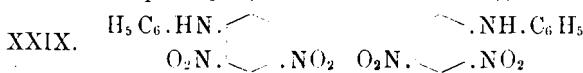


Anilin-Verbindung des 5.5'-Dianilino-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyls, $C_{24}H_{16}O_8N_6$ (XXIX.)



Eine Lösung von Tetranitro-*m,m'*-dichlor-diphenyl in der achtfachen Menge Anilin färbt sich auf dem siedenden Wasserbade schnell dunkelrot und scheidet nach einiger Zeit ebenso gefärbte, derbe Krystallnadeln ab. Sie schmelzen nach gründlichem Auswaschen mit heißem Alkohol bei 215° und sind ihrer Zusammensetzung nach eine Verbindung des erwarteten Dianilino-tetranitro-diphenyls mit einem Molekül Anilin:

0.1926 g Sbst.: 0.4178 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1703 g Sbst.: 24.6 ccm N (20° , 752 mm).

$C_{30}H_{23}O_8N_7$. Ber. C 59.11, H 3.60, N 16.10.
Gef. » 59.16, » 3.59, » 16.38.

90. Emil Fischer und Osman Nouri: Synthese des Phloretins und Darstellung der Nitrile von Phenol-carbonsäuren¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. März 1917.)

Das bei den Physiologen wegen seiner Diabetes erzeugenden Wirkung berühmte Phloridzin lässt sich in zweierlei Richtungen spalten. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert es Traubenzucker und Phloretin, das weiterhin durch Alkalien in Phloretinsäure und Phloroglucin zerlegt wird. Wird dagegen das Phloridzin von vornherein der alkalischen Hydrolyse unterworfen, so entsteht nach Cremer und Seuffert²⁾ neben Phloretinsäure das Glucosid des Phloroglucins, das sogenannte Phlorin. Letzteres wurde auch synthetisch aus Phloroglucin und Aceto-bromglucose dargestellt³⁾. Der eine von uns hat sich wiederholt bemüht, von hier aus die Synthese fortzusetzen bis zum Phloridzin. Aber die Versuche sind bisher an der Schwierigkeit gescheitert, die Phloretinsäure in den Phloroglucinrest des Glucosids

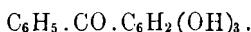
¹⁾ Der erste Teil der Untersuchung wurde der Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 27. Juli 1916 vorgelegt. Siehe Sitzungsberichte 1916, S. 982. Vergl. auch C. 1916, II, 1025.

²⁾ B. 45, 2565 [1912].

³⁾ E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2467 [1912].

einzu führen. Aus demselben Grunde ist auch die Synthese des Phloretins aus den beiden Komponenten früher nicht gelungen.

Vor etwa $1\frac{3}{4}$ Jahren hat nun Hr. Kurt Hoesch¹⁾ gezeigt, daß man Ketoderivate des Phloroglucins leicht mittels der Nitrile gewinnen kann. So entsteht aus Benzonitril und Phloroglucin das Benzophloroglucin,



Dieses schöne Verfahren, das an die bekannte Gattermannsche Synthese der Phenolaldehyde erinnert, schien auch für die künstliche Bereitung des Phloretins geeignet zu sein, worauf Hr. Hoesch selbst schon hingewiesen hat. Dazu war allerdings die Gewinnung des Nitrils der Phloretinsäure nötig. Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, dieses durch Totalsynthese aus dem Cyan-essigäther zu bereiten, haben wir das Ziel erreicht durch Verwandlung des Phloretinsäureamids. Nach Festlegung der Phenolgruppe durch Einführung von Acetyl kann aus dem Amid durch Behandlung mit Phosphorchloriden leicht das Nitril der Acetyl-phloretinsäure,



und daraus durch milde Verseifung das Phloretinsäurenitril selbst hergestellt werden.

Auf die gleiche Art wurden die noch unbekannten Nitrile der *p*-Cumarsäure (*p*-Oxy-zimtsäure) und der Gallussäure gewonnen. Wir haben uns ferner überzeugt, daß das Verfahren auch zum Nitril der Protocatechusäure führt, und wenn es auch hier vor den schon bekannten Methoden keinen Vorzug hat, so sind wir doch der Meinung, daß es noch bei manchen anderen Phenol-carbonsäuren oder Oxy-säuren gute Dienste leisten wird.

