

Über die Umwandlung des Triamidophenols in 1,2,3,5-Phentetrol

von

Karl Oettinger.

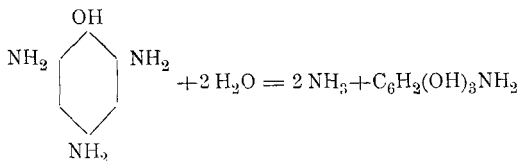
Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1895.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Amidoderivate des Phloroglucins, die J. Pollak im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, wurde die Beobachtung gemacht, dass das symmetrische Diäthylamidomonoxybenzol¹ sowohl als auch das Phloramin (symmetrisches Amidoresorcin) bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Äthylamin, beziehungsweise Ammoniak in Phloroglucin übergeführt wird.

Diese interessante Reaction erlaubt die Vermuthung, dass auch andere amidirte Phenole in gleicher Weise in die betreffenden Oxyproducte verwandelt werden können.

Von dieser Annahme ausgehend habe ich mit den 1, 2, 3, 5-salzsauren Triamidophenol (aus Pikrinsäure) Versuche angestellt, um so das bisher noch nicht beschriebene 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol (Phentetrol) zu erhalten. Diese Voraussetzung hat sich in vollem Umfange bestätigt und ich konnte, wie die folgenden Formeln es veranschaulichen sollen, zum Tetraoxybenzol gelangen, und zwar liefert das Triamidophenol bei der Hydrolyse zunächst im Sinne der Gleichung

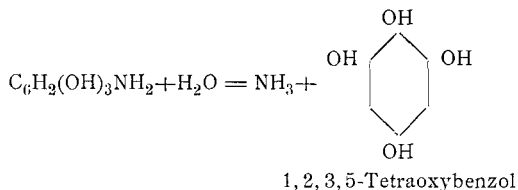


Triamidophenol

Trioxyamidobenzol

¹ Monatshefte, *II*, 414 und 423.

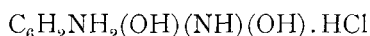
ein als Amidotrioxybenzol zu bezeichnendes Product, welches endlich



in das 1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol übergeht.

Ich will nun gleich damit beginnen, die ziemlich mühevoll Darstellung der Producte zu beschreiben.

Vorher muss ich jedoch hervorheben, dass Heinzel¹ bereits die Angabe gemacht hat, dass bei Einwirkung von verdünnten Säuren auf salzsaures Amidodiimidophenol, welches bekanntlich durch den Einfluss oxydirender Agentien aus Triamidophenol gebildet wird, eine Substanz entsteht, welche die Zusammensetzung



besitzt, auf deren Constitution Heinzel jedoch nicht näher eingeht. Die Bildung dieser Base erfolgt auch unter Abgabe von Ammoniak, und ist diese Beobachtung ein Anhaltspunkt für die Erreichbarkeit meiner vorhin geäußerten Ziele.

Das salzsaure Triamidophenol, welches ich zu meinen Versuchen verwendete, habe ich nach der trefflichen Methode von Heinzel dargestellt und habe dasselbe, nachdem es längere Zeit über Kalk im Vacuum gestanden war und alle freie Salzsäure abgegeben hatte, auf folgende Weise verarbeitet.

Einwirkung von Wasser auf Triamidophenol.

Kocht man eine verdünnte Lösung (50 g salzsaures Triamidophenol in 1000—1500 cm^3 luftfreien Wassers) unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen Stromes Wasserstoff, so findet ziemlich bald eine Veränderung statt, die sich dadurch zu erkennen gibt, dass eine herausgenommene Probe mit verdünntem Eisenchlorid versetzt nicht mehr die für das Triamidophenol so charakteristische blaue Reaction gibt, sondern eine

¹ Journal für prakt. Chemie, 100, 202.

