.: 0.1489 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_4Cl$ (242.55). Ber. Cl 14.62. Gef. Cl 14.59, 14.73.

Das Chlorid ist ein farbloses Öl von unangenehmem, aber ziemlich schwachem Geruch. Beim Abkühlen auf — 40 bis — 50° begann es im Laufe einer Stunde krystallinisch zu erstarren, und die Krystallisation schritt auch vorwärts, als die Temperatur auf 0° stieg. Die Krystalle waren flache, strahlig angeordnete Spieße, die bei ungefähr 10—12° wieder schmolzen.

46. Heinrich Wienhaus: Ester der Chromsäure.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Januar 1914.)

Nach Estern der Chromsäure sucht man in den gebräuchlichen Handbüchern der anorganischen und organischen Chemie vergebens¹⁾. Ganz zufällig habe ich nur in der Literatur gefunden, daß M. Gomberg²⁾ im Jahre 1902 bei der Umsetzung von Triphenyl-methylchlorid mit Silberchromat eine Chromsäure-Verbindung erhielt, die er im Sinne A. v. Baeyers als ein Carboniumsalz ansprach. Seine Angaben über diese Verbindungen sind ziemlich knapp; es liegt aber zweifellos ein Ester vor.

Ich machte die Beobachtung, daß Chromsäureester schon beim bloßen Umschütteln verdünnter wäßriger Lösungen von Chromsäure

¹⁾ Salze organischer stickstoffhaltiger Basen kennt man sowohl von der Chromsäure (J. Hjortdahl, J. 1882, 474; H. Lührig, Diss. Göttingen 1892, 27; O. Wallach, A. 278, 308 [1894]; K. A. Hofmann, B. 39, 3181 [1906]; 42, 2773 [1909] u. a. Über das sogen. »Benzidinchromat« s. M. 5, 193 [1884]; C. 1907, I, 344; Ch. Z. 1905, 366), Dichromsäure (J. Hjortdahl, l. c.; S. Hoogewerff und W. A. van Dörp, C. 1882, 724; P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 24, 297 [1900]; F. Kehrman und H. Prager, B. 39, 3437 [1906] u. a.) und Chlorchromsäure (R. J. Meyer und H. Best, Z. a. Ch. 22, 197 [1900]) als auch von den Überchromsäuren (Barreswil, J. pr. [1] 41, 393 [1847]; O. F. Wiede, B. 30, 2178 [1897]; 31, 516, 3139 [1898]; 32, 378 [1899]; K. A. Hofmann, l. c. und B. 38, 3066 [1905]).

²⁾ B. 35, 2402 [1902]. Bei der Analyse wird es heißen müssen Cr_2O_3 statt Cr_2O_7 .