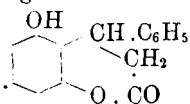
Wird das Nitril der Acetyl-phloretinsäure mit Phloroglucin und etwas Chlorzink in Äther gelöst und die Flüssigkeit in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, so spielt sich ein ganz ähnlicher Vorgang ab, wie ihn Hoesch bei der Synthese des Benzophloroglucins beschrieben hat, und das entstehende Ketimid läßt sich in Form seines Sulfats als krystallinische Masse leicht isolieren. Wird dieses Ketimidsulfat in wäßriger Lösung erwärmt, so erfolgt bald die Abscheidung eines krystallinischen Stoffes, der wohl zum Teil aus der Acetylverbindung des Phloretins besteht. Durch Verseifung mit kaltem Alkali konnten wir daraus leicht Phloretin bereiten, das sich als identisch mit dem Spaltprodukt des Phloridzius erwies. Da die Phloretinsäure nach der Beobachtung von J. Bougault²⁾ identisch ist mit der Hydro-*p*-cumarsäure und diese auf verschiedenen Wegen syn-

¹⁾ B. 48, 1122 [1915].

²⁾ C. r. 131, 42 [1900].

thetisch gewonnen wurde¹), so ist mit obigem Resultat auch die totale Synthese des Phloretins verwirklicht. Selbstverständlich werden wir uns bemühen, die Synthese durch Einführung des Zuckerrestes in das Phloretin bis zum Phloridzin fortzuführen oder auch dieses Ziel durch Einführung des Phloretinsäure-Radikals in das Phlorin zu erreichen.

Nach dem glatten Verlauf der Phloretin-Synthese durfte man erwarten, daß in derselben Weise der Aufbau des Naringenins aus Phloroglucin und *p*-Cumarsäurenitril gelingen werde. In Wirklichkeit verläuft aber die Reaktion ganz anders, und es entsteht ein isomerer Körper, der sich von dem Naringenin durch den Schmelzpunkt, die Löslichkeit und insbesondere auch durch das Fehlen der Eisenchloridreaktion unterscheidet. Um seine Struktur aufzuklären, waren wir genötigt, das viel leichter zugängliche Nitrit der Zimtsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Auch hier entsteht in sehr guter Ausbeute zunächst das salzaure Salz einer Base, das aber mit Wasser sehr leicht zerfällt in Chlorammonium und einen Körper C₁₅H₁₂O₄ vom Schmp. 211°. Er gibt weder die Eisenchloridreaktion der Keto-phloroglucine, noch zeigt er die Empfindlichkeit der einfachen Acylphloroglucine gegen Alkalien. Andererseits liefert er eine Diacetylverbindung und ein neutral reagierendes Dimethyllderivat vom Schmp. 131—132°. Da letzteres durch Alkalien in eine Säure, durch Phenylhydrazin in ein Phenylhydrazid und durch Ammoniak in ein Amid verwandelt wird, so sind wir überzeugt, daß alle diese Substanzen Derivate des Hydrocumarins sind, daß also die Kombination von Zimtsäurenitril und Phloroglucin über einen Imidoester zum Dioxy-phenyl-

hydrocumarin,  führt. Wir werden über diese

neue Reaktion später ausführliche Mitteilung machen.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Phloretins diente das Amid der Phloretinsäure, das Hlasiwetz²) aus dem Äthylester mit wäßrigem Ammoniak durch wochenlanges Stehenlassen darstellte. Nach unseren Erfahrungen ist diese Bereitungsweise nicht allein zeitraubend, sondern auch wenig ergiebig. Wir haben es deshalb vorgezogen, das Amid aus dem Methylester durch Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° zu bereiten.

¹⁾ J. Buchanan und C. Glaser, Z. 1869, 193 [1869]: vergl. Hlasiwetz, A. 142, 358 [1867].

²⁾ A. 102, 162 [1857].

Ester der Phloretinsäure.

Die zu den nachfolgenden Versuchen dienende Phloretinsäure war aus dem käuflichen Phloridzin durch Spaltung mit Baryhydrat nach der Vorschrift von Cremer und Seuffert¹⁾ dargestellt. Der Äthylester der Säure wurde schon von Hlasiwetz aus phloretinsaurem Silber oder Kali durch Jodäthyl gewonnen und als farbloses, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack beschrieben²⁾. Bequemer wird er, genau so wie der Methylester, bereitet durch Kochen der alkoholischen Lösung der Phloretinsäure mit etwas Schwefelsäure. Wir haben ihn unter verminderter Druck destilliert und dann krystallisiert erhalten. Er siedet unter 18 mm bei 193° (korrig.). Er erstarrt beim längeren Stehen oder sehr rasch beim Impfen vollständig zu einer strahlig-krystallinischen Masse und schmilzt dann bei 43—44°.