violette, die endlich, wenn das Kochen hinlänglich lang fortgesetzt wurde, in eine intensiv dunkelkirschrothe übergeht. Dieser Punkt ist erreicht, wenn die Flüssigkeit etwa 4 bis 5 Stunden im Sieden selbstverständlich unter Anwendung eines Rückflusskühlers erhalten wurde. Nach beendeter Einwirkung hat die Lösung eine dunkle, gelbbraune Farbe. Da das entstandene Zersetzungsproduct ausserordentlich luftempfindlich ist, so muss man die Lösung im Wasserstoffstrom erkalten lassen und dann sofort bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum abdestilliren. Schon während des Abdampfens scheidet sich eine reichliche Menge von Salmiak aus, was beweist, dass ein Austritt von Amidoresten als Ammoniak stattgefunden hat. Gleichzeitig wird aber auch das Chlorhydrat der neuen Verbindung ausgeschieden. Nach dem Erkalten saugt man die krystallische Ausscheidung ab und engt die sehr dunkel gefärbte Mutterlauge neuerdings ein. Dadurch können noch weitere Quantitäten des Gemisches gewonnen werden.

Dasselbe ist von dunkler Farbe, löst sich leicht in Wasser und kann durch fractionirte Krystallisation eine Abtrennung des Chlorammons nicht erzielt werden.

Die Reindarstellung des salzsauren Trioxyamidobenzols kann aus diesem Gemische direct nicht bewerkstelligt werden, da Lösungsmittel, wie Äther, Essigäther, Aceton die Verbindung kaum aufnehmen, die wässerigen und alkoholischen Lösungen sich aber sofort dunkel färben und sich endlich total zersetzen. Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich gefunden, dass man mit Hilfe der Acetylderivate die Gewinnung des Trioxyamido-benzols erreichen kann. Bevor ich jedoch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid vorgenommen habe, musste ich, um Erfahrungen zu sammeln, erst das Triamidophenol in dieser Richtung untersuchen; ich werde über die Acetylproducte desselben in einer folgenden Mittheilung berichten und will nun die Methode angeben, nach der man am zweckmässigsten die Aufarbeitung vornimmt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Je 50 g des im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Gemisches von Chlorammon und salzsaurem Tri-

oxyamidobenzol wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid vertheilt und am Wasserbade schwach erwärmt. Dabei entweicht Acetylchlorid, es tritt Lösung der neuen Verbindung ein, während fast aller Salmiak ungelöst zurückbleibt, vorausgesetzt, dass das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde. Sowie der Bodensatz weiss erscheint, wird erkalten gelassen und derselbe durch Absaugen von der Lösung getrennt. Diese wird nun solange am Wasserbade weiter erwärmt, bis die Verflüchtigung von Acetylchlorid ihr Ende erreicht hat, was in der Regel nach vier bis sechs Stunden der Fall ist. Nach dieser Zeit wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt nun eine dicke, zähe, dunkelbraune Masse, die mit grossen Mengen Wasser wiederholt ausgekocht wird. Wasser löst dieselbe bis auf eine kleine Quantität humusartiger, schmieriger Producte auf. Die Lösung, die eine ziemlich helle Farbe besitzt, scheidet beim mässigen Concentriren eine Verbindung (*A*) krystallinisch ab. Das Filtrat liefert nach dem Einengen weitere Quantitäten *A* und trocknet endlich zu einer zähen, stark nach Essigsäure riechenden Masse (*B*) ein. Die mit *A* bezeichnete Ausscheidung besteht aus zwei Acetylproducten, die mit Hilfe von Benzol ihrer differenten Löslichkeit halber ziemlich leicht getrennt werden können.

Zu diesem Ende wird die Masse *A* mit Benzol am Rückflusskühler erhitzt. Dasselbe färbt sich gelbbraun, löst trotz anhaltenden Kochens einen Theil (α) nicht auf. Beim Abkühlen der heiss filtrirten Benzollösung scheidet sich zunächst eine Substanz ab, die mit (α) identisch ist, während eine Substanz (β), bei weitem der grössere Theil, in Lösung verbleibt und erst nach dem theilweisen Abdunsten in Form von körnigen, harten Krystallen erhalten wird. Durch systematisches Umkrystallisiren der Partie β kann dieselbe von den letzten Spuren der Verbindung α getrennt werden. Selbstverständlich verbindet man damit auch das Entfärben mit Kohle.

