

Über Amidoderivate des Phloroglucins

von

Jacques Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1893.)

Hlasiwetz beschreibt aus Anlass seiner Untersuchungen über das Phloroglucin¹ unter Anderem auch ein Derivat desselben, das Phloramin, das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin entsteht.

Demselben kommt nach den Analysen der freien Substanz selbst, als auch nach denen seiner Salze die Formel $C_6H_7NO_2$ zu.

Wie auch das Phloroglucin reagirt, ob als Trioxybenzol oder Triketohexamethylen, so muss bei Zugrundelegung der angegebenen Formel ein Ersatz eines Hydroxyls oder eines Ketonsauerstoffes durch Ammoniak unter gleichzeitiger Wasserabspaltung erfolgen. Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Substitution des Phloroglucins vollzieht, ist besonders auffallend, da bei allen anderen Oxybenzolen ein directer Ersatz der Hydroxylgruppe durch Ammoniak nur sehr schwierig erfolgt. So vermochten Merz und Weith² durch die Einwirkung von Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak nur bei 300° aus dem Phenole neben sec. Aminen Anilin darzustellen. In allerletzter Zeit konnte Ikuta,³ die Vorschriften eines D. R. P. befolgend, durch Einwirkung von Ammoniak und Salmiak erst bei 200° aus Resorcin ein Metamidophenol erhalten. Diese Reactionen:

¹ Hlasiwetz, A. 119, 202.

² Merz und Weith, Ber. 12, 1299.

³ Ikuta, Ber.

lassen sich daher mit der von Hlasiwetz beschriebenen wohl nicht vergleichen, da dieselbe bereits bei gewöhnlicher Temperatur nahezu quantitativ erfolgt.

Um nun die Natur des von Hlasiwetz erhaltenen Productes (Phloramin) festzustellen, wurde die von ihm beschriebene Reaction einem neuerlichen Studium unterzogen.

Zunächst trachtete ich, nach seinen Angaben das Phloramin darzustellen. Dieselben sind jedoch nicht sehr präzise. Phloroglucin soll nämlich mit Ammoniak übergossen eine anfangs rothe, dann braune Lösung geben, aus der sich nach einiger Zeit das Phloramin krystallinisch ausscheidet. Dieses Product krystallisirte Hlasiwetz aus Wasser um, wobei er glänzende Krystallblättchen erhielt. Dieselben waren jedoch luftempfindlich und mussten nach dem Absaugen sofort über Schwefelsäure getrocknet werden.

Meine Versuche, die sich auf diese Angaben stützten, waren, trotzdem ich, um die Luft zu eliminiren, in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitete, von keinem oder doch einem sehr geringen Erfolge begleitet. Es gelang mir nicht, die ziemlich stark mit amorphen Substanzen verunreinigten Krystalle zu isoliren, ebenso wenig konnte ich nach Hinzufügen von Salzsäure das Chlorhydrat rein darstellen. Beide Substanzen erlitten beim Umkrystallisiren aus Wasser eine Zersetzung. Auch die zweite Methode, die Hlasiwetz angibt — das Überleiten von trockenem Ammoniakgas über Phloroglucin, das in einer Kugelhöhle auf 100° erhitzt wird — lieferte keine besseren Resultate, und gelang es mir auch auf diese Weise nicht, analysenreine Substanzen zu erhalten.

Um mir nun einige Erfahrung auf diesem Gebiete zu verschaffen und sodann mit Erfolg die Darstellung des Phloramin in Arbeit zu nehmen, begann ich die Einwirkung von substituirtem Ammoniak, und zwar von Äthylamin auf Phloroglucin zu studiren. Dabei ging ich von der Vermuthung aus, dass durch das Vertreten, wenn auch nur eines Wasserstoffes des Ammoniaks durch Alkyl, das Reactionsproduct bereits bedeutend an Luftempfindlichkeit verlieren dürfte. Diese meine Vermuthung erwies sich auch als thatsächlich begründet.

Einwirkung von Äthylamin auf Phloroglucin.

Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Äthylamin auf 110 bis 120° bildete sich eine krystallinische Substanz, die jedoch in Folge des Luftzutrittes sich theilweise zersetzte. Nach einer Reihe von Versuchen überzeugte ich mich, dass die folgende Art der Darstellung die günstigsten Resultate gibt.

Ein Molekül Phloroglucin¹ wird mit etwas mehr als zwei Molekülen Äthylamin in Reaction gebracht. Das Phloroglucin wird in eine Röhre eingebracht, aus welcher die Luft durch Wasserstoff verdrängt wird, hierauf lässt man die berechnete Menge einer etwa 30% wässrigen Äthylaminlösung zufließen und schmilzt die bereits früher verjüngte Rohrstelle, auf die man mittelst eines Schlauches eine Capillare befestigt, schnell zu. Die Röhre wird hierauf zwei Stunden lang auf 110—120° erwärmt. Gleich hier will ich bemerken, dass auch beim Verwenden eines grösseren Überschusses an Äthylamin, sowie auch beim Vermeiden einer höheren Temperatur stets dasselbe Product entsteht. Nach dem Erkalten enthält die Röhre eine klare, dunkel weingelbe Lösung, in der sich mitunter auch krystallinische Ausscheidungen befinden. Wenn der Überschuss an Äthylamin ein geringer ist, so setzt sich eine dicklich ölige Masse zu Boden, die aber jedenfalls beim Öffnen des Rohres durch die Erschütterung zu einem krystallinischen Aggregate erstarrt. Da jedoch das Umkrystallisiren desselben weder aus Wasser, noch aus Alkohol mit Erfolg durchzuführen ist, weil die Substanz in Folge ihrer Lichtempfindlichkeit hierbei Zersetzung erleidet, so stellte ich aus den Krystallen sowohl, wie aus der Lauge die Salzsäureverbindung dar, die sich durch ihre Unzersetzlichkeit auszeichnet. Die salzsaure Lösung wurde über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet, wobei sich aus derselben nach etwa 24 Stunden grosse, meist noch violett gefärbte Krystalle ausschieden, die in verdünnter Salzsäure

¹ Bei Verwendung von käuflichem Phloroglucin sind die erhaltenen Producte wahrscheinlich in Folge des Diorescingehaltes des Ausgangsmaterials durch amorphe Beimengungen sehr verunreinigt, daher verwendete ich stets Phloroglucin, das nach der Methode von Skraup gereinigt war. Das Äthylamin bezog ich von Kahlbaum.

gelöst und mit Thierkohle entfärbt, fast farblose, gut ausgebildete, durchsichtige Krystalltafeln gaben. Die Ausbeute betrug über 90%₀ der theoretischen Menge.

Die so erhaltene Substanz war in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Essigäther leicht löslich, in Chloroform und Aceton hingegen nur beim Erwärmen, während Benzol dieselbe kaum aufnimmt.