Im übrigen können wir die Beobachtungen des Entdeckers, insbesondere auch den sehr unaugenehm beißenden Geschmack, bestätigen.

Ähnliche Eigenschaften besitzt der Methylester, HO.C₆H₄.CH₂.CH₂.COOCH₃. Für seine Bereitung wurden 15 g Phloretinsäure in 30 g trocknem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 5 g konzentrierter Schwefelsäure in der Druckflasche 4 Stunden auf 80° erhitzt. Nachdem jetzt der größere Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbad abdestilliert war, wurde der Rückstand mit 250 ccm Wasser versetzt, die Flüssigkeit mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und bei etwa 15 mm destilliert. Ausbeute etwa 12.5 g.

Der destillierte Ester krystallisiert nach einiger Zeit spontan und sehr schnell beim Impfen. Er bildet dann zum Teil ziemlich große, dünne Tafeln.

0.1903 g Sbst.: 0.4631 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180.10). Ber. C 66.63, H 6.72.

Gef. » 66.37, » 6.76.

Der Ester schmilzt bei 40—41° (korrig.), also fast bei derselben Temperatur wie der Methylester der Methyläther-phloretinsäure, CH₃O.C₆H₄.CH₂.CH₂.COOCH₃³⁾. Er siedet unter 17 mm bei 186—187° (korrig.). Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. In Wasser ist er sehr schwer löslich, wird aber leicht von Alkali aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung lässt er sich durch Zusatz von Petroläther und starkes Abkühlen direkt krystallisieren. Der Geruch ist sehr schwach und der Geschmack ähnlich wie beim Äthylester.

¹⁾ B. 45, 2568 [1912]. ²⁾ A. 102, 151 [1857].

³⁾ Körner und Corbetta, B. 7, 1732 [1874]; G. Eigel, B. 20, 2533 [1887].

Phloretinsäure-amid, HO.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.NH₂. Es ist schon von Hlasiwetz unter dem Namen Phloretylaminsäure beschrieben worden. Er erhielt es in kurzen, glänzenden Prismen, die zwischen 110° und 115° schmolzen. Für seine Darstellung wird an Stelle des Äthylesters besser der Methylester benutzt.

12.5 g destillierter Methylester werden in 150 ccm Methylalkohol gelöst, diese Lösung in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigt und dann im Autoklaven 20 Stunden auf 100° erhitzt, wobei der Druck ungefähr auf 25 Atm. steigen soll. Wird dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck aus einem Bade von etwa 40° abdestilliert, so bleibt das Amid als krystallinische Masse zurück. Sie wird zunächst mit Äther gewaschen und dann in 100 ccm warmem Essigäther gelöst. Ist diese Lösung gefärbt, so behandelt man mit Tierkohle. Wird die eingegangte Essigätherlösung mit Chloroform versetzt, so scheidet sich das Amid beim Stehen in der Kälte in langen, ziemlich starken farblosen Prismen aus. Die Ausbeute an reinem Amid betrug bei gutgelungener Operation etwa 8.5 g oder 74% der Theorie.

0.1773 g Sbst. (bei 100° unter 15 mm Druck über Phosphorpentoxid getr.): 0.4241 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 12.0 ccm N (über 33-proz. KOH) (20°, 761 mm).

C₉H₁₁O₂N (165.10). Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.49.

Gef. » 65.24, » 6.64, » 8.56.

Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als Hlasiwetz bei 127—128° (korrig.) nach geringem vorhergehenden Sintern. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und warmem Essigäther, recht schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Aus heißem Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisiert es in der Kälte in millimeterlangen Prismen.

Acetyl-phloretinsäure-amid, CH₃.CO.O.C₆H₄.CH₂.CH₂.CO.NH₂. Um die Amidgruppe zu schützen, haben wir die Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in der Kälte ausgeführt.

5 g Phloretinsäureamid werden in 10 g trocknem Pyridin gelöst und 6 g Essigsäureanhydrid zugefügt. Die Mischung erwärmt sich nach kurzer Zeit und scheidet, besonders beim Umschütteln, bald eine dicke krystallinische Masse ab. Man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann auf Eiswasser. Die Krystallmasse wird abfiltriert, abgepreßt und rasch aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute ist ungefähr gleich der Menge des angewandten Amids.

Für die Analyse wurde nochmals aus warmem Essigester umkrystallisiert. Die im Vakuum getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0.1904 g Sbst.: 0.4432 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 9.5 ccm N (über 33-proz. KOH) (19.5°, 760 mm).