So dargestellt bildet die Substanz, die als das

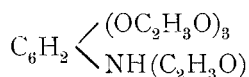
Tetraacetylproduct des Trioxyamidobenzols

zu bezeichnen ist, ein dichtes Pulver, welches aus farblosen, kleinen, glänzenden Krystallkörnern besteht, das in Wasser

schwer, leicht aber in heissem Alkohol und Benzol löslich ist.

Die Verbindung ist vollkommen luftunempfindlich, verträgt höhere Temperatur und besitzt den constanten Schmelzpunkt von 182° C. (uncorr.).

Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit den aus der Formel:



gerechneten vollkommen übereinstimmen.

- I. 0.2481 g Substanz gaben 0.4956 g CO_2 und 0.1050 g H_2O
 II. 0.2295 g Substanz gaben 0.4584 g CO_2 und 0.1000 g H_2O .
 III. 0.2349 g Substanz gaben 9.7 cm^3 N bei 18° C. und 757.5 mm.
 IV. 0.2658 g Substanz gaben 11.2 cm^3 N bei 19° C. und 741 mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	54.48	54.47	—	—	54.37
H	4.70	4.84	—	—	4.85
N	—	—	4.75	4.72	4.53

Zur Controle, ob hier wirklich ein Tetraacetylproduct vorliegt, habe ich eine directe Acetylbestimmung in der Weise ausgeführt, dass ich die Substanz mit Ätzbaryt verseifte, die Essigsäure, die ich mit Hilfe von Phosphorsäure freigemacht habe, abdestillirte und durch Titration bestimmte. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0.7661 g Substanz gaben 0.5819 g Essigsäure.
 II. 0.7000 g Substanz gaben 0.5270 g Essigsäure.

Dem entspricht in 100 Theilen $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ (Acetyl):

I.	II.
54.44	53.95

Diese Werthe sind in genügender Übereinstimmung mit jenen, welche die angegebene Formel verlangt:

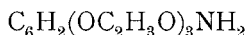
Gerechnet	Gefunden
<u>55·66</u>	<u>54·19</u>

Triacetylproduct des Trioxyamidobenzols.

Der mit α bezeichnete Antheil, der, wie schon bemerkt, in Benzol schwer löslich ist, wird von warmem Wasser ziemlich leicht aufgenommen und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel unter Anwendung von Thierkohle vollkommen rein erhalten werden. Die Verbindung wird auch von Alkohol leicht aufgenommen. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich die Substanz in glanzlosen, farblosen Nadeln ab, die nach dem Trocknen eine lockere, leichte, wollige Masse bilden, welche selbst in feuchtem Zustande vollkommen luftunempfindlich ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 182—184° C. (uncorr.).

Die Ausbeute an dem Triacetylproduct war eine geringe, so dass ich bloss eine Stickstoff- und eine Acetylbestimmung vornehmen konnte. Die Bestimmungen stehen mit den aus der Formel



gerechneten in Einklang.

- I. 0·1992 g Substanz gaben 9·4 cm³ N bei 18·5° und 740 mm.
- II. 0·5771 g Substanz gaben 0·3824 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	<u>Berechnet</u>
N	5·27	—	5·24
C ₂ H ₃ O	—	47·50	48·31

Weder das Tri- noch das Tetraacetylproduct geben mit Eisenchlorid Farbreactionen.

Beide Verbindungen lassen sich durch Einwirkung von Salzsäure in das

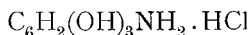
salzsaure Trioxyamidobenzol

verwandeln. Zu diesem Ende wurden je 5 g der Acetylproducte in eine Röhre eingebracht und mit 6 cm^3 einer verdünnten Salzsäure (1 : 1) übergossen. Hierauf wurde die Luft durch Einleiten von Kohlensäure ausgetrieben, dann erst zugeschmolzen.