Die einzelnen Krystallindividuen waren ziemlich gut ausgebildet und konnten dieselben ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden aufbewahrt werden. Nur in fein vertheiltem Zustand verfärbt sich die Substanz an der Luft in kurzer Zeit.

Die Krystallmessung hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte vorzunehmen und theilt er hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem triklinisch. Elemente:

$$a : b : c = 1 \cdot 03734 : 0 \cdot 6749$$

$$bc = 92^\circ 31\frac{1}{2}', ca = 96^\circ 41', ab = 93^\circ 34'.$$

Beobachtete Flächen 100, 001, 110, $\bar{1}01$. Die Krystalle zeigen sehr verschiedenen Habitus, theils sind sie verlängert nach der *c*-Axe, theils gerade entgegengesetzt, plattenförmig durch Vorherrschen der Fläche 001. An Krystallen der letzteren Art ist mitunter auch die Fläche $\bar{1}\bar{1}0$ stark ausgebildet, so dass solche Krystalle vierseitige Prismen bilden, die nahezu rechtwinklig sind ($\bar{1}\bar{1}0 : 001 = 91^\circ 0'$). Die Krystalle sind sehr gut spaltbar nach der nicht beobachteten Fläche 101.«

Die salzsaure Verbindung verfärbt sich bei 188°, der Schmelzpunkt derselben wurde bei 199—201° gefunden, wobei aber schon Zersetzung eintrat.

Über Schwefelsäure getrocknet gibt die Substanz¹ bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0·2264 g Substanz geben 0·3933 g Kohlensäure und 0·1421 g Wasser.
- II. 0·2402 g Substanz geben 0·4174 g Kohlensäure und 0·1530 g Wasser.
- III. 0·2675 g Substanz gaben bei 736·5 mm Barometerstand und 15° C. 27·5 cm³ Stickstoff.

¹ Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt.

IV. 0·2139 g Substanz gaben bei 747·9 mm Barometerstand und 18·1° C. 21 cm³ Stickstoff.

V. 0·3033 g Substanz lieferten 0·3497 g Ag Cl.

VI. 0·2943 g Substanz geben 0·3315 g Ag Cl.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C	47·37	47·39	—	—	—	—
H.....	6·97	7·07	—	—	—	—
N	—	—	11·65	11·15	—	—
Cl	—	—	—	—	28·51	27·85

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel $C_{10}H_{18}N_2OCl_2$ berechnen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2OCl_2$
C	47·38	47·43
H	7·02	7·12
N	11·40	11·07
Cl	28·18	28·06

Dieses Resultat ist insoferne überraschend, als es von Anfang an zu erwarten war, dass ähnlich wie beim Phloramin auch hier nur ein Äthylaminrest in das Molekül eintreten werde, um so eher, da das Äthylamin im Allgemeinen schwächer wirkt als Ammoniak.

Das Reactionsproduct ist mit Rücksicht auf die später mitzutheilenden Versuchsergebnisse wohl als Chlorhydrat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols zu bezeichnen.

Um die Grösse des Moleküls und seine Zusammensetzung vollkommen sicherzustellen, habe ich das Platindoppelsalz dargestellt.

Platindoppeltverbindung. Durch Vermischen der Lösung des Chlorhydrates in concentrirter Salzsäure mit concentrirtem Platinchlorid scheiden sich sofort breite, lebhaft glänzende, goldgelb gefärbte Krystallnadeln des Platindoppelsalzes ab. Sobald eine Vermehrung der Krystallausscheidung nicht mehr eintritt, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist, wird das Ganze abgesaugt und mit concentrirter Salzsäure so lange gewaschen, bis das Ablaufende vollkommen farblos ist.

Die Verbindung ist weder in Salzsäure, noch in Wasser löslich, so dass die erste Ausscheidung als rein betrachtet werden kann.

Die Krystalle lassen sich bei 100° trocknen, hingegen deutet eine beginnende Schwärzung bei 130° auf eine Zersetzung hin, die mit der Temperaturzunahme weiter fortschreitet und bei etwa 200° vollendet sein dürfte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gibt eine Platinzahl, die auf einen Gehalt an Krystallwasser hindeutet, sie stimmt nämlich auf die Formel $C_{10}H_{18}N_2OCl_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ (Pt = 31·81% statt 32·02%). Thatsächlich verliert die Verbindung bei weiterem Trocknen zwischen 110 und 120° ein Molekül Wasser.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

- I. 0·3426 g Substanz gaben 0·1137 g Platin.
 II. 0·3148 g Substanz gaben 0·4669 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{18}N_2OCl_2 + PtCl_4$
Pt	33·18	—	33·01
Cl.....	—	36·67	36·14

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Krystallwasserbestimmung bei 110—120° folgende Zahlen:

0·3267 g Substanz verlieren 0·0097 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	2·96	3·02

Diese Zahlen bestätigen die für das Chlorhydrat auf Grund der Analysen aufgestellte empirische Formel vollinhaltlich, und handelte es sich nunmehr die Constitutionsformel aufzustellen. Zu diesem Behufe wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt, die vor Allem zur Aufklärung der Frage dienen sollten, ob das symmetrische Diäthyldiamidooxybenzol ein Derivat des tertiären oder des secundären Phloroglucins ist, oder aber vielleicht gar

durch Umlagerung aus dem Phloroglucin entsteht und so ein Derivat eines der beiden mit dem Phloroglucin isomeren Trioxybenzole ist.

Schon hier kann ich bemerken, dass die von Anfang an wahrscheinlichste Annahme, dass man es mit einem Derivat des tertiären Phloroglucins zu thun habe, sich bestätigte.

Triacetylproduct. Fein verriebenes Chlorhydrat wird mit der 10—15fachen Menge Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt bis der Geruch nach Chloracetyl verschwunden ist. Hierauf wird das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt. Die dickflüssige Reactionsmasse wird noch warm in eine Schale gegossen. Nach dem Erkalten stellt die Substanz eine zähe, durchsichtige, dunkel braungelb gefärbte Masse dar, die auch gelegentlich krystallinisch wird. Dieselbe wird in Äther, von welchem sie bis auf einen unbedeutenden Rest vollständig aufgenommen wird, gelöst. Nach dem Filtriren und Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich die Verbindung krystallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Äther oder auch durch Auflösen in Benzol und Zugabe von Ligroin, bis eben eine Trübung eintritt, wird die Substanz in Form vollkommen weisser, gut ausgebildeter, mitunter sogar recht grosser plattenförmiger Krystalle erhalten.

Das gereinigte Product ist im Wasser und Benzol sehr leicht, etwas schwieriger in Äther und in Ligroin fast gar nicht löslich.

Über die Krystallform der aus Benzol mit Ligroin ausgefallten Krystalle theilt Herr Hofrath v. Lang Folgendes mit:

»Krystallsystem triklinisch. Elemente:

$$a : b : c = 1 : 1.0459 : 1.6598,$$

$$bc = 79^{\circ} 53', ca = 65^{\circ} 54', ab = 112^{\circ} 7'.\llcorner$$

Als besondere Eigenthümlichkeit dieser Substanz muss noch erwähnt werden, dass sie unzersetzt destillirbar ist.