C₁₁H₁₃O₃N (207.11). Ber. C 63.73, H 6.32, N 6.77.

Gef. » 63.48, » 6.41, » 6.69.

Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 133—134° (korrig.). Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Essigäther, etwas

schwerer in Xylool, viel schwerer in warmem Äther und fast unlöslich in Petroläther. Sie krystallisiert gewöhnlich in mikroskopischen, langgestreckten, dünnen Platten. Zum Unterschied von dem nicht acetylierten Amid wird sie von kaltem, verdünntem Alkali nicht aufgenommen.

Acetyl-phloretinsäurenitril, $\text{CH}_3\text{COO.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$.

Das Amid wird beim gelinden Erwärmen mit Phosphorpentachlorid rasch angegriffen und in Nitril verwandelt. Aber das so gewonnene Präparat enthält eine nicht unerhebliche Menge von festgebundenem Chlor. Wahrscheinlich findet also unter dem Einfluß des Pentachlorids in geringem Maße eine Chlorierung des Benzolkerns statt. Bessere Resultate erhält man mit Phosphoroxychlorid.

5 g Acetyl-phloretinsäureamid werden mit 10 g Phosphoroxychlorid und 20 ccm trocknem Chloroform am Rückflußkühler auf dem Wasserbade etwa 15 Minuten erhitzt. Dabei geht das Amid in Lösung, und es entweicht viel Chlorwasserstoff. Die klare, farblose Flüssigkeit wird dann unter stark verminderter Druck zuletzt bei 70—80° Badtemperatur abdestilliert, um Chloroform und Phosphoroxychlorid größtenteils zu entfernen. Der Rückstand wird mit Eis versetzt und 1—2 Stunden damit unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen, um die noch vorhandenen Phosphorchloride zu zerstören. Das abgeschiedene dicke Öl wird dann ausgeäthert, die abgehobene ätherische Lösung erst mit einer wäßrigen Natriumbicarbonatlösung geschüttelt, um alle Säuren zu entfernen, schließlich mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0.25—0.30 mm Druck ging der allergrößte Teil des Nitrils bei einer Badtemperatur von 170—175° als farbloses, dickes Öl über. Ausbeute 60—70 % des angewandten Amids.

0.1698 g Sbst.: 0.4336 g CO_2 , 0.0910 g H_2O . — 0.1631 g Sbst.: 10.8 ccm N (über 33-proz. KOH) (21°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (189.10). Ber. C 69.80, H 5.86, N 7.40.
Gef. » 69.64, » 6.00, » 7.58.

Phloretinsäurenitril, $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. Die Verseifung der Acetylverbindung geht außerordentlich leicht in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Alkali von statt.

1 g wird in 2.5 ccm Alkohol gelöst, stark abgekühlt und vorsichtig mit 0.9 ccm 10-n-Natronlauge allmählich versetzt, wobei es zweckmäßig ist, etwas Eis der Mischung zuzusetzen. Es tritt bald klare Lösung und der Geruch nach Essigäther ein. Man fügt noch etwa 2 ccm Wasser zu und läßt $\frac{3}{4}$ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Dann wird mit Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Schicht mit einer verdünnten Lösung von Bicarbonat gewaschen und verdampft. Der erst ölige Rückstand erstarrt im Exsiccator nach einiger Zeit krystallinisch. Ausbeute 75—80 % der Theorie. Zur Reinigung wurde aus der 40 fachen Menge heißem Wasser umgelöst. Das beim

Erkalten ausfallende Öl krystallisiert nach dem Impfen ziemlich rasch in feinen, farblosen Prismen.

0.1009 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2708 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₉H₉ON (147.08). Ber. C 73.43, H 6.17.

Gef. » 73.20, » 6.34.

Das Nitril schmilzt bei 58—59°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Essigäther und warmem Benzol, dagegen recht schwer in kaltem Petroläther. In Alkalien ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

Künstliche Darstellung des Phloretins.

