

104. W. Will: Ueber einige Reactionen der Trimethyläther der drei Trioxybenzole und über die Constitution des Asarons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Februar vom Verfasser.)

Bei dem Abbau einer Reihe von Glucosiden hat sich eine Methode als zweckmässig erwiesen, welche darin besteht, dass das neben Zucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entstehende, in Wasser unlösliche Spaltungsproduct, welches meist den Charakter eines Phenolesters besitzt, zunächst mit Kalihydrat verseift und mit Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt wird, um die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Methyl zu ersetzen. Der entstandene Aether wird einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, um so die meist ungesättigten aliphatischen Seitenketten, welche ausser Hydroxylgruppen noch Wasserstoffatome des Benzolrestes vertreten, bis auf die Carboxylgruppe abzuoxydiren. Es entstehen dann Carbonsäuren von Phenoläthern, welche mit Kalk destillirt werden können und dann die betreffenden Phenoläther liefern, deren Constitution sich durch Vergleichung mit den aus den verschiedenen Phenolen dargestellten Aethern ermitteln lässt. So war das Daphnetin zu einem Triäthylpyrogallssäureäther¹⁾, das Aesculetin zu einem Triäthoxyhydrochinon²⁾ abgebaut worden, deren Identificirung, nachdem die Aethyläther der Pyrogallssäure, des Oxyhydrochinons und des Phloroglucins bekannt geworden waren, keine Schwierigkeiten verursachte.

Oefters nun finden sich Glucoside (wie z. B. das Hesperidin u. a.), bei welchen ein Theil (oder auch alle) Phenolhydroxyle in dem in Wasser unlöslichen Spaltungskörper schon an Stelle des Wasserstoffs Methylgruppen enthalten. In diesem Fall würde die Anwendung von Jodäthyl schliesslich zu gemischten Phenoläthern führen, die nicht leicht zu identificiren wären. Bei solchen Körpern ist es nöthig, an Stelle von Jodäthyl Jodmethyl anzuwenden, um die Methyläther der Phenole darzustellen. Dieses Reagenz hat manchmal auch vor der Aethylverbindung den Vorzug, dass die Reaction glatter verläuft.

Um die dann bei dem Abbau entstehenden Phenoläther identificiren zu können, ist eine möglichst vollständige Kenntniss der methylyrten Phenole, welche hier in Betracht kommen können, wünschenswerth. Am unvollständigsten sind bis jetzt die Aether der Trioxybenzole bekannt. Ich habe von diesem Gesichtspunkt aus zunächst das Studium der trimethylyrten Trioxybenzole unternommen und theile das bis jetzt auf diesem Gebiete gefundene im Folgenden mit.

¹⁾ W. Will und O. Jung, diese Berichte XVII, 1081.

²⁾ W. Will und W. Pukall, diese Berichte XX, 1119.

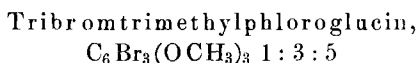
1. *Trimethyläther des Phloroglucins.*

Der Trimethyläther des Phloroglucins ist vor wenigen Jahren von K. Albrecht¹⁾ dargestellt worden und zwar nach einer Methode, welche von Albrecht und mir zur Darstellung des Triäthyläthers für zweckmässig gefunden worden ist. Es gelang nicht, den Trimethyläther durch directe Methylierung des Phloroglucins mit den berechneten Mengen Jodmethyl und Kalihydrat darzustellen, sondern man musste so verfahren, dass zuerst durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Phloroglucinlösung ein dimethylirtes Product dargestellt wurde, welches dann mit Jodmethyl und Kalihydrat vollständig methylirt wurde. Nach dem Verjagen des Methylalkohols und Jodmethyls auf dem Wasserbade wird das Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Kalilauge im Wasserdampfstrom destillirt. Dabei geht ein rasch erstarrendes Oel über, das aus Alkohol durch Fällen mit Wasser in schönen, farblosen Krystallen erhalten wird, welche bei 52.5° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$	Gefunden
C 64.29	64.45 pCt.
H 7.14	7.31 »

Der Körper siedet bei 255.5° (corr.) unzersetzt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit überschüssigem Brom übergossen liefert er ein

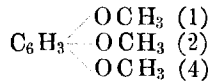


welches in kaltem Alkohol viel schwerer löslich ist, als das Trimethylphloroglucin, aus diesem Lösungsmittel leicht in langen, farblosen Nadeln erhalten werden kann, welche bei 145° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen liefern:

Gefunden	Ber. für $C_6Br_3(OCH_3)_3$
Br 59.15	59.26 pCt.