Ihr Schmelzpunkt ist, je nachdem sie aus Äther oder Benzol und Ligroin umkrystallisirt wird, verschieden. Aus Benzol krystallisirt schmilzt sie bei 92—95°, hingegen zeigt sie beim Umkrystallisiren aus Äther, selbst wenn sie vorher den Schmelzpunkt von 92—95° hatte, immer den Schmelzpunkt 80—85°.

Die Analysen sowohl der aus Benzol, wie auch der aus Äther erhaltenen Krystalle gaben unter einander und mit den für ein Triacetylderivat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols berechneten vollkommen übereinstimmende Zahlen.

- I. 0·2301 *g* Substanz geben 0·5304 *g* Kohlensäure und 0·1534 *g* Wasser.
 II. 0·2101 *g* Substanz geben 0·4831 *g* Kohlensäure und 0·1365 *g* Wasser.
 III. 0·2375 *g* Substanz lieferten 0·5480 *g* Kohlensäure.¹
 IV. 0·2618 *g* Substanz gaben bei 739·2 *mm* Barometerstand und 16° C. 22·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{16}H_{22}O_4N_2$
C	62·88	62·71	62·92	—	62·74
H	7·40	7·21	—	—	7·19
N	—	—	—	9·56	9·15

Die gegebene Formel weist darauf hin, dass ein Ersatz von drei Wasserstoffatomen durch Acetyl stattgefunden hat. Versuche, die darauf abzielten, eine directe Bestimmung der eingetretenen Acetylreste vorzunehmen, schlugen insoferne fehl, als bei Behandlung mit Magnesia oder Kalk stets nur eine Acetylgruppe austrat und in fast quantitativer Weise die Bildung eines Diacetylproductes erfolgte; während bei energischeren Reactionen, so bei der Einwirkung von Alkali und nachherigem Freimachen der Säure mit Phosphorsäure, oder beim Kochen der Substanz mit Schwefelsäure, sich zwar flüchtige Säuren bildeten, jedoch in Quantitäten, die um 10% und auch mehr die der Theorie nach zu erwartenden Zahlen überstiegen. Offenbar rührt dies davon her, dass das intermediär bei der Spaltung auftretende Phloroglucin in flüchtige Säuren zersetzt wurde, wie dies Zincke² auch bei Derivaten des Phloroglucins beobachtet hat.

Diacetylproduct. Wie erwähnt, wird dasselbe aus dem Triacetylproducte erhalten.

Am zweckmässigsten stellt man die Verbindung dar, wenn das Triacetylderivat mit circa der zehnfachen Menge Wasser

¹ Die Wasserstoffbestimmung ist verunglückt.

² Th. Zincke und O. Kegel, Ber. 23, 230.

etwa zwei Stunden auf 160—180° erhitzt wird. Nach beendeter Einwirkung ist die Lösung dunkelgelb gefärbt und scheidet sowohl beim Abkühlen als auch beim kräftigen Schütteln ein sandiges, deutlich krystallinisches, noch stark gefärbtes Pulver ab. Die relative Schwerlöslichkeit in Wasser unterscheidet dasselbe sehr prägnant vom Ausgangsmaterial.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Kohle werden lange, feine, glänzend weisse Krystallnadeln erhalten, die in Alkohol, Essigäther, Essigsäure sehr leicht, in Wasser und Benzol ziemlich schwer löslich, in wasserfreiem Äther fast unlöslich sind. Zu ihrer Reindarstellung eignet sich das Umkrystallisiren aus Wasser am besten. Die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle sind jedoch sehr dünn und zerbrechlich und eigneten sich für eine krystallographische Untersuchung, trotzdem sie sehr gut ausgebildet schienen, nicht. In grossen, lebhaft glänzenden Krystallen kann die Verbindung durch langsames Abdunsten der Lösung der Substanz in Aceton erhalten werden. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, die auf diese Weise erhaltenen Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen.

»Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0.7764 : 1 : 0.3960.$$

Beobachtete Flächen 100, 010, 111, $\bar{1}11$, 121, $\bar{1}21$.

Die Krystalle, deren Habitus durch das Vorherrschen der Fläche 010 und der Spaltungsfläche 100 bestimmt ist, haben abgerundete Flächen, so dass aus den Messungen nicht mit Sicherheit der monokline Charakter erkannt werden konnte. Es spricht aber für denselben das optische Verhalten, da die Hauptschnitte auf Fläche 010 schief zur Kante mit der Fläche 100 liegen.«

Diese Substanz, die den Schmelzpunkt constant bei 195° zeigt, kann auch direct durch Acetyliren des Chlorhydrats erhalten werden. Beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man nämlich ein Reactionsproduct, das aus einem Gemenge des Triacetyl- und des Diacetylderivates besteht. Dieses Gemenge lässt sich durch Behandeln mit wasserfreiem Äther zerlegen, da derselbe nur das Triacetylproduct löst, während das Diacetylproduct ungelöst zurückbleibt. Bei

dieser Reaction dürfte die Diacetylverbindung auch durch Verseifung des Triacetyls entstehen, und zwar wird dieselbe wahrscheinlich durch das zum Entfernen des Natriumacetat dienende Wasser verursacht.

Auch das so erhaltene Diacetylproduct, ebenso wie das aus der Triacetylverbindung dargestellte, wurde analysirt und gaben beide dasselbe Resultat:

- I. 0·2066 *g* Substanz geben 0·4790 *g* Kohlensäure und 0·1377 *g* Wasser.
 II. 0·2378 *g* Substanz geben 0·5549 *g* Kohlensäure und 0·1540 *g* Wasser.
 III. 0·2505 *g* Substanz geben 0·5827 *g* Kohlensäure und 0·1724 *g* Wasser.
 IV. 0·2427 *g* Substanz liefern bei 751 *mm* Barometerstand und 15·9° C. 23 *cm*³ Stickstoff.
 V. 0·1202 *g* Substanz liefern bei 747·2 *mm* Barometerstand und 19° C. 11·5 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{14}H_{20}O_3N_2$
	I	II	III	IV	V	
C	63·23	63·66	63·44	—	—	63·63
H	7·40	7·19	7·64	—	—	7·57
N	—	—	—	10·92	10·80	10·60

Diese Zahlen stimmen vollkommen auf ein sym. Di-acetyl-äthylamido-monooxybenzol.

Bei meinen Versuchen, eine Acetylbestimmung mit dem Triacetylproduct vorzunehmen, hatte ich gefunden, dass das hiebei entstehende Diacetylproduct sehr widerstandsfähig ist. Diese Thatsache machte es wahrscheinlich, dass die Molecularbestimmung dieser Verbindung mit Hilfe des Depressimeters von Eyckmann durchführbar sein wird.