Eine Lösung von 2 g Phloroglucin und 3 g Acetyl-phloretinsäure-nitril in 10 ccm trocknem Äther wurde mit 0.7 g trocknem, gepulvertem Chlorzink versetzt, eine Zeitlang geschüttelt, daun in einer Kältemischung gekühlt und ein langsamer Strom von gut getrocknetem Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 1/2 Stunde war die Flüssigkeit fast klar und hell gelbrot. Nach 3/4 Stunden war sie völlig klar und mit Salzsäure gesättigt. Sie blieb im locker verschossenen Gefäß noch 2½ Stunden in der Kältemischung und dann über Nacht in Eis verpackt. Sie hatte sich daun in zwei Schichten geteilt. Bei Zimmertemperatur entwich viel Salzsäure, und die untere Schicht wurde teilweise fest. Sie wurde langsam mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei viel Salzsäure entwich, dann die ätherische Schicht abgegossen und der zähe, sirupöse Rückstand mit soviel verdünnter Schwefelsäure (fünffach normal) übergossen, daß im ganzen 18 ccm verbraucht waren. Beim gelinden Erwärmern der Mischung trat klare Lösung ein, der größte Teil des vorhandenen Äthers ging weg, und beim Erkalten erstarrte die dunkelrote Flüssigkeit zu einem dicken, gelblich gefärbten Krystallbrei, der nach guter Kühlung abgesaugt und sehr stark abgepreßt 3.2 g wog. Er wurde fein zerrieben, sorgfältig mit Äther ausgelaugt und bildete dann eine gelbliche, krystallinische Masse. Ausbeute 2.9 g. Aus der schwefelsauren Mutterlauge wurde beim längeren Stehen eine zweite Krystallisation erhalten (0.25 g).

Die oben erwähnte abgegossene ätherische Lösung gab beim Verdunsten des Äthers und Behandlung mit Schwefelsäure eine zweite Krystallisation des Salzes, dessen Menge nach Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure 0.37 g betrug. Gesamtausbeute also 3.52 g Ketimidsulfat oder ungefähr 60% der Theorie.

Ein Teil des Salzes wurde in der 25-fachen Menge einer 10-prozentigen Schwefelsäure durch kurzes Erhitzen gelöst. Aus der schwach gelben Lösung fielen beim Erkalten sofort hübsche, mikroskopische, ziemlich dicke Prismen, die zuweilen wie Tafeln aussahen, aber wieder-

um schwach gelb gefärbt waren. Analysiert haben wir das Sulfat nicht. Es entspricht aber zweifellos den von Hoesch untersuchten Ketimidsulfaten.

Die Hauptmenge des Salzes (1.85 g) wurde in 20 ccm warmem Wasser gelöst und die ziemlich stark gelbgefärbte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt. Schon nach 15 Minuten war ein starker krystallinischer Niederschlag entstanden. Nach 1 Stunde wurde der dicke Niederschlag abgesaugt und mit Wasser sorgfältig gewaschen. Er hatte eine schwache, etwas ins Rötliche spielende gelbe Farbe. Ausbeute 1.5 g. Dieses Präparat ist wahrscheinlich ein Gemisch von Phloretin mit seinem Acetyl derivat; denn die analytischen Werte liegen in der Mitte zwischen den Formeln des Phloretins, $C_{15}H_{14}O_5$, und der Acetylverbindung, $C_{17}H_{16}O_6$.

0.1882 g Sbst.: 0.4489 g CO_2 , 0.0882 g H_2O .

Gef. C 65.05, H 5.24.

Ferner hatten die aus heißem, verdünntem Alkohol erhaltenen Krystalle das Aussehen eines Gemisches. Zur völligen Abspaltung des Acetys wurde deshalb das Präparat bei Abschluß der Luft in 20 ccm *n*-Natronlauge (mehr als 3 Mol.) gelöst, die gelbrote Flüssigkeit eine Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und erwärmt, bis der anfangs sehr feine, fast schleimige Niederschlag dichter geworden war. Er wurde heiß abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann in 20 ccm warmem Alkohol gelöst, die gleiche Menge heißes Wasser hinzugefügt und die gelbrote Flüssigkeit zweimal kurze Zeit mit Tierkohle gekocht, bis sie entfärbt war. Als das Filtrat mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt war, schied sich beim Erkalten eine farblose Masse ab, die aus sehr feinen, langen, stark gebogenen Nadeln bestand. Nach dem Trocknen zeigte das farblose Präparat nur noch einen eben wahrnehmbaren Stich ins Rosa.

Für die Analyse war bei 100° und geringem Druck getrocknet.

0.1997 g Sbst.: 0.4808 g CO_2 , 0.0960 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_5$ (274.11). Ber. C 65.67, H 5.15.
Gef. » 65.66, 65.40, » 5.38, 5.19.

