

Molybdänsulfid in einen Goochtiigel und führt es durch Rösten in Molybdäntrioxyd über.

Die Analyse des krystallisirten Bromomolybdänhydroxydes nach dieser Methode ergab:

$\text{Mo}_3\text{Br}_4(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mo 36.64, Br 40.71, H_2O 20.61.
Gef. » 36.28, » 40.76, » 20.85.

Es bestätigt diese Analyse auch die von Blomstrand angegebene Formel.

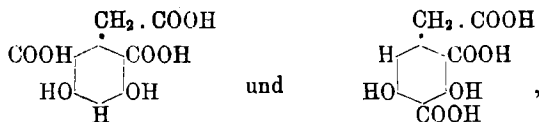
341. H. v. Pechmann und L. Wolman:
Neue Bildungsweise des Orcinetricarbonsäureesters aus
Acetondicarbonsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bei der Rectification des aus Acetondicarbonsäure, Alkohol und Chlorwasserstoffgas dargestellten Acetondicarbonsäureesters im Vacuum macht man die Beobachtung, dass ein dunkelbraunes hochsiedendes Product hinterbleibt, welches mehr oder weniger leicht krystallinisch erstarrt und dessen Menge wächst, je länger man die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der Acetondicarbonsäure sich selbst überlässt. Wir haben gefunden, dass jene Rückstände hauptsächlich aus Orcinetricarbonsäureester bestehen, derselben Verbindung, welche Cornelius und v. Pechmann¹⁾ ebenfalls aus Acetondicarbonsäureester, aber unter Einwirkung von Natriummetall, erhalten und als Ester der Dioxyphenylelessigdicarbonsäure beschrieben haben. Da die neue Darstellungsmethode gute Ausbeuten liefert und zwar viel Zeit, aber relativ wenig Arbeit kostet, so ist sie dem älteren Verfahren mit Natrium vorzuziehen und wird daher nachstehend beschrieben.

Was den Mechanismus der Reaction betrifft, so dürfte er in beiden Fällen so verlaufen, wie früher geschildert wurde. Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln der Säure:



von welchen die eine symmetrisch, die andere unsymmetrisch ist, wurde damals nicht versucht.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1448.

Wir haben nun gefunden, dass bei vorsichtiger Verseifung des Tricarbonesters eine Monocarbonsäure, bei der Behandlung mit Ammoniak ein Monamid entsteht. Berücksichtigt man die Erfahrungen V. Meyer's über die Erschwerung der Verseifbarkeit am Benzol befindlicher Carbäthoxyle durch zwei Orthosubstituenten und überträgt dieselben auf die Amidbildung, so wird es sehr wahrscheinlich, dass jene Reactionen in der Carbäthoxylgruppe der längsten Seitenkette stattfinden. Sie stehen mit beiden obigen Formeln im Einklang. Da wir aber keiner Reaction begegnet sind, bei welcher sich die beiden kernständigen Carbäthoxyle verschieden verhalten, so kann dies solange zu Gunsten der symmetrischen Formel gedeutet werden, bis gegentheilige Beobachtungen vorliegen.

Bemerkt sei noch, dass man durch eine geringfügige Modification des von Cornelius und v. Pechmann beschriebenen Verfahrens, darin bestehend, dass man den Acetondicarbonsäureester vor der Behandlung mit Natrium mit etwas Alkohol verdünnt, statt des Orcinderivates die von Jerdan¹⁾ auf einem ähnlichen Wege dargestellte Verbindung erhält, welche von diesem als ein Phloroglucinderivat charakterisirt wurde.

Orcintricarbonsäureester (Dioxyphenylessigdicarbonsäureester).

Rohe, scharf gepresste Acetondicarbonsäure wird genau so wie es für die Darstellung ihres Esters in den Annalen 261, 159 beschrieben ist, behandelt, nur mit dem Unterschied, dass man die mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung 2—3 Wochen stehen lässt. Der Rohester, in welchem dann reichliche Mengen des Orcinderivates enthalten sind, wird unter einem Druck von 50 mm fractionirt. Bis 176—180° geht Acetondicarbonsäureester (40—50 pCt. der angewandten Säure) über, der Rückstand wird in eine Schale gegossen und erstarrt krystallinisch (25—30 pCt. der Säure). Sättigt man den erhaltenen Acetondicarbonsäureester nach dem Mischen mit dem nämlichen Gewicht Alkohol mit Salzsäuregas und lässt 2—3 Wochen stehen, so erhält man eine neue Portion des krystallisirenden Destillationsrückstandes, und es scheint, dass sich durch Wiederholung des Verfahrens eine vollständige Umwandlung erzielen lässt.

Werden die Rückstände abgesaugt oder ausgepresst und aus verdünntem Alkohol oder, wenn sie sehr stark gefärbt sind, aus kochendem Ligoïn umkrystallisirt, so erhält man die charakteristischen verfilzten Nadeln des Orcintricarbonsäureesters vom Schmp. 98°. Bei einem unmittelbaren Vergleich mit der nach Cornelius und v. Pechmann dargestellten Verbindung ergab sich vollständige Identität.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 71, 1106.