Uebergiesst man den Trimethylphloroglucinäther mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sich die Lösung tief blau, und bei gelindem Erwärmen krystallisirt in goldglänzenden Blättchen ein Farbstoff aus, der sich als das salpetersaure Salz einer farblosen Base erweist, die aus dem Nitrat durch Zusatz von Alkali als ein farbloser in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Sie löst sich wieder in kalten Säuren mit intensiv blauer Farbe, welche beim Kochen in roth umschlägt, indem sich gleichzeitig ein Niederschlag von röthlich gefärbten Krystallen bildet. Ueber die chemische Natur dieser Verbindung werde ich bald Näheres mittheilen.

¹⁾ K. Albrecht, Inaug.-Diss., Berlin 1884.

Trimethyläther des Oxyhydrochinons,

Das Oxyhydrochinon ist das bei weitem am wenigsten studirte von den 3 Trioxybenzolen. Durch eine Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Pukall veröffentlicht ¹⁾, sind der Mono- und der Triäthyläther dieser Substanz bekannt geworden. Zur Darstellung der entsprechenden methylirten Verbindungen beabsichtigte ich anfangs denselben Weg einzuschlagen, der damals zum Ziele führte.

Das Benzolazoresorcin, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{OH} & (1) \\ \text{OH} & (3) \\ \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 & (4) \end{cases}$, wurde

methylirt unter Anwendung von Jodmethyl und Kalihydrat. Es sollte der Dimethyläther dieser Verbindung dargestellt werden, und dieser sollte dann bei der Reduction ein Dimethylamidoresorcin liefern, welches bei der Oxydation ein Methoxychinon und bei darauf folgender Reduction ein methylirtes Oxyhydrochinon ergeben sollte.

Es gelang leicht, den Monomethyläther des Benzolazoresorcins zu gewinnen. Es ist dies eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 114° schmilzt und mit dem früher dargestellten Monoäthyläther die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 68.42	68.64 pCt.
H 5.26	5.82 „

Gegen alles Erwarten gelang es aber nur sehr schwierig und mit sehr geringer Ausbeute, aus diesem Körper durch weitere Methylierung das Dimethylbenzolazoresorcin, eine in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirende Substanz, zu erhalten, so dass der Plan, aus dieser Verbindung zu den gewünschten Oxyhydrochinonderivaten zu gelangen, zunächst aufgegeben werden musste.

Inzwischen hatte ich Hrn. stud. Schweitzer veranlasst zu versuchen, auf einem anderen Wege zu den so schwer zugänglichen Oxyhydrochinonderivaten zu gelangen, auf einem Wege, der schon von Mühlhäuser ²⁾ eingeschlagen worden war, ohne dass es demselben gelungen wäre, auch nur einigermassen zufriedenstellende Ausbeuten dieser Körper zu erhalten.

Der Weg, welchen Barth und Schreder eingeschlagen hatten, und auf welchem sie zuerst das freie Oxyhydrochinon dargestellt haben, war die Oxydation des Hydrochinons, also des *p*-Dihydroxyl-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1133.

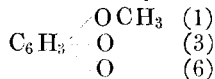
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

benzols mit Hilfe der Kalischmelze, ebenso, wie sie aus dem Resorcin das Phloroglucin erhalten hatten. Den Versuchen, welche ich mit Pukall ausführte¹⁾, lag das Resorcin, das *m*-Dioxybenzol, zu Grunde, in welches auf einem Umwege noch ein Wasserrest in die Parastellung zu der einen der Hydroxylgruppen eingeführt wurde. Hr. Schweitzer hat die Versuche aufgenommen, aus einem *o*-Derivat, dem in der Orthostellung methoxylirten Anilin durch Oxydation zu Oxyhydrochinonderivaten gelangen zu können in der Erwartung, dass sich dasselbe bei richtiger Leitung der Oxydation analog dem Anilin glatt in ein orthomethoxylirtes Chinon überführen lasse, woraus dann durch Reduction leicht die Oxyhydrochinonderivate erhalten werden mussten.

Ich gebe in kurzem die Resultate dieser Arbeit über welche Hr. Schweitzer nächstens ausführlich in seiner Promotionsarbeit berichten wird.