Wir haben es sorgfältig mit Phloretin, das aus Phloridzin hergestellt war, verglichen und keinen Unterschied beobachtet. Im Capillarrohr zu gleicher Zeit erhitzt, färbten sich beide Präparate von etwa 230° an und schmolzen dann je nach der Art des Erhitzens nicht konstant und unter starker Zersetzung, aber ganz übereinstimmend zwischen 257° und 264° (korrig. 264° und 271°). Auch die große Löslichkeit in Aceton und Alkohol war bei beiden Präparaten vorhanden. Bei Äther haben wir sie quantitativ bestimmt.

Zu dem Zweck wurden 0.3 g fein gepulverte, trockene Substanz mit 30 ccm reinem, über Natrium getrocknetem Äther 6 Stunden bei 21° auf der

Maschine geschüttelt, rasch filtriert und die gewogene Lösung verdunstet. Es ergab sich, daß 100 g trockner Äther

beim natürlichen Phloretin 0.78 g,
» künstlichen Produkt 0.81 g lösten.

Beide Präparate waren ferner sehr schwer löslich in warmem Chloroform und Benzol und ziemlich leicht in heißem Eisessig. Ihre alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine starke rotviolette Farbe, und in der gelben ammoniakalischen Lösung entstand durch überschüssiges Silbernitrat ein amorpher, anfangs farbloser Niederschlag, der sich aber bald färbte und beim Erwärmen sofort schwarz wurde.

Leider gibt das Phloretin kein charakteristisches, in kleiner Menge leicht darstellbares Derivat. Wir haben uns deshalb mit obigen Beobachtungen begnügen müssen, sind aber zu der Überzeugung gekommen, daß das künstliche Produkt mit dem aus Phloridzin erhaltenen Phloretin identisch ist.

Derivate der *p*-Cumarsäure.

Zur Bereitung des schon bekannten Methylesters¹⁾ wurden 20 g *p*-Cumarsäure mit 50 g Methylalkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden in einer Druckflasche auf 75—80° erhitzt, dann mit 150 ccm Wasser versetzt und auf 0° abgekühlt. Dabei fiel der Ester krystallinisch aus; er wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Ester 18 g oder 83% der Theorie. (Gef. C 67.34, H 5.81).

Schmp. 139—140° (korrig.), also 2° höher als Zincke fand. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, sehr leicht in Aceton, schwer in Petroläther.

Amid, HO.C₆H₄.CH:CH.CO.NH₂. 20 g *p*-Cumarsäure-methylester wurden in 200 ccm trockenem Methylalkohol gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt, mit trockenem Ammoniak gesättigt und im Autoklaven 40 Stunden auf 100—105° erhitzt. Beim Verdampfen der Lösung blieb das Amid krystallinisch zurück. Es wurde mit warmem Äther ausgelangt, um unveränderten Ester zu entfernen, und der Rückstand aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, wobei mikroskopische, rhombenähnliche Blättchen entstehen. Ausbeute 14 g oder 76% der Theorie. Zur völligen Reinigung ist nochmalige Krystallisation aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle nötig.

0.1364 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3319 g CO₂, 0.0670 g H₂O.
— 0.1248 g Sbst.: 9.4 ccm N (über 33-proz. KOH) (18°, 752 mm).

C₉H₉O₂N (163.08). Ber. C 66.23, H 5.56, N 8.59.
Gef. » 66.36, » 5.50, » 8.63.

¹⁾ H. Meyer, M. 22, 433 [1901] und Zincke, A. 322, 224 [1902].

Es schmilzt bei 193—194° (korr.) zu einer hellgelben Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Benzol, Petroläther.

Acetyl-p-cumarsäureamid, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO.NH}_2$. 5 g *p-Cumarsäureamid* werden in 10 g trockenem Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und allmählich unter Umschütteln 6 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Dabei scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in Eiswasser gegossen, abgesaugt und scharf gepreßt. Ausbeute 5.2 g oder etwa 80% der Theorie. Zur Reinigung wird aus wenig verdünntem Alkohol oder heißem Essigester umkrystallisiert, wobei viereckige oft sternförmig angeordnete Platten entstehen.

0.1469 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3466 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .
— 0.1545 g Sbst.: 9.1 ccm N (über 33-proz. KOH) (16°, 760 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (205.10). Ber. C 64.36, H 5.40, N 6.83.
Gef. » 64.35, » 5.44, » 6.88.

Schmp. 189—191° (korr.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Essigester und Chloroform. Schwerer in heißem Wasser, in Äther und in Benzol. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge nur langsam unter Verseifung gelöst. Die wäßrige Lösung entfärbt Brom.

Acetyl-p-cumarsäurenitril, $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CN}$.

