

191. Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz: Über den Nitro-hydrochinon-monomethyläther.

(Eingegangen am 9. April 1910.)

Vor einiger Zeit haben wir angegeben, daß man beim Verseifen des Nitro-hydrochinon-dimethyläthers ein Produkt erhält, das neben geringen Mengen harziger Substanzen hauptsächlich aus dem entsprechenden Monomethyläther besteht¹⁾. Die Konstitution desselben schien jedoch zweifelhaft, da die Beschreibung des von Weselsky und Benedikt²⁾ auf anderem Wege hergestellten Nitro-hydrochinon-monomethyläthers nicht ganz mit den Eigenschaften des von uns gewonnenen Stoffes übereinstimmt. Die folgenden Untersuchungen erbringen den Nachweis, daß trotzdem beide Präparate identisch sind.

Hieraus folgt, daß im Nitro-hydrochinon-dimethyläther das zur Nitrogruppe orthoständige Methoxyl sehr viel leichter verseifbar ist als das metaständige. Diese Folgerung ist natürlich nur dann richtig, wenn feststeht, daß bei dem von Weselsky und Benedikt angewandten Verfahren, nämlich Behandeln einer ätherischen Lösung der Hydrochinon-monoalkyläther mit rauchender Salpetersäure, die Nitrogruppe tatsächlich in Orthostellung zum freien Hydroxyl eintritt. Wir versuchten daher, einen zuverlässigen Beweis für die Konstitution der fraglichen Substanz zu beschaffen. Der nächstliegende Weg, *o*-Nitro-anisidin über die Diazoverbindung hinweg in das gewünschte Phenol zu verwandeln, führte nicht zum Ziel, da sich die Diazoverbindung sehr beständig erwies und sich nur unter Verharzung zersetzen ließ. Dagegen gelang uns die Festlegung der Konstitution auf folgendem Wege.

Hydrochinon-monomethyläther wurde mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt, der entstehende Farbstoff in sein Benzoylderivat übergeführt und letzteres zum Benzoylamino-hydrochinon-monomethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(NH.CO C_6H_5)$, reduziert. Die Gruppe $.NH.CO C_6H_5$ befindet sich hier sicher in Orthostellung zum Hydroxyl, denn erstens kann beim Kuppeln des Hydrochinon-monomethyläthers nur ein Ortho-Oxyazofarbstoff entstehen, und zweitens vollzieht sich bei der Reduktion des Benzoylderivats die bekannte Wanderung des Benzoyls vom Sauerstoff weg zum Stickstoff. Das gleiche Produkt erhielten wir, als das Benzoat des Nitrohydrochinon-monomethyläthers der Reduktion unterworfen wurde, und damit ist nun festgestellt, daß tatsächlich letzterer ein Ortho-Nitrophenol ist.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4245 [1906]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. **2**, 369 [1881].

Nitro-hydrochinon-monomethyläther. Die Verseifung des Nitrohydrochinon-dimethyläthers geht nur sehr schwierig vonstatten. Wir haben die üblichen Verseifungsmethoden durchprobiert und sind schließlich bei folgendem Verfahren, das uns das günstigste scheint, stehen geblieben. 20 g des Dimethyläthers werden mit einer Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 180 g Alkohol und 420 g Wasser am Rückflußkühler 12 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der noch vorhandene, unverseifte Dimethyläther zu einer Krystallmasse, von der abfiltriert wird. Das alkalische Filtrat wird zur völligen Beseitigung des Dimethyläthers dreimal ausgeäthert, hierauf angesäuert und nun mit Äther extrahiert. Dieser Ätherauszug hinterläßt beim Abdampfen einen Rückstand, der zu Krystallen erstarrt, die von einer braunen, durch Absaugen abtrennbaren Mutterlauge durchtränkt sind. Der erhaltene orangefarbene Körper wird noch mit etwas Alkohol nachgewaschen und hierauf aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nach Aufarbeitung der Mutterlauge nur etwa 12% der Theorie; doch können ungefähr 80% des Dimethyläthers leicht in reinem Zustande zurückgewonnen werden und zu einem weiteren Versuche dienen.

Zum Vergleich haben wir den Nitrohydrochinon-monomethyläther auch nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt hergestellt. Gleichzeitig versuchten wir, die Substanz nach den gewöhnlichen Nitrierungsmethoden aus Hydrochinon-monomethyläther zu gewinnen; unsere Bemühungen waren aber bis jetzt erfolglos. Bei dieser Gelegenheit prüften wir auch das Verhalten des Hydrochinon-monomethyläthers gegen salpetrige Säure und erhielten als Reaktionsprodukt schöne gelbe Krystalle, die sich jedoch als gewöhnliches Chinon erwiesen. Diese Reaktion ist insofern von Interesse, als sie kundgibt, daß das Hydrochinon sogar noch in seinem Monomethyläther die Neigung zum Übergang in Chinon deutlich verrät.