Ich fand hiebei Folgendes:

0·3384 *g* Diacetylderivat, in 16·3322 *g* Phenol gelöst, geben eine Depression von 0·577°.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	272·9	264

Als Beweis, dass die Abspaltung einer Acetylgruppe des Triacetyls ziemlich leicht vor sich geht und zur Erhärtung meiner Annahme, dass dies partiell schon bei niedriger Tempe-

ratur eintritt, diene die Thatsache, dass ich auch durch Erhitzen des Triacetylderivates mit Magnesiumoxyd und Wasser auf 100° das Diacetylproduct in fast quantitativer Ausbeute erhielt. Ebenso erhielt ich dasselbe durch Erhitzen der Triacetylverbindung mit Alkohol über 200°.

Was die Constitution des Diacetylproductes betrifft, liess sich schon von vorneherein annehmen, das dasselbe ein Hydroxyl enthält, dessen Wasserstoff im Triacetylderivat durch Acetyl ersetzt ist. Um jedoch diesbezüglich ganz sicher zu sein, unterwarf ich die Diacetylverbindung einer Äthylierung.

Äthoxyderivat. Ich erhitzte das Diacetylderivat mit der berechneten Menge alkoholischen Kali's und Jodäthyl's am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, dann destillirte ich den Alkohol ab und löste den Rückstand in Wasser. Hierauf extrahirte ich mit Äther und schüttelte den Extract erst mit einer Lösung von schwefliger Säure, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach dem Abdestilliren des Äthers schied sich eine krystallinische Substanz aus, die in Benzol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wurde. Erst beim vollkommenen Verdunsten des Benzols wurde eine kleine Menge von Krystallen erhalten, deren weitere Reinigung mit Rücksicht auf die geringe Quantität nicht vorgenommen wurde; um so mehr, da die erhaltenen Zahlen für die Beantwortung der gestellten Frage hinreichend genau waren.

Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 65—67° und gab dieselbe nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure Analysen- und Äthoxylzahlen, die für die Formel $C_5H_3OC_2H_5(NC_2H_5C_2H_3O)_2$ stimmten.

- I. 0·2414 g Substanz geben 0·5870 g Kohlensäure und 0·1792 g Wasser.
 II. 0·1998 g Substanz geben 0·1400 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{24}O_3N_2$
	I	II	
C	66·31	—	65·75
H	8·24	—	8·21
H ₂ C ₅ O	—	13·47	15·41

Jedenfalls ist durch den angeführten Versuch bewiesen, dass im Diacetylproduct eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Dies zeigt auch die Leichtigkeit, mit welcher das Diacetylderivat wieder in die Triacetylverbindung rückverwandelt werden kann, wenn auf dasselbe Essigsäureanhydrid einwirken gelassen wird.

Um den Beweis zu liefern, dass die Acetylgruppen der Diacetylverbindung thatsächlich, wie ich in den bisher angeführten Formeln schrieb, am Stickstoff und nicht in Form von Pseudoacetylgruppen am Kohlenstoff gebunden sind, wäre es nothwendig gewesen, dieselben quantitativ abzuspalten. Da dies jedoch nicht möglich war, so suchte ich den Nachweis zu führen, dass im Chlorhydrat an den beiden Stickstoffatomen thatsächlich noch je ein Wasserstoffatom vorhanden ist, um daraus den Wahrscheinlichkeitsschluss zu ziehen, dass die Acetylgruppen an die Stelle dieser Wasserstoffe getreten seien. Zu diesem Behufe stellte ich ein Dinitrosoderivat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols dar. In die gut gekühlte wässrige Lösung des Chlorhydrats trägt man allmählig die berechnete Menge Kaliumnitrit ein, welches in Eiswasser gelöst ist, dabei färbt sich die Flüssigkeit anfangs röthlich, endlich braun und scheidet schon nach sehr kurzer Zeit krystallinische Flocken ab, die noch eine dunkle Farbe besitzen. Dieselben sind in Alkohol, Chloroform, Essigäther sehr leicht, in Äther und Benzol ziemlich, in Wasser aber schwer löslich. Sie wurden zunächst aus Äther unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Behufs vollständiger Reinigung ist es noch nothwendig, die aus der ätherischen Lösung erhaltene Ausscheidung mehrmals aus Wasser umzukrystallisiren; dann erst wird die Verbindung in Form matt glänzender, gelblich weisser Krystallnadeln erhalten, die mitunter eine ziemliche Länge erreichen. Der Schmelzpunkt dieses Nitrosoproductes liegt bei 136—138°, dabei findet unter Aufschäumen Zersetzung statt. Dass diese Verbindung als Nitrosoderivat aufzufassen ist, zeigt der Umstand, dass dieselbe, der Liebermann'schen Reaction unterworfen, eine blaugrüne Färbung zeigte.

Die Substanz wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen und gab Zahlen, die mit

denjenigen eines Dinitrosoproductes völlig in Einklang stehen.

I. 0·2461 g Substanz geben 0·4548 g Kohlensäure und 0·1248 g Wasser.

II. 0·1551 g Substanz lieferten bei 748 mm Barometerstand und 19·5° C. 32·7 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}N_4O_3$
	I	II	
C	50·40	—	50·42
H	5·63	—	5·88
N	—	23·77	23·52

Dass in dieser Verbindung an Stickstoff gebundene Wasserstoffe durch die Nitrosogruppen ersetzt waren, zeigte die Thatsache, dass beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entweichen von Stickoxyd das Chlorhydrat des symmetrischen Diäthylamidooxybenzols regenerirt wird, wie dies der Schmelzpunkt, die Eigenschaften etc. und die von Herrn Hofrath v. Lang vorgenommene Krystallmessung erwies.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass im Chlorhydrat des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols zwei Wasserstoffe vorhanden sein müssen, die entweder am Stickstoff gebunden sind oder aber von benachbarten Methylengruppen zu demselben wandern können und beim Einwirken von Kaliumnitrit als Imidogruppen reagiren. Demnach können sich im Einwirkungsproduct des Äthylamin auf das Phloroglucin entweder zweimal die stabilen Gruppen $CH=CNHC_2H_5$ befinden oder aber dieselben können mit $CH_2-CNC_2H_5$ tautomer sein. Endlich kann auch zweimal die Gruppe $CH_2-CNC_2H_5$ sich vorfinden, die jedoch unter dem Einfluss von Kaliumnitrit in $CH-CNOC_2H_5$ sich umlagert.

