

Beschreibung der Versuche.

I. Kondensation der 2,3,6-Trimethyl-glucose mit Methylalkohol.
5 g krystallisierte Trimethyl-glucose wurden in 500 ccm trockenem Methylalkohol, der 0.25-proz. Salzsäure enthielt, gelöst und im Thermostaten bei 30° aufbewahrt:

Zeit: 0 $\frac{1}{8}$ 1 2 5 9 24 30 33 48 54 57 67 72 Stdn.
Drehung: +71 +70 69 67 63 57 33 25 19 0 —9 —13 —29 —32°.

Nach beendeter Reaktion wurde die Salzsäure mit Natriummethylat neutralisiert, im Vakuum zur Trockne eingedampft und das Trimethylmethylglucosid mit Äther extrahiert.

2. Darstellung der Tetramethyl-*h*-glucose aus dem 2,3,6-Trimethyl-methylglucosid.

3 g des Methylglucosids wurden bei 60° durch Zutropfen von 30 ccm ($\frac{3}{10}$ Mol.) Methylsulfat und 44 ccm ($\frac{3}{5}$ Mol.) *n*-Natronlauge methyliert, mit Chloroform extrahiert und destilliert:

Sdp. 125—135° bei 11 mm, $n_D^{20} = 1.4449$, Ausbeute 3 g.

2.5 g dieser Substanz wurden in 45 ccm n_{15} -Salzsäure gelöst und 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade auf 96° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert und destilliert:

I. 89—92°, 0.01 mm, $n_D^{20} = 1.4512$, 0.4 g. — II. 95—98°, 0.01 mm, $n_D^{20} = 1.4563$, 1.3 g.
II. Fraktion. 0.1934 g Sbst.: 0.7705 g AgJ.

$C_{10}H_{20}O_6$. Ber. OCH_3 52.50. Gef. OCH_3 52.62.

$[\alpha]_D^{17} = (-0.05^\circ \times 25)/(0.258 \times 0.5) = -9.7^\circ$ ($c = 1.032$ in Wasser).

$[\alpha]_D^{17} = (-0.12^\circ \times 25)/(0.2602 \times 0.5) = -23.6^\circ$ ($c = 1.2408$ in Chloroform).

Eine zum Vergleich nach Irvine, Fyfe und Hogg hergestellte Tetramethyl-*h*-glucose vom $n_D^{20} = 1.4561$ drehte in Chloroform:

$[\alpha]_D^{17} = (-0.59^\circ \times 25)/(0.2996 \times 2) = -24.6^\circ$ ($c = 1.1984$).

140. L. Galatis:

Über den Essigsäure-ester des *p*-Amino-phenols.

(Eingegangen am 12. März 1926.)

Am Sauerstoff acetyliertes *p*-Amino-phenol kann durch direkte Acetylierung nicht gewonnen werden, weil die Acetylierungsmittel je nach den Versuchsbedingungen entweder auf die Aminogruppe allein einwirken oder das *N, O*-Diacetylderivat liefern.

Es gelang mir indessen auf einem Umwege, den genannten Ester darzustellen. Ich suchte zu diesem Zwecke nach einem Derivat des *p*-Amino-phenols, das sich am Sauerstoff allein acetylieren ließe, und durch geeignete Behandlung, ohne Abspaltung der Acetylgruppe, wieder in das freie primäre Amin überginge. Als am meisten geeignetes Derivat mußte von vornherein die Benzylidenverbindung erscheinen, die sich durch Schütteln mit Essigsäure-anhydrid in alkalischer Lösung leicht am Hydroxyl acetylieren läßt. Es entstand aber die Frage, wie man das genannte Acetylderivat wieder in Amin und Benzaldehyd ohne gleichzeitige Abspaltung der Acetylgruppe würde spalten können. Gewöhnlich wird die Hydrolyse der Benzylidenamine bewirkt durch Versetzen mit einer starken Mineralsäure und Durchleiten von Dampf, wodurch der Benzaldehyd fortwährend entfernt wird. Dies ist notwendig, weil die Reaktion umkehrbar ist. An ein solches Ver-