Das Orthoanisidin lässt sich in der That in analoger Weise wie das Anilin und mit erträglichen Ausbeuten an Methoxychinon (etwa 20 pCt. der Base) mit Natriumbichromat und Schwefelsäure oxydiren, wenn man die Nietzki'sche Methode in der Weise abändert, wie dies von Hru. Pukall und mir bei der Oxydation des Paraamidodiäthylresorcins geschehen ist. Man wendet 7 Th. Kaliumbichromat mit 15 Th. Schwefelsäure in ca. 50 Th. Wasser auf 1 Th. Anisidin an und lässt die wässrige Lösung des schwefelsauren Anisidins unter Abkühlung und Umschwenken der Oxydationsmischung tropfenweise einfließen. Die braune Lösung bleibt 24 Stunden ruhig stehen und wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten das methoxylirte Chinon in gelben Blättchen zurücklässt, welche leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Wasser oder durch Sublimation gereinigt werden können.

Das Methoxychinon,



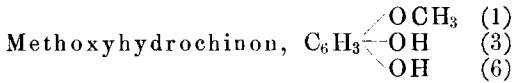
bildet in reinem Zustande eine in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich leicht ohne Rückstand sublimiren lässt, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr leicht in Alkalien löslich ist und bei 140° schmilzt.

Der Körper verhält sich in jeder Beziehung analog dem Aethoxychinon. Er hat den charakteristischen Chinongeruch ohne das Stechende des Benzochinons, liefert auf Zusatz von Anilin oder Anisidin zu seiner Lösung in Alkohol oder Eisessig (unter Roth-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

braunfärbung) unter gelindem Erwärmen unlösliche Chinonanilide, welche sich aber von den aus dem Aethoxychinon gebildeten dadurch unterscheiden, dass sie drei Wasserstoffatome durch 3 einwerthige Reste der Amidobase substituirt enthalten, während bei der Aethylverbindung nur ein Wasserstoffatom substituirt wurde.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung des Chinons lässt sich dasselbe leicht reduciren. Man erhält das gebildete



leicht rein, wenn man die Lösung mit Aether ausschüttelt und die bei dem Abdunsten des Aethers zurückbleibende syrupöse Masse bei etwa 60° bis zum völligen Festwerden digerirt. Es bildet sich dabei eine hellgraue Krystallmasse, aus welcher das reine Hydrochinon durch Umkrystallisiren aus wenig, etwas schwefligsäurehaltigem Wasser oder durch Sublimation erhalten werden kann. Es stellt dann farblose Blättchen dar, welche bei 84° schmelzen und die charakteristischen Eigenschaften eines Hydrochinons zeigen. Es löst sich leicht in wässrigem Alkali mit grüner, bald in Braun übergehender Farbe; mit Eisenchlorid giebt es eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatz in gelb umschlägt, indem das Chinon gebildet wird. Silbernitrat wird rasch schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{(OH)}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$
C	59.98	60.00 pCt.
H	6.12	5.71 »

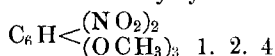
Die Substanz lässt sich ohne Schwierigkeit durch Kochen mit Kalihydrat und Jodmethyl am Rückflusskühler methylieren. Das Reactionsproduct wird nach dem Abdunsten des Methylalkohols schwach alkalisch gemacht, und dann das gebildete neutrale Product mit Wasserdampf übergetrieben.

Trimethoxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ 1. 2. 4.

Man erhält auf die angegebene Weise ein farbloses Oel, das bis jetzt trotz Anwendung einer Kältemischung noch nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Der Siedepunkt des Aethers liegt bei 247° (corr.) Brom wirkt schon in der Kälte lebhaft auf die Verbindung ein. Charakteristisch ist das Verhalten des Aethers gegen concentrirte Salpetersäure. Sie löst schon in Kälte unter energischer Reaction das Oel auf, indem die Lösung eine orangerothe Färbung annimmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich dann bräunlich gefärbte, in

kaltem Wasser und verdünnten Säuren fast völlig unlösliche Nadeln aus, welche, wie die Analyse zeigt, aus einem

Dinitrotrimethoxyhydrochinon,



bestehen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{< (NO}_2\text{)}_2 \\ \text{(OCH}_3\text{)}_3 \end{matrix}$
N	11.01	10.85 pCt.

Trimethyläther der Pyrogallussäure.

Von den Methyläthern der Pyrogallussäure ist bis jetzt nur der Dimethyläther beschrieben worden, welchen Hofmann¹⁾ aus den hochsiedenden Theilen des Buchenholztheeröls isolirte, indem er die bei 250—270° siedende Fraction in die Benzoylverbindung überführte und diese nach Reinigung durch Umkrystallisiren mit Kalihydrat zersetzte. Hofmann hat denselben Körper auch später durch Methylierung der Pyrogallussäure mittelst methylschwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine bei 51—52° schmelzende, bei 253° siedende Substanz, welche bei der Oxydation Cörolignon liefert.