Es ist also festgestellt, dass im symmetrischen Diäthylamidooxybenzol eine Hydroxyl- und (von der möglichen Tautomerie abgesehen) zwei C_2H_5NH -Gruppen vorhanden sind, und erübrigt es nun, die gegenseitige Stellung derselben festzustellen, da, falls das Phloroglucin als Ketoderivat reagirt, eine Umlagerung möglich erscheint. Kann aus dem Reactionsproduct Phloroglucin regenerirt werden, dann ist der Eintritt des Äthylaminrestes in die Methylengruppen des secundären

Phloroglucins ausgeschlossen und die symmetrische Stellung der drei Substituenten bewiesen. Ich konnte wirklich Phloroglucin erhalten, jedoch gelingt dies weder durch Anwendung von energisch wirkenden Reagentien, wie Jodwasserstoffsäure, gesättigte Salzsäure, noch durch die Kalischmelze oder durch das Erhitzen mit Natriumamalgam und Wasser, wohl aber durch die

Einwirkung von Wasser. Zu diesem Versuche verwendete ich nicht das Chlorhydrat, sondern die Base selbst, deren Darstellung mir auf die später zu beschreibende Weise gelungen war. Beim Kochen mit der 300fachen Menge Wasser stellt sich die Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe (Äthylamin) ein und die Lösung gibt schon nach kurzer Zeit die Spahnreaction. Das Erhitzen wurde unter stetigem Erneuern des verdunsteten Wassers so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung der alkalischen Dämpfe nahezu vollständig aufhörte. Dies ist etwa nach 24 Stunden erreicht worden. Die abgekühlte, dunkelbraungelb gefärbte Flüssigkeit habe ich nach dem Erkalten mit Äther extrahirt, und erhielt ich nach dem Verdunsten desselben eine krystallinische Ausscheidung, die sich sofort als Phloroglucin zu erkennen gab. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, von einer geringen Menge ausgeschiedener amorpher Flocken filtrirt und durch partielles Fällen mit Bleiacetat, Reinigung des wieder abgeschiedenen Phloroglucins mit Thierkohle endlich in reine Form gebracht.

Die so erhaltene Substanz war fast farblos, zeigte den Schmelzpunkt von 198—205° und gab bei der Analyse Zahlen, die in befriedigender Übereinstimmung mit den für Phloroglucin berechneten stehen.

- I. 0·2143 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·4466 g Kohlensäure und 0·0793 g Wasser.
 II. 0·1232 g Substanz gaben nach dem Trocknen bei 100° 0·2549 g Kohlensäure und 0·0487 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_6O_3$
	I	II	
C	56·83	56·42	57·14
H	4·11	4·39	4·76

Ebenso lieferte die Krystallwasserbestimmung einen weiteren Identitätsbeweis:

0·4401 g lufttrockene Substanz geben bei 100° 0·0487 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	22·38	22·22

Darstellung des freien symmetrischen Di-äthyl-amido-monoxybenzols. Da es von Interesse schien, die Eigenschaften der freien Base festzustellen und auch eine Analyse derselben vorzunehmen, so habe ich — trotzdem, dass sich der Körper bei einem ersten Versuche als sehr zersetzlich (luftempfindlich) erwies — versucht, denselben rein zu erhalten.

Dies gelingt auch, wenn bei der Darstellung desselben ein Überschuss an Äthylamin vermieden wird. Die diesbezüglichen Versuche haben gezeigt, dass die Reaction zwischen Äthylamin und Phloroglucin sich schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ vollzieht (bis 97% Ausbeute), wenn die Lösungen der beiden Körper längere Zeit unter Luftabschluss reagiren können.

Nach etwa neun Tagen war die Verbindung in ziemlich grossen, farblosen Krystallen abgeschieden, die beim Eintauchen der Röhre in siedendes Wasser schmolzen, welcher Umstand bereits mit Sicherheit auf eine Umwandlung des Phloroglucins hindeutete. Beim Öffnen des Rohres wurden Krystalle erhalten, die in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich sind. Alle diese Lösungen erleiden jedoch mehr oder minder rasch Zersetzung, hingegen löst sich die Substanz in siedendem Benzol, allerdings ziemlich schwer auf und scheidet sich aus demselben beim Erkalten in Form schöner Krystallnadeln aus.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz, die den Schmelzpunkt 106—108° zeigte, gab Zahlen, die mit Rücksicht auf die Luftempfindlichkeit und leichte Zersetzlichkeit der Substanz vollkommen zufrieden stellen mussten.

0·2276 g Substanz geben 0·5518 g Kohlensäure und 0·1700 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{10}H_{16}N_2O$
C	66·09	66·65
H	8·29	8·88

Da es jedoch möglich schien, dass eine neuerlich umkrystallisirte Substanz genauere Resultate liefern könne, so löste ich die Substanz nochmals in Benzol und habe die hiebei sich ausscheidenden Krystalle analysirt. Das Resultat blieb jedoch dasselbe, ebenso blieb der Schmelzpunkt unverändert bei 106 bis 108°.

0·232 g Substanz gibt 0·5640 g Kohlensäure.¹

In 100 Theilen:

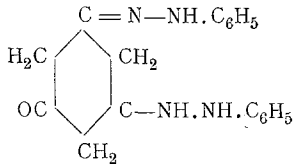
	Gefunden	Berechnet
C	66·12	66·66

Um noch nachzuweisen, dass diese Base wirklich das vorher beschriebene Chlorhydrat liefert, löste ich einen Theil derselben in Salzsäure und erhielt beim Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 195—198° (Verfärbung beginnt bereits bei 175°), deren Messung die Identität mit denen des Chlorhydrates ergab, wie Herr Hofrath v. Lang die Güte hatte mir mitzutheilen. Ein weiterer Versuch hat übrigens ergeben, dass auch aus dem Chlorhydrate die Verbindung zu isoliren ist, und zwar verrieb ich 1 g der salzsauren Verbindung mit 0·5 g Kalk und extrahirte das Gemisch mit Benzol, aus welchem beim Verdunsten sich Büschel grünlicher, feiner, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 106—107° ausschieden.

Durch die mitgetheilten Versuche ist, wie ich glaube, der Zusammenhang zwischen Phloroglucin, symmetrischem Di-äthylamido-monooxybenzol und den Acetylderiv-

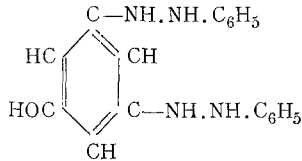
¹ Die Wasserstoffbestimmung ist verunglückt.

vaten, sowie die Constitution dieser Verbindungen festgestellt. Die Einwirkung des Äthylamins auf Phloroglucin scheint in ganz analoger Weise zu verlaufen wie die des Phenylhydrazins, welche v. Baeyer¹ studirt hat. Durch seine Versuche ist erwiesen worden, dass das Phloroglucin in diesem Falle als Ketoderivat reagirt, zunächst zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Wasseraustritt anlagert und das



Disphenylhydrazon des Phloroglucins

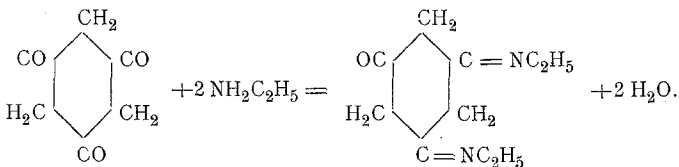
bildet, welches sich weiter zu einem Derivate des tertiären Phloroglucins



Disphenylhydrazophenol

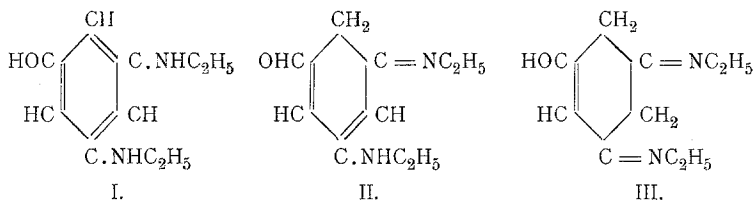
umwandelt.