Nach 1—2 stündigem Erhitzen dieser Röhren auf 100 bis 110° ist die Abspaltung der Essigsäure vollendet. Die Lösung des Reactionsproductes besitzt eine braungelbe Färbung und wird von einigen ausgeschiedenen amorphen Flocken filtrirt, hierauf in Eis gekühlt und mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Schon während des Einleitens fällt aus der Lösung ein aus feinen Kryställchen bestehender Niederschlag aus. Derselbe vermehrt sich beim weiteren Sättigen sehr rasch, so dass nach kurzer Zeit das Ganze breiig erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit ganz concentrirter Salzsäure wurde das Product über Kalk im Vacuum getrocknet. Es besteht aus fast farblosen, kleinen, glanzlosen Kryställchen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ziemlich scharf begrenzt erscheinen. Zumeist besitzt die Verbindung einen schwach gelblichen Farbenton. Die Substanz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen verfärben sich ziemlich rasch an der Luft und geben mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Farbenreaction, mit Ätzkali eine gelbgrüne Färbung. Mit Metallchloriden gibt das Product keine brauchbaren Doppelverbindungen. Platin- und Goldchloridlösung werden durch dieselbe reducirt. Seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen lässt sich das salzsaure Trioxyamidobenzol durch Umkrystallisiren nicht reinigen.

Für die Analyse habe ich die Darstellung des Chlorates aus ganz reinem Acetylproduct vorgenommen, wodurch ein fast farbloses Präparat erhalten wurde. Übrigens geben auch schwach gefärbte Proben brauchbare Werthe.

Die gefundenen Zahlen stehen mit den aus der Formel



gerechneten in völliger Übereinstimmung. Die Analysen wurden mit der im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen. Die zur Verbrennung gebrachten Producte rührten von verschiedenen Darstellungen her.

- I. 0·2320 g Substanz gaben 0·3503 g CO₂ und 0·0883 g H₂O.
 II. 0·3004 g Substanz gaben 0·4475 g CO₂ und 0·1209 g H₂O.
 III. 0·1823 g Substanz gaben 13·1 cm³ N bei 20° und 746 mm.
 IV. 0·2387 g Substanz gaben 0·1915 g Ag Cl.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	<u>Berechnet</u>
C	40·96	40·62	—	—	40·56
H	4·21	4·47	—	—	4·50
N	—	—	8·23	—	7·89
Cl	—	—	—	19·86	20·00

Die Abspaltung des Trioxyamidobenzolchlorhydrats aus den Acetylproducten verläuft in quantitativer Weise. Weniger günstig gelingt die Rückbildung der Acetylproducte aus der reinen Verbindung durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, da hierbei auch wieder nicht krystallisierende Zeretzungsproducte entstehen.

Einen weiteren Theil des salzsauren Trioxyamidobenzols kann man noch aus dem mit »B« bezeichneten Antheile gewinnen. B stellt eine braune dicke Masse dar, die trotz längeren Stehens nichts Krystallinisches abscheidet. Sie besteht der Hauptsache nach aus den vorhin beschriebenen Acetylproducten, die wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins von Acetamid und schmierigen Zeretzungsproducten nicht isolirt werden konnten. Erhitzt man aber diese Masse mit Salzsäure im Rohre in der früher besprochenen Weise, so kann nach dem Erhitzen aus der Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas eine reichliche Menge von salzsaurem Trioxyamidobenzol gewonnen werden. Nur ist dieses Product nicht so hell in der Farbe, kann aber durch neuerliche Verwandlung in die Acetylproducte und Wiederzeretzung derselben gereinigt werden.

Die Constitution des Trioxyamidobenzols, respective den Ort, welcher von der Amidogruppe besetzt ist, konnte ich nicht bestimmen, da die Substanz ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit halber ein Diazoproduct, welches in das zugehörige Trioxybenzol hätte verwandelt werden können, nicht liefert.

Jedoch gelingt es leicht, die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und auf diese Art zum

1, 2, 3, 5-Tetraoxybenzol

zu gelangen.