$C_{16}H_{20}O_8$. Ber. C 56.5, H 5.9.
Gef. » 56.3, 56.6, » 5.8, 6.1.

Dioxyphenylessigdicarbonestersäure, C_6H $\begin{cases} CH_2.CO.OH \\ (COOC_2H_5)_2 \\ (OH)_2 \end{cases}$,

wird dargestellt, indem man den Tricarbonester mit der 8-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge 2 Tage stehen lässt. Verdünnte Schwefelsäure fällt einen weissen Niederschlag, der aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt. Schmp. 183—184°.

$C_{14}H_{16}O_8$. Ber. C 53.8, H 5.1.
Gef. » 53.9, 53.7, » 5.2, 5.0.

Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Aether, Benzol, Ligroïn. Eisenchlorid färbt roth. Chloroform und Natronlauge geben die Homofluoresceïnreaction.

Dioxyphenylessigsäure.

Verseift man den Tricarbonsäureester in der Wärme, so entsteht die Tricarbonsäure, welche aber so leicht Kohlendioxyd verliert und in Dioxyphenylessigsäure übergeht, dass ihre Isolirung in grösseren Mengen nicht gelang. Die Dioxyphenylessigsäure wurde durch ihr Bleisalz gereinigt, das zur Controlle analysirt wurde:

$(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$. Ber. C 33.3, H 3.1, Pb 35.8, H_2O 6.2.
Gef. » 33.3, » 3.3, » 35.8, » 6.2.

Verdampft man die wässrige Lösung der Dioxyphenylessigsäure zum Syrup, so erhält man lange, glänzende Nadeln, die, wie auch Cornelius und v. Pechmann angegeben haben, bei 54° schmelzen. Einmal geschmolzen, steigt ihr Schmelzpunkt auf 74—75°. Dampf man die Lösung bis zur Trockne ein, so erhält man bei 127—128° schmelzende Nadeln, welche durch Auflösen und freiwilliges Verdunsten der Lösung wieder Krystalle vom Schmp. 54° liefern, Erscheinungen, die zweifellos durch verschiedenen Krystallwassergehalt hervorgerufen werden.

Dioxyphenylacetamid dicarbonsäureester, C_6H $\begin{cases} CH_2.CO.NH_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \\ (OH)_2 \end{cases}$.

Der Tricarbonsäureester wurde in 5 Th. Alkohol gelöst, mit 2½ Th. concentrirten Ammoniaks versetzt, nach 48 Stunden mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag krystallisirt aus viel kochendem Alkohol. Verfilzte Nadeln, Schmp. 186°.

$C_{14}H_{17}NO_7$. Ber. C 54.0, H 5.5, N 4.5.
Gef. » 53.7, 54.0, » 5.6, 5.8, » 4.8, 4.7.

Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in Chloroform und Aceton. Ferrichlorid färbt roth.

Ein Mononatriumsalz entsteht, wenn 5 g Amid in 20 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit einer Auflösung von 0.4 g Natrium in 20 ccm Alkohol versetzt werden. Zuerst löst sich das Amid auf, bald darauf fällt das Salz aus, das aus heissem Alkohol in Prismen krystallisirt. Die Lösung in Wasser dissociirt.

$C_{14}H_{16}NaNO_7$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.6.

Dasselbe Salz entsteht auch bei einem Ueberschuss von Alkali. Erwärmt man dies Amid mit Alkalien, so entsteht Dioxyphenylessigsäure. Die

Dioxyphenylacetamiddicarbonsäure

erhält man nach 24-stündigem Stehenlassen mit 20–30-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Prismen aus Alkohol; Schmp. 221–222°. Eisenchlorid färbt roth.

$C_{12}H_{13}NO_7$. Ber. C 50.9, H 4.6, N 5.0.
Gef. » 50.5, 50.7, » 4.4, 4.4, » 5.2, 5.2.

Verhalten des Orcintricarbonesters gegen Methylamin, Dimethylamin und Anilin.

Methylamin liefert mit Leichtigkeit das Analogon des oben beschriebenen Amidesters. Bei der Analyse gab es aber etwas zu viel Stickstoff, zeigte auch keinen scharfen Schmelzpunkt, sodass wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Amide vorlag. Beim Verseifen in der Kälte entstand eine bei 199° schmelzende Säure. Während Orcintricarbonsäureester demnach von Methylamin ebenso leicht wie von Ammoniak angegriffen wird, erwies er sich gegen Dimethylamin unter den angegebenen Bedingungen völlig indifferent. Verschiedenheiten im Verhalten von Estern gegen primäre und secundäre Basen sind auch schon von anderen Seiten mitgetheilt worden, z. B. von Franchimont¹⁾, doch hat die Erscheinung in der Literatur noch keine besondere Berücksichtigung gefunden; möglicherweise erlaubt sie bei weiterem Studium einen Einblick in den Mechanismus der Amidbildung aus Estern. — Anilin ist ebenfalls ohne Einwirkung.

¹⁾ Recueil 2, 332.