Dementsprechend kann die Reaction zwischen Phloroglucin und Äthylamin in der durch das nachfolgende Schema veranschaulichten Weise verlaufen:



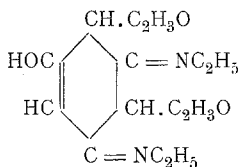
Dieses aller Wahrscheinlichkeit nach sehr labile Zwischenproduct lagert sich in einer späteren Phase um und kann drei Verbindungen von nachstehender Constitution bilden:

¹ A. Baeyer und E. Kochendorfer, Ber. XXII, 2189.



Aus der Bildung des Pentabenzoylderivates und des Azokörpers folgert v. Baeyer, dass das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Phloroglucin ein Disphenylhydrazophenol ist.

In den Derivaten des symmetrischen Di-äthylamido-mono-oxybenzols scheinen wir es immer mit solchen der Formel I zu thun zu haben (wie z. B. die Nitrosoverbindung). Bei den Acetylverbindungen liegt allerdings entfernt noch die Möglichkeit vor, dass dieselben sich von der Formel III ableiten, da eine Abspaltung der drei Acetylgruppen bisher nicht gelang. Bei allen Versuchen, wobei nicht totaler Zerfall eintrat, konnte nur eine Acetylgruppe abgespalten werden. Demzufolge können in den Acetylproducten auch Acetylreste an C gebunden sein, wie beispielsweise in dem Tetraacetylderivate des Pyrrols,¹ und könnte in diesem Falle das Diacetylproduct unter anderen wohl auch nachfolgende Constitution besitzen



Eine endgiltige Entscheidung dieser Frage könnte nur ein Oxydationsversuch bringen. Da aber geringe Aussicht auf einen günstigen Verlauf desselben vorhanden war, so habe ich vorläufig auf die Durchführung desselben verzichtet.

Nach den Erfahrungen, die bei der Einwirkung von Äthylamin gemacht wurden, durch welche sich ergeben hat, dass selbst bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Äthylamin mit einem Phloroglucin in Reaction treten und einen Abkömmling

¹ Ciamician und Dennstedt, Berl. Ber., XVI, 2348.

des symmetrischen Diamidophenols bilden, erhielt die von Hlasiwetz beschriebene Reaction ein erhöhtes Interesse, da durch das kräftiger wirkende Ammoniak nur die Bildung eines Monoamids des Phloroglucins stattfindet. Diese Verschiedenheit im Verhalten ist jedoch, wie ich gleich hier bemerken will, nicht vorhanden, denn es hat sich ergeben, dass durch den Eintritt einer Amidogruppe das Ende der Reaction noch nicht erreicht ist, sondern dass bei hinreichend langer Einwirkungsdauer des Ammoniaks ein Product gebildet wird, welches als Diamidderivat zu betrachten ist und daher mit dem Einwirkungsproduct des Äthylamins in Übereinstimmung steht.

Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin.

a) Phloramin.

Darstellung der freien Base. Nach mehreren vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass das Phloramin in nahezu quantitativer Ausbeute nach folgendem Verfahren gewonnen werden kann. 10 g krystallwasserfreies, feingepulvertes Phloroglucin, welches nach Skraup's Methode von Diresorcin getrennt und überdies mit Thierkohle entfärbt worden war, wird in eine weite Einschmelzröhre eingebracht, hierauf wird in das Rohr eine dünnwandige Eprouvette, welche mit 45 cm^3 Ammoniak gefüllt und zugeschmolzen war, eingesenkt. (Das verwendete wässrige Ammoniak war bei 0° gesättigt und enthielt im cm^3 0·26 g Ammoniakgas.) Weil reines Phloramin nur dann gewonnen werden kann, wenn Luft bei der Reaction vollkommen ausgeschlossen ist, so habe ich die Röhre durch längeres Durchleiten vollständig mit Wasserstoff gefüllt und hierauf die vorher schnabelförmig verjüngte Stelle zugeschmolzen.

Durch kräftiges Schütteln wurde die Ammoniak enthaltende Eprouvette zerbrochen und das Phloroglucin durch mehrmaliges Umschwenken in Ammoniakwasser möglichst gut vertheilt. Schon nach sehr kurzer Zeit quillt das Phloroglucin auf, dabei tritt ziemlich bedeutende Erwärmung ein und es verwandelt sich die ganze Masse zu einem Krystallmagma. Lässt man diese Röhre unter Abschluss von Luft liegen, so findet allmählig Wiederauflösung der Krystalle statt und nach $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen

ist im Rohre eine vollständig klare licht weingelb gefärbte Flüssigkeit. Nun kommt alles darauf an, die Lösung, ohne mit Luft in Berührung zu bringen, abzdampfen. Durch folgende Anordnung kann dies erreicht werden.

Eine Vacuumglocke wird mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstoppel verschlossen. In eine der Bohrungen kam ein Geissler'scher Hahn, in die zweite der ausgezogene Theil der Röhre. Der Hahn war innerhalb der Glocke hakenförmig umgebogen, so dass mit Hilfe desselben die Spitze des Rohres abgebrochen werden konnte. In der Glocke befand sich eine weite Glasschale, die möglichst hoch gestellt war, unter derselben war ein grosses Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure angebracht. Als die Glocke vollkommen evacuirt war, wurde durch Drehung des Hahnes die Spitze abgebrochen. Die jetzt ausfliessende Flüssigkeit kocht infolge des Entweichens des überschüssigen Ammoniaks auf und verdunstet so rasch, dass meist schon nach einem Tage ein schwach gelblichweiss gefärbter krystallinischer Trockenrückstand erhalten wurde, der nicht sonderlich luftempfindlich war.

Dieser Rückstand ist der Hauptsache nach Phloramin, welches nur durch eine geringe Quantität eines syrupösen, ziemlich luftempfindlichen Nebenproductes verunreinigt ist. Da dieses in Eiswasser sehr leicht, das Phloramin jedoch kaum löslich war, so habe ich den Rückstand auf ein Saugfilter gebracht und mit Eiswasser so lange gewaschen, bis das Abfliessende vollkommen farblos war. Die am Filter befindliche Krystallmasse stellt nun ein Haufwerk von feinen weissen silberglänzenden Krystallnadeln dar, die sich, ohne Zersetzung zu erleiden, aus warmem Wasser umkrystallisiren liessen.