fahren konnte aber hier nicht gedacht werden, da sonst die Acetylgruppe gleichzeitig mit dem Benzaldehyd abgespalten würde. Um in der Kälte arbeiten zu können, versuchte ich daher, zwar in Gegenwart einer Mineralsäure zu arbeiten, aber den Benzaldehyd statt mit Dampf zu destillieren, durch überschüssigen Äther oder Benzol zu entfernen. In der Tat erhielt ich beim Schütteln einer Benzol-Lösung des acetylierten Benzal-*p*-aminophenols mit einer Mineralsäure, die beliebig verdünnt genommen werden konnte, das der verwendeten Säure entsprechende Salz des Acetats des *p*-Amino-phenols. Durch Neutralisation mit Natriumbicarbonat entsteht daraus der freie Ester, den man durch Extraktion mit Äther oder Chloroform isoliert.

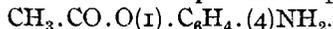
Außer dem Acetat des *p*-Amino-phenols wurden in analoger Weise die ebenfalls unbekanntenen Acetate des *N*-Methyl- und des *N*-Äthyl-*p*-amino-phenols dargestellt. Es sind, ebenso wie das Acetat des primärenamins, leicht schmelzbare, im Vakuum unzersetzt destillierbare, in ganz reinem Zustande ziemlich lange haltbare Substanzen, über die in einer späteren Mitteilung berichtet wird.

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung des Benzyliden-*p*-aminophenols.

19.7 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) reines, gepulvertes Benzyliden-*p*-aminophenol werden in 50 ccm 5-n. NaOH gelöst, die klare gelbe Lösung mit der gleichen Menge Eiswasser versetzt und im Scheidetrichter allmählich unter Umschütteln mit einer Mischung von gutem Essigsäure-anhydrid und Benzol (1:10) bis zum Verschwinden der intensivgelben Färbung der Lösung bzw. des Ablaufs versetzt. Es sind dazu ca. 12 ccm Anhydrid erforderlich. Man filtriert dann, wenn nötig, an der Pumpe und trennt die beiden Schichten. Man wäscht darauf die untere Schicht mit 10-proz. Natronlauge, um stets noch darin vorhandenes Ausgangsmaterial zu entfernen, dann gründlich mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat oder Chlorcalcium und destilliert drei Viertel des Benzols ab. Nach dem Abkühlen der Lösung auf ca. 5° krystallisiert die Hauptmenge des Acetylderivates in schönen, fast farblosen Krystallen aus, die man gleich mit wenig Benzol nachwäscht. Das Produkt ist praktisch rein und schmilzt bei 91.5°. Durch nochmalige Krystallisation aus der doppelten Menge Benzol erhält man schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 92°. Man kann auch Toluol oder Xylol nehmen, was vorteilhafter ist, da die Substanz bei 0° sehr wenig löslich ist und die genannten Lösungsmittel bei dieser Temperatur nicht erstarren. Auch aus der 7-fachen Menge Äther oder der 10-fachen Menge Benzin kann man das Produkt krystallisieren. Acetyl-benzal-*p*-aminophenol ist überhaupt durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Es ist in Wasser unlöslich und gegen 20-proz. Alkali in der Kälte ziemlich lange beständig.