Den Trimethyläther der Pyrogallussäure erhält man leicht und in guter Ausbeute, wenn man Pyrogallussäure mit etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt und dann nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Zusatz von etwas Alkali, um die nicht vollständig methylieren Aether zurückzuhalten, im Wasserdampfstrom destillirt. Es geht ein farbloses Oel über, welches bald erstarrt und leicht aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält die Substanz dann in farblosen langen Nadeln, welche bei 47° schmelzen und bei 235° corr. sieden.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$
C	64.33	64.29 pCt.
H	7.74	7.14 »

Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, unlöslich in Wasser und Alkalien. Uebergießt man ihn mit Brom, so löst er sich unter heftiger Reaction, und es bleibt nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms eine krystallinische Masse zurück, welche bei 81.5° schmilzt und sich als ein

Tribromtrimethylpyrogallol

erweist.

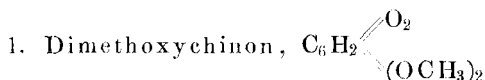
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)_3$
Br	59.08	59.26 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 333.

Sehr wesentlich unterscheidet sich der Pyrogallussäureäther von den beschriebenen Trimethyläthern des Phloroglucins und Oxyhydrochinons in seinem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure. Da mir von dem Pyrogallussäurederivat grössere Quantitäten zur Verfügung standen, so habe ich die bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen etwas näher studirt.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure
auf Trimethylpyrogallol.

Uebergiesst man den Aether mit concentrirter Salpetersäure, spec. Gew. 1.205, so tritt in kurzer Zeit schon in der Kälte eine lebhafte Reaction ein. Die Masse schmilzt unter Rothfärbung und Auftreten von niederen Stickstoffoxyden und Wärmeentwicklung, wird aber nach einiger Zeit wieder fest und stellt, wenn die Reaction zu Ende ist, einen körnigen gelben Niederschlag dar. Derselbe besteht aus einem Gemenge von zwei Verbindungen, deren eine gelb gefärbt ist und in wässrigen Alkalien mit rother Farbe leicht löslich ist, während die andere hierbei als schweres farbloses Krystallmehl zurückbleibt. Das erste gelbe Oxydationsproduct erwies sich, bei näherer Untersuchung, als ein Chinon eines dimethoxylirten Benzols, das zweite in Alkali unlösliche als ein Mononitropyrogalloltrimethyläther.

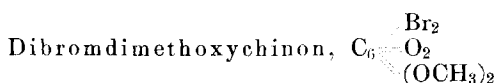


Die gelbe Substanz lässt sich von dem gleichzeitig gebildeten Mononitroproduct, wie schon erwähnt, durch Lösen in verdünntem Alkali trennen, und durch Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausscheiden. Da aber das Alkali auch schon in der Kälte, wenn auch nur in geringem Grade zersetzend auf den Körper einwirkt, ist es vorzuziehen, die Trennung durch Auskochen des Reactionproductes mit Alkohol zu bewerkstelligen. Das Chinon ist in heissem Alkohol sehr schwer löslich, während das Nitroproduct davon leicht aufgenommen wird. Durch Eindampfen der heiss filtrirten alkoholischen Lösung erhält man so das Nitroproduct mit nur wenig Chinon vermengt, wovon man es mit etwas Natronlauge leicht trennen kann, auf dem Filter aber das reine Chinon. Dasselbe ist in Alkohol, so auch in heissem Wasser und in Aether schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Eisessig und kann aus diesem Lösungsmittel in prachtvollen, dicken, goldglänzenden Prismen erhalten werden. Es lässt sich leicht sublimiren und eventuell auch auf diesem Wege ohne Mühe reinigen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 249°.

Die Analyse zeigt, dass der Körper gebildet wurde, indem aus dem Trimethylpyrogallol eine Methoxygruppe abgespalten wurde und zwei Sauerstoffatome eingetreten sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} O_2 \\ \diagdown \\ (OCH_3)_2 \end{matrix}$
C	57.01	57.14 pCt.
H	5.08	4.76 »

Das neue Chinon ist eine äusserst reaktionsfähige Substanz. Mit Brom übergossen, löst es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung. Dabei werden die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Brom ersetzt, und es entsteht ein



das bei dem Auskochen des nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms bleibenden, Rückstandes mit viel Alkohol oder mit Eisessig in Lösung geht und aus dieser Lösung in gelbrothen, perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidet. Es schmilzt bei 175^0 .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6 \begin{matrix} Br_2 \\ \diagdown \\ O_2 \\ \diagup \\ (OCH_3)_2 \end{matrix}$
Br	49.01	49.08 pCt.