Dieses so gewonnene Product ist reines Phloramin, welches in allen seinen Eigenschaften mit den Angaben von Hlasiwetz übereinstimmt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem hingegen und in Alkohol leicht löslich, in Äther ist es fast unlöslich. Die Lösungen erleiden erst beim längeren Stehen an der Luft eine Veränderung, indem sie sich dunkel färben. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 146 und 152° und ändert sich auch nicht, wenn man die Substanz mehrmals aus anderen Lösungsmitteln wie z. B. Pyridin umkrystallisirt.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab Analysenzahlen, welche die Identität meines Productes mit dem Phloramin von Hlasiwetz bewiesen.

- I. 0·2423 g Substanz geben 0·5159 g Kohlensäure und 0·1139 g Wasser.
 II. 0·2566 g Substanz geben 0·5382 g Kohlensäure und 0·1321 g Wasser.
 III. 0·2215 g Substanz lieferten bei 750·5 mm Barometerstand und 19° C. 22·4 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden ¹			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_7NO_2$
C	58·06	57·20	—	57·60
H	5·21	5·71	—	5·60
N	—	—	11·47	11·20

Das Phloramin dürfte mit Rücksicht auf das später zu beschreibende Acetylproduct und mit Rücksicht auf die Constitution des symmetrischen Di-äthylamido-monooxybenzols wohl als symmetrisches Amidodioxybenzol (m. Amidoresorcin) zu betrachten sein.

Salzsäureverbindung. Dieselbe kann in der Weise wie Hlasiwetz angegeben hat durch Auflösen des Phloramins in Salzsäure erhalten werden. Dabei wird das Salz in gelb gefärbtem Zustande erhalten und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen körnigen Krystallen dargestellt werden. Zweckmässiger erscheint es die Darstellung so vorzunehmen, dass man Phloramin in mässig concentrirter Salzsäure auflöst und in die zumeist gelb gefärbte Lösung gasförmigen Chlorwasserstoff einleitet. Dabei scheidet sich die salzsaure Verbindung in Form weisser Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und schliesslich auf eine poröse Platte ausgebreitet. Die Unlöslichkeit des Chlorhydrates in concentrirter Säure kann dazu benützt werden, um selbst aus ganz unreinen Phloraminlösungen Phloramin abzuscheiden. Aus solchen sehr gefärbten Lösungen scheidet sich die Verbindung mehr oder weniger gelbbraun gefärbt aus und wird durch wiederholtes Ausfällen aus einer wässerigen Lösung mit Chlorwasserstoff gereinigt.

¹ Zur Analyse wurden Substanzen verschiedener Darstellung genommen.

Sowohl die aus verdünnter Salzsäure krystallisirte, als auch die mit Chlorwasserstoffgas ausgefüllte Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser. Beim Erhitzen über 150° verfärbt sich die Substanz, erleidet weiterhin tiefergehende Zersetzung und ist selbst bei 260° noch nicht geschmolzen.

Die Analysen, welche mit Substanzen, die nach den beiden Methoden bereitet und vorher im Exsiccator getrocknet waren, vorgenommen wurden, ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H_7N_2O \cdot HCl + H_2O$ berechneten übereinstimmen.

- I. 0·2423 g Substanz geben 0·3551 g Kohlensäure und 0·1184 g Wasser.
 II. 0·2395 g Substanz geben 0·3522 g Kohlensäure und 0·1113 g Wasser.
 III. 0·2569 g Substanz geben 0·3770 g Kohlensäure und 0·1321 g Wasser.
 IV. 0·2249 g Substanz geben 0·1793 g Chlorsilber.
 V. 0·2298 g Substanz liefert bei 744 mm Barometerstand und $19\cdot5^{\circ}$ C. $16\cdot9\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_6H_7NO_2 \cdot HCl + H_2O$
	I	II	III	IV	V	
C	39·67	40·10	40·01	—	—	40·11
H	5·42	5·16	5·77	—	—	5·56
N	—	—	—	—	8·24	7·79
Cl	—	—	—	19·71	—	19·79

Die directe Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4712 g Substanz verlieren bei 100° 0·0458 g Wasser, das Chlorcalciumrohr nimmt um 0·0459 g zu.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9·72	10·03

Bezeichnend für die Constitution des Phloramins ist seine Fähigkeit, ein Triacetylderivat zu geben, welches durch längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phloramin oder auf salzsaures Phloramin entsteht. Die Reinigung dieser Verbindung wird in folgender Weise vorgenommen. Nachdem der Überschuss an Essigsäureanhydrid im Vacuum bei der Temperatur von 120° abdestillirt ist, hinterbleibt eine zähe harzige Masse, die in Alkohol gelöst wurde. Nach dem Ver-

jagen desselben krystallisirt das Acetylproduct noch nicht, erst beim Lösen des Rückstandes in Benzol und Ausfällen mit Ligroin erhält man einen Krystallkuchen, während im Ligroin eine kleine Menge einer öligen Substanz gelöst bleibt. Die vorerwähnte krystallinische Ausscheidung besitzt noch eine dunkle Farbe. Sie wird nochmals in Benzol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Ligroin wieder abgeschieden und eventuell noch aus Wasser umkrystallisirt.

Das Acetylproduct stellt ein lockeres Krystallpulver dar, welches aus feinen farblosen Krystallblättchen besteht. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol, namentlich in der Wärme löslich. Ligroin vermag die Verbindung kaum aufzunehmen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119—121°.

Die mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommene Analyse ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_{12}H_{13}NO_5$ berechnet.

- I. 0·2182 g Substanz liefert 0·4616 g Kohlensäure und 0·1018 g Wasser.
 II. 0·3249 g Substanz geben bei 746 mm Barometerstand und 17° C.
 16·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_5$
	I	II	
C	57·67	—	57·37
H	5·18	—	5·17
N		5·77	5·57

Die Bildung des Triacetylderivates weist darauf hin, dass das Phloramin als symmetrisches Amidodioxybenzol zu betrachten ist. Dafür sprechen noch die folgenden Beobachtungen. Erstens gibt das Chlorhydrat des Phloramins bei längerem Kochen mit Wasser Phloroglucin, wie das durch die Spahnreaction und durch den Schmelzpunkt (200—204°) des gereinigten Reactionsproductes nachgewiesen wurde, welche Thatsache das Phloramin als ein Phloroglucinderivat erkennen lässt. Zweitens spricht die Existenz des Triacetylproductes dafür, dass die Base sich vom tertiären und nicht vom secundären Phloroglucin ableitet, da sie sonst nur einen durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff, und zwar den der Imidgruppe enthalten

würde. Für die Annahme einer Amidogruppe kann auch noch die Bildung von Phloroglucin aus dem Phloramin durch Kochen mit Silbernitrat und Salzsäure angeführt werden; allerdings ist diese letztere Reaction nicht vollkommen einwurfsfrei, da die Bildung des Phloroglucins möglicherweise auch auf die Einwirkung von Wasser allein zurückzuführen ist.