5 g *Acetyl-p-cumarsäureamid* werden mit etwa der vierfachen Menge Phosphoroxychlorid 10 Minuten in einem Bade von 70—72° unter Umschütteln erhitzt, wobei eine gelbe klare Lösung entsteht und Salzsäure entweicht. Man verjagt dann unter stark verminderter Druck den größten Teil des Phosphoroxychlorids, versetzt den teilweise krystallinischen Rückstand mit Eiswasser, läßt unter öfterem Schütteln 1 Stunde stehen, wäscht dann das krystallinisch ausgeschiedene Nitril mit Bicarbonatlösung und nach dem Absaugen mit wenig kaltem Wasser. Ausbeute etwa 4.2 g oder 92% der Theorie. Zur Reinigung wird aus heißem, verdünntem Alkohol umgelöst, wobei farblose, lange Prismen entstehen.

0.1582 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.4088 g CO_2 , 0.0673 g H_2O .
— 0.1247 g Sbst.: 8.15 ccm N (über 33-proz. KOH) (17°, 761 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ (187.08). Ber. C 70.56, H 4.85, N 7.49.
Gef. » 70.47, » 4.76, » 7.61.

Schmp. 117—118° (korr.). Leicht löslich in Essigester und heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, viel schwerer in Äther und heißem Wasser, recht schwer in Petroläther. Die acetoneische Lösung reduziert Permanganat in der Kälte sofort.

p-Cumarsäure-nitril, $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CN}$. 5 g *Acetylverbindung* werden in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, rasch abgekühlt und mit 18 ccm 2-*n*-Natronlauge versetzt. Beim Schütteln geht der Niederschlag bald wieder in Lösung. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Verseifung beendet. Jetzt wird mit Wasser

verdünnt, angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Nitril krystallinisch zurück. Es wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.6 g oder 67 % der Theorie. Das Präparat ist gewöhnlich ganz schwach gelblich gefärbt. Man erhält es farblos durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle.

0.1474 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.4020 g CO₂, 0.0634 g H₂O.
— 0.1401 g Sbst.: 11.4 ccm N (über 33-proz. KOH) (19°, 767 mm).

C₉H₇ON (145.06). Ber. C 74.45, H 4.86, N 9.66.
Gef. » 74.38, » 4.81, » 9.47.

Schmp. 138—139° (korrig.). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, Äther und heißem Benzol, ziemlich schwer in heißem Wasser und sehr schwer in Petroläther. Es krystallisiert gewöhnlich in schiefl abgeschnittenen langen Prismen. Die wäßrige alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwach grünblaue Färbung. Die Lösung in 50-prozentiger Essigsäure entfärbt sofort Bromwasser und gibt dabei einen farblosen Niederschlag.

Derivate der Gallussäure.

Triacetyl-gallamid, (CH₃.CO.O)₃C₆H₂.CO.NH₂. Die Substanz ist zuerst von Schiff und Pons¹⁾ aus Gallamid und Essigsäureanhydrid aber mit recht schlechter Ausbeute gewonnen worden. Nach Marx²⁾ entsteht dabei ein Gemisch von Tetracetyl- und Triacetyl-gallamid, und die Menge des letzteren betrug bei seinen Versuchen nur 20 % der Theorie. Viel leichter und mit guter Ausbeute entsteht das Triacetyl-derivat durch Behandlung von Gallamid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid.

20 g getrocknetes Gallamid werden in 45 g trocknem Pyridin gelöst, auf 0° gekühlt, und 45 g Essigsäureanhydrid in mehreren Portionen unter Schütteln und Kühlen zugesetzt. Das Gemisch bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur, wird dann mit 400 ccm Äther verdünnt und langsam 300 ccm Petroläther unter gleichzeitiger Eiskühlung zugegeben. Dabei fällt das Triacetyl-gallamid krystallinisch aus. Es wird nach einem Stehen abgesaugt. Ausbeute 29.5 g oder 85 % der Theorie. Zur Reinigung wird es aus heißem Wasser umkristallisiert.

0.2011 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3906 g CO₂, 0.0820 g H₂O.
— 0.1658 g Sbst.: 7.0 ccm N (über 33-proz. KOH) (20°, 766 mm).

C₁₃H₁₃O₇N (295.11). Ber. C 52.86, H 4.44, N 4.75.
Gef. » 52.97, » 4.56, » 4.89.

¹⁾ B. 18, 487 [1885].

²⁾ A. 263, 256 [1891].