Essigsäure-ester des *p*-Amino-phenols,



24 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) reines Acetyl-benzal-*p*-aminophenol werden in 100 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung, die sich in einem Scheidetrichter befindet, ein eiskaltes Gemisch von 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser unter Umschütteln zugesetzt. Nachdem man gut durchgeschüttelt hat, läßt man die untere Schicht ab und schüttelt die Benzol-Lösung, die noch etwas vom Ausgangsmaterial enthält, noch einmal mit wenig Säure aus. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden wiederholt mit

Äther extrahiert (zur Entfernung des noch darin enthaltenen Benzaldehyds), mit festem Natriumbicarbonat neutralisiert und mit Kochsalz gesättigt. Dabei trübt sich die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Ester, manchmal erstarrt sie sogar zu einem Brei von weißen Blättchen. Man extrahiert dann mehrmals mit Chloroform, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallkuchen, den man am besten direkt im Vakuum destilliert, wobei er unter einem Druck von 14 mm bei 173–174° (korr.) als wasserklare, rasch erstarrende Flüssigkeit übergeht. Ausbeute ca. 8 g. Das Produkt ist aber noch nicht rein; es enthält noch geringe Mengen *p*-Amino-phenol. Um zum reinen Ester zu gelangen, extrahiert man das Destillat mit lauwarmer Benzol, das nur den reinen Ester löst, filtriert und versetzt die auf 30° abgekühlte Lösung mit Petroläther bis zur Trübung. Beim Erkalten scheiden sich farblose Blättchen vom Schmp. 75° aus. Durch Abkühlen in Eis wird die Krystallisation vollständig. Man kann auch direkt mit lauwarmer Petroläther extrahieren, wobei man schöne, schneeweiße, glänzende Blättchen erhält.

Statt von fertigem Acetylderivat kann man natürlich auch zur Darstellung des Esters von der oben erwähnten Benzol-Lösung ausgehen, die man bei der Acetylierung des Benzal-*p*-aminophenols erhält.

Der Ester ist mäßig löslich in Wasser, leicht dagegen in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, der nur in der Wärme ziemlich viel davon löst. In Benzol und Toluol ist seine Löslichkeit in der Nähe von 0° verhältnismäßig gering, so daß sich die Substanz aus Benzol oder Toluol umkrystallisieren läßt. Zur Reinigung des Rohproduktes ist jedoch die direkte Krystallisation weniger geeignet als die Destillation im Vakuum, weil sie schwer zu einem farblosen Produkt führt. Zum Krystallisieren größerer Mengen des destillierten Esters eignet sich am besten das oben erwähnte Gemisch von Benzol und Petroläther. Die schönste Krystallisation erhält man aber aus Petroläther.

Zur Analyse wurde das neutrale Sulfat durch Mischen von äquivalenten Mengen der Komponenten in verd. alkohol. Lösung hergestellt. Das farblose Salz wurde in Wasser gelöst und die Schwefelsäure wie üblich mit Chlorbarium gefällt.

0.3221, 0.3410 g Sbst.: 0.1871, 0.1991 g BaSO₄.

C₈H₉O₂N, 1/2 H₂SO₄. Ber. S 8.0. Gef. S 8.01, 8.01.

Daß es sich tatsächlich um den Essigsäure-ester des *p*-Amino-phenols handelt, ergibt sich nicht nur aus Darstellungsweise und Analyse, sondern auch aus seinen Eigenschaften. Denn die wäßrige Lösung der Substanz zerfällt beim Erhitzen auf 150° in *p*-Amino-phenol und Essigsäure, ferner liefert sie, mit Benzaldehyd geschüttelt, das eben beschriebene acetylierte Benzal-*p*-aminophenol (Schmp. 92°) und mit Essigsäure-anhydrid das bekannte Diacetyl-*p*-aminophenol (Schmp. 152°).

Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit einer Lösung von *p*-Oxybenzaldehyd erhält man ein gelbes krystallinisches *p*-Oxybenzyliden-derivat, welches, nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bei 181–182° (korr.) schmilzt.

Das nicht acetylierte Produkt, das sich beim Zusammengießen der wäßrigen Lösungen der Komponenten bildet, ist ein ziegelrotes, krystallinisches Pulver, welches, aus Xylol umkrystallisiert, bei 208° (korr.) schmilzt.

Neon Phaleron bei Athen, Chemisches Laboratorium des Marine-Ministeriums.