Das Chinon lässt sich leicht reduciren. Es löst sich rasch unter Entfärbung beim Kochen mit Zink und Salzsäure oder einer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure. Auch durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension des Chinons in Wasser wird dasselbe allmählich in eine farblose Verbindung umgewandelt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser leicht rein dargestellt werden kann und so in glänzenden, spiessigen Krystallen gewonnen wird, welche bei 158^0 schmelzen.

Der Körper ist ein

Tetraoxybenzoldimethyläther.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ \diagdown \\ (OH)_2 \end{matrix}$
C	56.06	56.47 pCt.
H	6.16	5.9 »

Der Körper zeigt die Eigenschaften der zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Phenole. Er löst sich leicht in Alkali mit grüner Farbe und kann aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt werden. Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat, selbst Eisenchlorid geht er leicht in das Dimethoxy-

chinon, Schmp. 249° , über. Die Wasserstoffatome der noch freien Hydroxylgruppen lassen sich mit Hilfe von Jodmethyl und Kalihydrat leicht durch Methylgruppen ersetzen, und man erhält so das

Tetramethoxyirte Benzol, $C_6H_2(OCH_3)_4$,

eine Verbindung, welche sich als Oel ausscheidet, wenn die neutrale methylalkoholische Lösung des Reactionsproductes alkalisch gemacht und dann mit viel Wasser gefällt wird. Das abgehobene und mit Wasser gewaschene Oel wird wiederum in wenig Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von möglichst kaltem Wasser wieder gefällt. Man erhält dann den Aether in glänzenden Blättchen, welche bei 47° schmelzen, bei 271° sieden und bei der Analyse die folgenden Zahlen geben:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_4$
C	60.70	60.60 pCt.
H	7.23	7.07 »

In vielen Beziehungen zeigt der Methyläther eines Tetraoxybenzols ein analoges Verhalten, wie der Trimethylpyrogallussäureäther. Er ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löslich, unlöslich in Wasser. Mit Brom verbindet er sich leicht, indem die noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Brom ersetzt werden und so ein

Dibromtetramethoxybenzol, $C_6Br_2(OCH_3)_4$

entsteht. Dasselbe schmilzt bei 76° .

	Gefunden	Berechnet
Br	45.13	44.84 pCt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen die beiden letztbeschriebenen Substanzen bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure.

Man durfte erwarten, dass bei der Oxydation des Tetramethoxybenzols mit Hilfe dieser Säure, welche sich dem äusseren Anschein nach ganz so vollzieht, wie die des Pyrogalloltrimethyläthers, ein Chinon eines Trimethoxybenzols gebildet würde, aus welchem dann durch Reduction ein Derivat eines Pentoxybenzols erhalten werden könnte.

Der Aether schmilzt beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure, löst sich unter Wärmeentwicklung und Rothfärbung der Säure auf und scheidet dann beim Erkalten langsam gelbe Krystalle aus. Dieselben erweisen sich wiederum als ein Gemenge, welches aber vollständig in verdünntem Alkali löslich ist. Den einen, wie es scheint, wesentlichen Bestandtheil desselben kann man durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht reinigen. Er bildet dann gelbe Krystalle, welche bei 249° schmelzen und sich als identisch erweisen mit dem durch Oxydation des Trimethylpyrogallols erhaltenen Chinon.

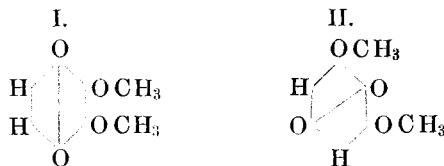
	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow O_2 \\ \searrow (OCH_3)_2 \end{matrix}$
C	57.01	57.14 pCt.
H	5.01	4.76 »

Die zweite Substanz, welche auch das Aussehen eines Chinons hat, aber bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Die Oxydation ist also in der Weise verlaufen, dass von den vier OCH_3 -Gruppen zwei herausgenommen wurden und statt ihrer 2 Sauerstoffatome eingetreten sind, während die beiden Wasserstoffatome des Benzolrestes intact blieben, eine Reaction, welche zeigt, dass zuweilen die Methylierung der Hydroxylgruppen gegen einen Angriff durch Oxydationsmittel nicht schützt¹⁾.