Das nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt gewonnene Präparat bildet orangerote Krystalle, das auf dem Wege der Verseifung gewonnene ist weniger rot- und mehr gelbstichig. Der Unterschied in der Farbe ist nur gering, aber deutlich vorhanden, und verschwindet auch bei der Krystallisation nicht ganz. Die Schmelzpunkte beider Präparate liegen bei 80° und gingen trotz wiederholter Krystallisation nicht in die Höhe. Damit fällt der Hauptgrund, der uns früher vermuten ließ, es handle sich um verschiedene Stoffe, denn wir stützten uns damals nur auf die von Weselsky und Benedikt gemachte, jetzt als unzutreffend erkannte Angabe, daß ihr Präparat bei 83°, also drei Grad höher schmolz¹⁾.

Die Gleichheit beider Präparate ergibt sich ferner aus ihren Benzoylderivaten, in welche sie in alkalischer Lösung beim Schütteln

¹⁾ Weselsky und Benedikt geben an, das Präparat rieche nach o-Nitrophenol; wir konnten diesen Geruch nicht bemerken.

mit Benzoylchlorid leicht übergeben. Der aus dem einen oder dem anderen Präparat hergestellte Benzoyl-nitro-hydrochinon-monomethyläther schmilzt bei 89° und bildet in beiden Fällen weiße, seidenglänzende Nadeln. Die Analyse des Benzoats unseres Präparates ergab:

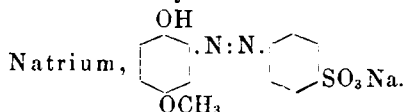
0.1847 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1972 g Sbst.: 9.7 ccm N (26° , 742 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 61.54, H 4.03, N 5.13.

Gef. » 61.30, » 4.27, » 5.33.

Das Benzoat ist in Benzol leicht löslich, ebenso in heißem Alkohol, aus dem es beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Die Löslichkeit in Ligroin ist nur gering. Natronlauge spaltet beim Erhitzen die Benzoessäure wieder ab.

Hydrochinon-monomethyläther-azobenzol-sulfosaures



4 g Sulfanilsäure wurden in 10 g 10-prozentiger Natronlauge gelöst, durch 12 g konzentrierte Salzsäure wieder ausgeschieden und nun mit 1.3 g Natriumnitrit diazotiert. Die Mischung wurde langsam unter Eiskühlung in eine Lösung von 3 g Hydrochinon-monomethyläther in 40 g 10-prozentiger Natronlauge eingetragen. Die Lösung färbte sich violettrot; sie wurde mit soviel Salzsäure versetzt, bis die Farbe nach braunrot umschlug und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch schied sich ein roter Farbstoff aus, der abgesaugt und zweimal aus Alkohol, in dem er in der Kälte nur wenig löslich ist, umkrystallisiert wurde. Er besteht aus dem Natriumsalz der gesuchten Sulfosaure.

0.3542 g Sbst.: 0.0771 g Na_2SO_4 .

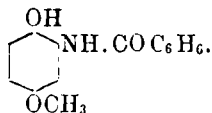
$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 6.91. Gef. Na 6.97.

Die Benzoylierung dieses Azofarbstoffes in ätzalkalischer Lösung gelingt nicht leicht, da die Lauge das Benzoat rasch wieder spaltet. Man gelangt jedoch sehr bequem zum Ziel, wenn man an Stelle der Natronlauge eine Natriumcarbonatlösung verwendet, die sehr viel überschüssige Soda enthält und daher die sofortige Aussalzung des in Wasser ziemlich löslichen Benzoats bewirkt. Man löst 1 g des Farbstoffes in 50 g 10-prozentiger Sodalösung setzt noch 10 g entwässerte Soda hinzu und versetzt unter kräftigem Umschütteln tropfenweise mit 2 g Benzoylchlorid. Die dunkelrote Lösung hellt sich rasch auf, und beim Abkühlen entsteht ein reichlicher Niederschlag, der abgesaugt und aus Alkohol krystallisiert wird. Das so gewonnene Benzoat bildet nach viermaliger Krystallisation glänzend orangegelbe Blättchen, welche bei 240° zusammensintern und bei 260 — 270° unter Dunkelfärbung schmelzen.

0.3763 g Sbst.: 0.0602 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 5.18. Gef. Na 5.31.