Völlig sicherzustellen wäre die Constitution des Phloramins durch Darstellung eines Nitrosoderivates des Triacetylproductes gewesen, doch haben die diesbezüglichen Versuche bisher kein positives Resultat ergeben.

Wie Eingangs erwähnt, ist die Bildung des Phloramins aus dem Phloroglucin nach 1—3 Tagen vollzogen und erhält man nach dieser Reactionsdauer bis zu 95% an Phloramin. Ein Diamidderivat wird unter diesen Umständen nicht gebildet. Ich habe nun versucht, durch längeres Liegenlassen der Röhren zu einem symmetrischen Diamidooxybenzol zu gelangen, habe erst nach etwa 10 Tagen ein Rohr, welches in der bereits angegebenen Weise beschickt war, geöffnet und habe den Röhreninhalt in gleicher Weise im Vacuum abgedunstet.

Dabei konnte ich beobachten, dass die Menge des syruösen luftempfindlichen Productes wesentlich grösser, die Ausbeute an Phloramin hingegen bedeutend geringer war. Das syrupöse Product, welches in Eiswasser gelöst und wieder abgedunstet wurde, stellt eine ziemlich dunkel gefärbte Masse dar, die trotz längerem Stehen nicht krystallisirte. Auch durch Auflösen in Salzsäure gab sie keine brauchbaren Producte, erst als in die salzsaure Lösung gasförmiger Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde, erfolgte die Abscheidung von salzsaurem Phloramin in nicht unerheblichen Quantitäten. Die Identificirung desselben habe ich durch Analyse und Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Ob dieses Phloramin als solches in diesem Syrup enthalten war oder aber ob dasselbe erst durch die Einwirkung der Salzsäure aus dem amorphen Producte entstanden ist, habe ich bisher nicht entscheiden können. Möglicherweise wird durch die längere Einwirkungsdauer des Ammoniaks auf das Phloramin eine ätherartig consti-

tuirte Substanz gebildet. Einer solchen thut Hlasiwetz bereits Erwähnung, da er durch längeres Stehen von Phloraminlösungen oder durch Erhitzen von Phloramin zu amorphen Producten gelangt ist, die sich durch einen Mindergehalt an Wasser vom Phloramin unterscheiden.

b) Symmetrisches Diamidooxybenzol.

Dasselbe wird durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Phloroglucin doch gebildet, sofern das Ammoniak länger als bisher angegeben, auf Phloroglucin einwirkt. Lässt man die mit Ammoniak und Phloroglucin beschickten Röhren unter Luftabschluss länger als 10 Tage liegen, so tritt eine Veränderung mit Bezug auf die Farbe nicht ein, wohl aber kann man nach circa 14 Tagen wahrnehmen, dass im Rohre die Bildung von Krystallpunkten erfolgt, die sich nur allmählig vergrößern. Nach drei Wochen endlich haben sich grosse farblose Krystalle (*A*) gebildet, die zu Drusen verwachsen sind. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war (vier Wochen), habe ich die Röhre unter Beachtung der bereits angegebenen Vorsichtsmassregeln geöffnet. Die ablaufende Lösung (*B*) trocknet im Vacuum zu einem mit Krystallen durchsetzten, dunkel gefärbten Syrup ein.

Die im Rohre zurückbleibenden Krystalle (*A*) stellen das erwartete symmetrische Diamidooxybenzol dar. Dieselben wurden mit Wasser aus dem Rohre herausgespült, auf einem Filter gesammelt und im Exsiccator getrocknet. Sie bilden glasglänzende, fast farblose, wohl ausgebildete Krystalle von prismatischem Habitus und dürften dem monoklinen Krystallsystem angehören. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol mässig, in Äther hingegen schwer löslich und zeigen den Schmelzpunkt von 168—170°. Sie sind in Gegenwart von Feuchtigkeit etwas luftempfindlich. Die Ausbeute betrug etwa 25%.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0·2461 g Substanz geben 0·5195 g Kohlensäure und 0·1344 g Wasser.
- II. 0·2632 g Substanz gibt bei 754 mm Barometerstand und 18° C. 50·4 cm³ Stickstoff.

III. 0·1763 g Substanz gibt bei 747·6 mm Barometerstand und 23° C. 35 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	57·52	—	—
H	6·05	—	—
N	—	21·93	21·97

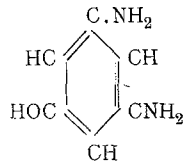
Diese Werthe stimmen mit Berücksichtigung des Umstandes, dass eine weitere Reinigung der Krystalle wegen der Veränderungen, die die Lösungen der Substanz erleiden, nicht vorgenommen wurde, in befriedigender Weise mit den aus der Formel $C_8H_8N_2O$ berechneten überein; jedenfalls liefern sie den vollständigen Beweis, dass durch die Einwirkung von Ammoniak ein Diamidoderivat gebildet wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	57·57	58·06
H	6·05	6·45
N	21·95	22·50

Diese neue Verbindung bildet Salze, die ich jedoch der verhältnissmässig geringen Menge Substanz wegen, die mir zur Verfügung stand, nicht näher untersucht habe. Weiters liefert dieselbe bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetylproduct, dessen Schmelzpunkt zwischen 201—204°C. liegt.

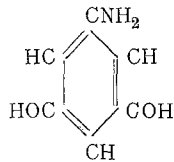
Die Untersuchung dieses Productes, sowie die der übrigen Derivate dieser interessanten Verbindung behalte ich mir vor.

Die Reaction zwischen Phloroglucin und Äthylamin, beziehungsweise Ammoniak, insofern als im ersten Falle ein symmetrisches Di-äthylamido-monooxybenzol nachgewiesen wurde, im zweiten aber ein Diamidooxybenzol entsteht, berechtigt wohl zur Annahme, dass die bei der Substitution eingetretenen Amidogruppen eine analoge Stellung besitzen, und demnach dürfte das Product der längeren Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin die folgende Formel besitzen:



Diamidooxybenzol.

Das nach kürzerer Einwirkungsdauer entstehende Phloramin hingegen dürfte nach folgender Formel constituirt sein:



Amidodioxybenzol.

Sämmtliche hier angeführten Krystallmessungen hatte Herr Hofrath v. Lang die Güte auszuführen, wofür ich ihm hiemit meinen besten Dank auszusprechen mir erlaube.

Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei Ausführung meiner Arbeit mit Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, meinen innigst gefühlten Dank auszusprechen.