Triacetyl-gallussäurenitril, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$. 5 g Triacetylgallamid werden mit 20 g Phosphoroxychlorid 15 Minuten im Bad von $75-80^\circ$ erhitzt. Dabei erfolgt rasch klare Lösung, die gegen Schluß schwach gelbbraun wird. Dann wird das Phosphoroxychlorid unter stark verminderterem Druck abdestilliert und der teilweise krystallinische Rückstand mit Eiswasser geschüttelt, bis auch das erst ausgeschiedene Öl krystallinisch geworden ist. Man schüttelt nun mit Natriumbicarbonat-Lösung, saugt ab, wäscht mit Wasser und mit wenig Äther, wobei es farblos wird. Zur Analyse wurde aus warmem 70-prozentigem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute an reiner Substanz 3.1 g oder 66 % der Theorie.

0.1412 g Sbst.: 0.2921 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 6.4 ccm N (über 33-proz. KOH) (21.5° , 766 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ (277.10). Ber. C 56.30, H 4.00, N 5.06.
Gef. » 56.42, » 4.09, » 5.18.

Schmp. $129-130^\circ$ (korrig.). Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, warmem Alkohol und warmem Benzol, etwas schwerer in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Äther. Krystallisiert meist in mikroskopischen, langen Nadelchen oder Prismen. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Gallussäure-nitril (oder Gallonitril) $(\text{HO})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$. 5 g Triacetylgallussäurenitril werden in 25 ccm Alkohol suspendiert, auf 0° abgekühlt und im Stickstoffstrom allmählich 35 ccm 2 n-Natronlauge zugefügt. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung, die in einer Stickstoff-Atmosphäre noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann wieder unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert wird, wobei Natriumsulfat ausfallen kann. Man extrahiert nun mit Äther, wäscht den ätherischen Auszug mit wenig kalter Bicarbonatlösung und läßt verdunsten. Das krystallinisch zurückbleibende Nitril wird aus etwa 70 Tln. heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2.25 g oder 74 % der Theorie.

Die farblosen, sehr langen Nadeln enthalten im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Wasser:

0.1584 g verloren bei 80° im Hochvakuum 0.0168 g; 0.1922 g verloren 0.0208 g.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ (169.07). Ber. H_2O 10.66. Gef. H_2O 10.63, 10.82.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1416 g Sbst.: 0.2882 g CO_2 , 0.0441 g H_2O . — 0.1391 g Sbst.: 11.35 ccm N (über 33-proz. KOH) (19° , 758 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ (151.05). Ber. C 55.61, H 3.34, N 9.28.
Gef. » 55.51, » 3.49, » 9.39.

Das Gallonitril schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 223° (corr.) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Äther und Alkohol und recht schwer in Chloroform. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tief blauviolette Färbung.

91. O. M. Halse und Herman Dedichen: Über das beim Sulfat-cellulose-Prozeß gewonnene Terpentinöl.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kristiania.]

(Eingegangen am 5. März 1917.)

Einleitung.

Bei der Fabrikation von Cellulose nach der Sulfatmethode erhält man als Nebenprodukt nicht unerhebliche Mengen eines terpentinölaähnlichen Erzeugnisses, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt.

Dieses Öl wird nach Beendigung des Kochens von den Wasserdämpfen mitgerissen und in einem dazu passenden Behälter außerhalb des Kochers kondensiert.

Die in dieser Weise gewonnene Ölmenge ist eine sehr schwankende, da sie von dem Gehalt des Holzes an Harzstoffen abhängt. Gewöhnliches Fichtenholz ergibt in der Regel 1—1.5 kg auf die Tonne Cellulose, während man aus Kiefernholz bis zu 10 kg auf die Tonne Cellulose gewinnen kann.

In rohem Zustande hat das Öl einen abscheulichen Geruch, der von den Mercaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid herröhrt. Diese Stoffe sucht man möglichst vollständig zu entfernen, damit das Öl als Ersatz für gewöhnliches Terpentinöl praktische Anwendung finden kann. In dieser Beziehung gibt es schon mehrere patentierte Reinigungsmethoden, und zwar beruhen die meisten auf einer vorsichtigen, z. B. durch die Einwirkung von Licht und Luft erzeugten Oxydation der Schwefelverbindungen. In einzelnen Fabriken kommt auch die fraktionierte Destillation zur Anwendung, und hierdurch können die Schwefelverbindungen, die einen niedrigeren Siedepunkt als das Öl besitzen, beinahe vollständig entfernt werden.

In der Literatur finden wir nur spärliche Angaben über die Untersuchung und die Zusammensetzung dieses Öles, auch stehen die Ergebnisse nicht immer im Einklang mit einander, was sich wohl dar-