In gleicher Weise wirkt Salpetersäure auf das Dibromproduct des Tetramethyläthers. Derselbe wird, wenn auch etwas schwieriger als der nicht bromirte Aether, von Salpetersäure glatt oxydirt, und es entsteht dasselbe Dibromdimethoxychinon, Schmelzpunkt 175° , welches man durch Bromirung des Chinons aus Trimethylpyrogallol erhält. Reducirt man dieses in Wasser suspendirte gebromte Chinon durch schweflige Säure, eine Operation, die, wenn auch sehr langsam, doch vollständig schon in der Kälte sich vollzieht, so erhält man ein gebromtes Dimethoxyhydrochinon, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 137° schmelzen.

In den vorstehenden Mittheilungen habe ich noch keinerlei Hypothesen aufgestellt bezüglich der Stellung der substituierenden Gruppen in dem Dimethoxychinon oder -hydrochinon. Nach der Art wie die beschriebene Oxydation verläuft, kann man sich von der Constitution des Oxydationsproductes zwei Vorstellungen machen, welche je durch eins der nachstehenden Schemata ihren Ausdruck finden:



Zunächst kann ich noch nicht entscheiden, nach welcher der beiden Formeln das Chinon zusammengesetzt ist. Die Aufgabe wird sich aber bei eingehenderer Prüfung wohl lösen lassen; denn das dem Körper I entsprechende Hydrochinon wird nur einen Monomethyläther, der Körper II aber zwei verschiedene Monomethyläther zu bilden im Stande sein. Neben dem Tetramethoxyhydrochinon ent-

¹⁾ s. auch C. Pukall, Inaug.-Diss., Berlin 1887.

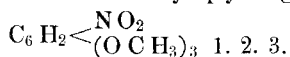
steht nun bei der Methylierung ein in Alkali lösliches Product, welches durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden kann, welche unter dem Mikroskop beobachtet, in Folge eigenthümlicher Zwillingsbildungen Dolch- und Schwert- ähnliche Gestalten zeigen und bei 146° schmelzen. Der Körper ist ein

Trimethyläther des Tetraoxybenzols,

und es scheint nur diese, nicht auch noch eine damit isomere Verbindung gebildet zu sein. Doch müssen, um diese Frage definitiv zu entscheiden, die Versuche in etwas grösserem Maassstab wiederholt werden.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass zunächst der Plan, aus dem Tetramethoxybenzol zu dem pentahydroxyirten Körper zu kommen, noch nicht geglückt ist, wenn nicht vielleicht das Nebenproduct, welches bei der Oxydation entsteht, in diese Reihe gehört. Jedenfalls beabsichtige ich die Untersuchung dieser Substanzen fortzusetzen.

2. Nitrotrimethylpyrogallol,



Ich komme nun zu dem in Alkali unlöslichen Oxydationsproduct des Trimethylpyrogallols. Dasselbe bildet, wie schon erwähnt, eine farblose Krystallmasse, welche sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Aether, etwas schwerer in heissem Wasser löst und am besten aus warmem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Man erhält es dann in prachtvollen, dicken Prismen, welche bei genau 100° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{<} \\ (\text{OCH}_3)_3 \end{array}$
C	50.51	50.7 pCt.
H	5.54	5.16 »
N	7.14	6.57 »

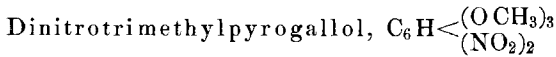
Mit Brom liefert der Körper beim Zusammenreiben ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirtes Monobromid. Schmelzpunkt 92° .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H} \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_3 \\ \text{<} \\ \text{NO}_2 \\ \text{<} \\ \text{Br} \end{array}$
Br	26.60	27.30 pCt.

Von rauchender Salpetersäure wird das Mononitroproduct heftig angegriffen. Die Wärmeentbindung bei diesem Prozesse kann sich soweit steigern, dass die Verbindung unter Feuererscheinung verbrennt. Mässigt man aber die Reaction durch Abkühlen und durch sehr vorsichtigen Zusatz der rauchenden Säure, so löst sich der Nitropyro-

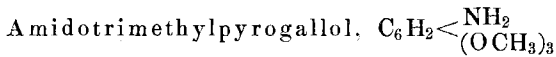
gallussäureäther klar auf, und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erhält man dann ein in Alkohol schwer lösliches Product, das bei 126° schmilzt und sich als ein



erweist.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \left\langle \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ (NO_2)_2 \end{array} \right.$
C	41.44	41.86 pCt.
H	4.17	3.87 »
N	10.95	10.85 »

Das Mononitro- wie das Dinitroproduct lassen sich leicht zu den entsprechenden Amidokörpern reduciren. Das



erhält man in schönen, farblosen Krystallen, wenn man das Mononitroproduct mit der berechneten Menge von Zinnchlorür und Salzsäure kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, die Lösung nach dem Erkalten mit Alkali übersättigt, mit Aether ausschüttelt und den letzteren abdunstet.