Benzoylamino-hydrochinon-monomethyläther,



Zur Herstellung dieser Substanz wurde 1 g des eben beschriebenen benzoilierten Farbstoffs in 5 g Eisessig gelöst und die erwärmte Flüssigkeit nach und nach mit 0.5 g Eisenpulver versetzt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Wasser als weißlicher Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 55-prozentigem Alkohol weiße, platte Nadeln vom Schmp. 160° bildet. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer dagegen in Äther und Ligroin.

0.1825 g Sbst.: 0.4631 g CO_2 , 0.1807 g H_2O . — 0.1930 g Sbst.: 10.2 ccm N (16° , 744 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 69.13, H 5.39, N 5.78.

Gef. » 69.21, » 5.54, » 6.00.

Das Benzoat des Nitro-hydrochinon-monomethyläthers wurde nach der gleichen Methode reduziert und ergab ebenfalls weiße Blättchen oder platte Nadeln, deren Schmelzpunkt gleichfalls bei 160° lag. Die Identität der beiden Produkte wird dadurch bestätigt, daß der Schmelzpunkt einer Mischung von beiden unverändert bei 160° bleibt. Beide Produkte nehmen mit Natronlauge, besonders beim Erwärmen, wohl unter Zersetzung, eine gelbe Färbung an; wird diese Lösung mit Nitrit versetzt und angesäuert, so erhält man in beiden Fällen dieselbe gelbe Ausfällung, die sich mit Alkali braunrot färbt. Beide Produkte erzeugen beim Erhitzen mit alkalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Ihre Gleichheit dürfte durch alle diese Eigenschaften genügend gekennzeichnet sein.

Anhang. Wir haben eine Anzahl von Derivaten des Hydrochinon-mono- und -dimethyläthers dargestellt, unter anderem den Thioharnstoff des Amino-hydrochinon-dimethyläthers. Dieser Thioharnstoff schmilzt nicht, wie A. Baeßler¹⁾ angibt, bei 109° , sondern erst bei 137° . Er wird durch konzentrierte Salzsäure in das entsprechende Senföl verwandelt, wir erhielten aber aus 20 g Substanz nur 4.5 g des letzteren. Ein Guanidinderivat scheint hierbei nicht zu entstehen, an seiner Stelle finden sich reichliche Mengen des Amino-hydrochinon-

¹⁾ Diese Berichte 17, 2123 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 40, 3949 [1907].

dimethyläthers. Wahrscheinlich handelt es sich um ähnliche Reaktionshinderungen, wie sie von H. Kauffmann und W. Franck beim entsprechenden Resorcinderivat beobachtet wurden.

Das 2.5-Dimethoxy-phenylsenfölsiedet unter 16 mm Druck bei 178—180° (unkorr.) und schmilzt nach dem Erstarren bei 33°.

0.2230 g Sbst.: 0.2641 g BaSO₄.

C₉H₉NO₂S. Ber. S 16.44. Gef. S 16.27.

Die Substanz ist nahezu weiß und zeigt im sichtbaren Spektrum keine Fluorescenz. Schmilzt man sie mit Amino-hydrochinondimethyläther zusammen, so wird der Thioharnstoff zurückgebildet.

192. P. Jannasch und T. Seidel: Über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion des Arsenchlorids zu Arsenchlorür durch Hydrazinsalze.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 5. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Vor etwa drei Jahren zeigte der eine von uns mit E. Heimann, daß die Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen bei Gegenwart von Hydrazinsulfat¹⁾ in einem Salzsäureströme quantitativ gelingt. Wir wählten damals als erste derartige Trennung diejenige des Arsens von Eisen. Bei der nunmehrigen Anwendung dieser Methode auf weitere Arsentrennungen stellte es sich heraus, daß das neue Prinzip allgemein durchführbar war; nur verlief die Reaktion am Ende mehr oder weniger träge, so daß das quantitative Resultat der Arsenchlorid-Reduktion durchschnittlich eine Destillationszeit von 2—3 Stunden, in einigen wenigen Fällen sogar eine Doppeldestillation, erforderte. Nach vielen vergeblichen Versuchen zur Beschleunigung der vor sich gehenden Reduktion kamen wir auf den glücklichen Gedanken, den Metallsalzlösungen etwas Kaliumbromid bzw. Bromwasserstoffsäure hinzuzufügen, was uns einen vollkommenen Erfolg brachte, denn von jetzt ab brauchten wir zur vollständigen Verflüchtigung des Arsens höchstens eine Stunde zu destillieren, und eine wiederholte Destillation kam überhaupt nicht mehr in Frage. Weitergehend in unseren Überlegungen, stellten wir schließlich noch durch besondere Versuche fest, daß zur wirksamen Verflüchtigung des

¹⁾ Verhandlungen des Naturhistor.-medizin. Vereins zu Heidelberg, N. F. 9, 84 und im Auszuge Chem. Zentralbl. 1908, I, 410.