Die Krystalle sind an feuchter Luft wenig beständig; sie oxydiren sich dabei leicht unter Violettfärbung. Im trocknen Zustande sind sie dagegen ohne Veränderung beliebig lange aufzubewahren.

Die Base schmilzt bei 114° .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ (OCH_3)_3 \end{array} \right.$
N	7.05	7.10 pCt.

Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet die Base leicht in Wasser lösliche, aus ihren wässrigen Lösungen durch Zusatz concentrirter Säuren oder Eindampfen in schönen Krystallen darstellbare Salze. Durch Oxydationsmittel, selbst Wasserstoffsperoxyd, erhält man aus diesen Salzen leicht und in guter Ausbeute ein schön krystallisirtes Chinon. Ich hoffe in kurzem über die Derivate dieser Base eingehendere Mittheilung machen zu können.

Zum Schluss der Besprechung dieser Oxydationsproducte des Trimethylpyrogallols will ich noch hervorheben, wie verschieden sich der Triäthyläther und der Trimethyläther gegenüber concentrirter Salpetersäure verhalten. Während die Einwirkung auf die Methylverbindung eine langsame ist und ganz glatt die beiden besprochenen Derivate entstehen, so tritt bei dem Uebergiessen der Triäthylverbindung eine äusserst stürmische Reaction ein. Aus dem Reactions-

product lässt sich beim Eingiessen in Wasser eine geringe Menge eines Trinitrotrimethylpyrogallols isoliren, wie Weselsky und Benedikt¹⁾ gezeigt haben. Ich bin im Begriff auch andere neutrale Methyläther von Phenolen in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure zu prüfen.

Wie im Anfang erwähnt, lag der Arbeit ursprünglich der Plan zu Grunde, die drei Trimethyläther der Trioxybenzole und ihre charakteristischen Reactionen kennen zu lernen. Ich stelle zur Vergleichung nun die Schmelzpunkte, respective Siedepunkte derselben und die Beschreibung ihres Verhaltens beim Behandeln mit Salpetersäure neben einander.

	Phloroglucin- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	Oxyhydrochinon- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	Pyrogallol- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \end{array}$
Schmelzpunkt	52.5°	noch nicht fest erhalten	47°
Siedepunkt	256°	247°	235.5°
Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure.	Blaufärbung der Lösung. Ausscheidung eines blauen krystallisirten Farbstoffs. Schmelzpunkt 120°.	Orangerothe Färbung der Lösung. Ausscheidung eines braunen Dinitroproducts. Schmelzpunkt 131°.	Orangerothe Färbung. Ausscheidung eines gelben Krystallgemenges (Dimethoxychinon + Mononitrotrimethylpyrogallol). In Alkali theilweise mit rother Farbe löslich.

Zur Constitution des Asarons.

Aus dem Oel, welches man bei der Destillation der Wurzel der Haselwurz (*Asarum europaeum*) mit Wasserdampf erhält, setzt sich beim Stehen eine krystallisirte Substanz ab, das Asaron, ein Körper, der schon sehr vielfach untersucht worden ist²⁾, über dessen chemische Natur aber erst in der neuesten Zeit einige Aufklärung erlangt worden ist durch die Arbeiten von Butlerow und Rizza³⁾ und die im Labo-

¹⁾ Monatsh. für Chemie 2, 217.

²⁾ s. Petersen, Inaug.-Diss. Breslau 1888.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1159; XX, 222.

ratorium von Prof. Poleck in Breslau ausgeführten Untersuchungen von Staats¹⁾ und A. Petersen.

Durch diese Arbeiten ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass das Asaron die Zusammensetzung:

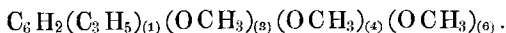


besitzt. (Einige Zweifel existiren noch, [s. Petersen, Inaug.-Diss.] ob die Seitenkette wirklich aus der Allylgruppe besteht.) Dasselbe ist mit Hülfe von Kaliumpermanganat in einen Aldehyd von der Zusammensetzung $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_3 \\ \text{C} \\ O H \end{matrix}$ und eine Säure $C_6H_2 \begin{matrix} COOH \\ \text{C} \\ (OCH_3)_3 \end{matrix}$ übergeführt worden. Nur über die Natur des Trioxybenzols, von welchem sich diese Verbindungen ableiten, sind noch keine Anhaltspunkte gegeben. A. Petersen hat in dem bei 250⁰ siedenden Antheil des neben dem Asaron mit den Wasserdämpfen übergelenden Asarumöls, einen Körper aufgefunden, welcher bei der Oxydation Veratrumsäure liefert, und welchem er die Zusammensetzung eines Methyleugenols $C_6H_3(C_3H_5)_{(1)}(OCH_3)_{(3)}(OCH_3)_{(4)}$ zuschreibt. Da das Asaron dieselben Seitenketten besitzt, hält er es für wahrscheinlich, dass auch in dem letzteren dieselbe Stellung dieser Gruppen, der 2 Methoxylgruppen und der Allylgruppe, statt habe.

Die Natur des Trioxybenzols, von welchem sich diese Substanz ableitet, musste sich feststellen lassen bei dem Vergleich des aus der Asaronsäure durch Destillation mit Kalk erhaltenen Trimethyläthers mit den oben beschriebenen Trimethyläthern der Trioxybenzole, mit deren einem er nach unseren heutigen Theorien identisch sein muss.

Der Aether aus dem Asaron siedet nach Angaben von Butlerow und Rizza bei 247⁰, konnte von denselben nicht fest erhalten werden. Er giebt, wie ich mich unter Anwendung einer kleinen aus Asaron (Schmp. 67⁰) (aus der Trommsdorff'schen Fabrik bezogen) von Hrn. Schweitzer dargestellten Menge des Aethers überzeugt habe, mit Salpetersäure die orangerothe Färbung, welche auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig grau übergeht und nach längerem Stehen die Krystalle des Dinitrooxyhydrochinonäthers absetzt.

Der Aether ist also identisch mit dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons und somit das Asaron ein Oxyhydrochinonderivat von der Zusammensetzung:



Die Stellung der Methoxylgruppen ist durch die Zurückführung auf das Oxyhydrochinon sicher aufgeklärt, die Annahme hinsichtlich der Stellung der Allylgruppe stützt sich bis jetzt nur auf die Wahr-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1416.

scheinlichkeit, dass die neben einander vorkommenden Verbindungen, der Methyläther des Eugenols und das Asaron, analog constituirt seien.

Vielleicht wird in dieser Beziehung das Studium der Carbonsäuren des methylirten Oxyhydrochinons, deren eine sich, wie es scheint, leicht aus dem oben beschriebenen Methoxyhydrochinon durch Kochen mit Natriumbicarbonat und darauf folgendes Methyliren wird darstellen lassen, die nöthige Sicherheit ergeben.

Es soll noch erwähnt werden, dass, wie aus einer Zusammenstellung der im lebenden Pflanzenkörper aufgefundenen Verbindungen der Phenole hervorgeht, welche Hr. K. Albrecht in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1884) veröffentlicht hat, man in den Pflanzen noch keine Derivate des Phloroglucins gefunden hat, welche durch Eintritt einer Seitenkette in den Kern dieses Phenols gebildet wäre. Von dieser Regel macht also auch das Asaron keine Ausnahme.

105. A. Wohl: Ueber Amidoacetale.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Amidoaldehyde sind bisher nur in der aromatischen Reihe dargestellt worden, in der sie mit Leichtigkeit durch Reduction nitrirter Aldehyde gewonnen werden können. In der Fettreihe ist dieser Weg verschlossen und die meisten andern Methoden, mittels deren man von halogensubstituirten Aldehyden zu den Amidoverbindungen derselben gelangen könnte, versagen wegen der grossen Empfindlichkeit der Aldehydgruppe. So entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloraldehyd ¹⁾ amorphe, basische, zu weiterer Untersuchung ungeeignete Producte.

Frühere Versuche zur direkten Gewinnung von Hexamethylenamin aus Methylal ²⁾ hatten mir gezeigt, dass die Acetalgruppe, die von Säuren schon in ganz verdünnten Lösungen leicht in der Kälte umgewandelt wird ³⁾, gegen Ammoniak sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung auch bei Temperaturen über 100° beständig ist. Es lag deshalb nahe, zu versuchen, halogensubstituirte Acetale in Amidoverbindungen überzuführen und auf diesem Umwege zu den

¹⁾ Natterer, Monatsh. für Chem. V, 507.

²⁾ Methylaldehyd und seine Derivate. Inaugur.-Diss., Berlin 1886.

³⁾ Grodski, diese Berichte XVI, 512.