Der Austritt der Amidogruppe durch hydrolytische Spaltung erfolgt aber erst bei höherer Temperatur. Deshalb wurden je 10 g des von freier Salzsäure sorgfältig befreiten Trioxyamidobenzolchlorhydrates in 150 cm^3 luftfreien Wassers gelöst und im Autoclaven, aus welchem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, auf 150—160° C. während acht Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung, die sich in einem Silberkolben befunden hat, von tief dunkelbrauner Farbe und war von abgeschiedenen humösen, flockigen Zersetzungsproducten getrübt; nach dem Abfiltriren derselben habe ich der Lösung durch Schütteln mit grossen Quantitäten Äther das Tetraoxybenzol entzogen. Der Äther färbt sich braungelb und nimmt auch noch andere Zersetzungsproducte auf. Die ätherischen Auszüge wurden zunächst mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Kohlensäurestrom abdestillirt. Nun hinterblieb ein dünner, dunkel gefärbter Syrup, welcher selbst nach längerem Stehen im Vacuum nichts Krystallinisches ausschied. Offenbar hindern die secundär gebildeten Zersetzungsproducte die Krystallisation. Behufs Reindarstellung des Tetraoxybenzols wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt. Das Fällungsmittel wird so lange eingetragen, bis im Filtrat von der dunkelbraunen Ausscheidung durch Bleizucker eine hellgelbe Fällung entsteht. Nach der Entfernung des Niederschlages wird die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelblei befreit und die Lösung im Vacuum abdestillirt.

Bei hinreichender Concentration scheidet sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge einer krystallinischen Substanz ab. Dieselbe wird, sobald eine Vermehrung nicht mehr eintritt, von den inzwischen wieder braun gewordenen Laugen durch Absaugen getrennt. Das Abgesaugte habe ich, um alle Mutterlaugen zu entfernen, zwischen Leinwand in einer Schraubenschraube trocken gepresst. Das dichte, ziemlich hell gefärbte Rohproduct habe ich in einer nicht unbedeutenden Menge

erhalten. Durch die weitere Reinigung aber geht ein beträchtlicher Theil in Verlust.

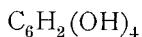
Am zweckmässigsten krystallisirt man die fein zerriebene Masse aus Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt wurde, um und lässt die Lösung allmählig im Vacuum abdunsten.

Bei hinreichender Concentration scheiden sich haarförmige, schwach glänzende Nadeln ab, die zu Krusten vereint oder auch zu eisblumenartigen Gebilden zusammengetreten sind. Die Substanz ist in feuchtem Zustande sehr luftempfindlich und deshalb muss dieselbe nach dem Umkrystallisiren möglichst rasch durch Aufbringen auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit werden.

Die so erhaltene Substanz ist fast farblos, leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther löslich. Benzol, Ligroin und Chloroform nehmen die Verbindung nicht auf. Die wässrige Lösung gibt mit Bleizucker einen hellgelben Niederschlag, der beim Stehen an der Luft bald dunkel wird. Durch Eisenchlorid wird sie vorübergehend zwiebelroth gefärbt. Dabei wird das Chlorid reducirt. Das Tetraoxybenzol gibt eine charakteristische Reaction mit Ätzkali. Wird ein Stäubchen desselben in mässig concentrirte Kalilauge eingebracht, so färbt sich dieselbe schmutzigrün; beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in ein prachtvolles Blauviolett über.

Der Schmelzpunkt der im Wasserstoffstrom oder im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz liegt bei 165° C. (uncorr.).

Die Analysen lieferten Zahlen, welche zur Formel



führten.

I. 0·2022 g Substanz gaben 0·3751 g CO₂ und 0·0718 g H₂O.

II. 0·2313 g Substanz gaben 0·4295 g CO₂ und 0·0811 g H₂O

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	50·59	50·64	50·71
H	3·94	3·90	4·22

Das Tetraoxybenzol ist, wie schon bemerkt, ausserordentlich zersetzlich; wässrige oder alkalische Lösungen verfärben sich bald und hinterlassen nach dem Abdunsten tief dunkel gefärbte, nicht krystallinische Rückstände.

Die Menge der Substanz, die ich erhielt, war leider zu gering, um Derivate desselben darzustellen. Ich kann nur angeben, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das getrocknete reine Tetraoxybenzol ein schwer lösliches Acetylproduct gebildet wird. Dabei wird aber auch ein Theil der Substanz verharzt und deshalb ist die Ausbeute eine geringe. Das Acetylproduct lässt sich nach beendeter Einwirkung und Entfernung des überschüssigen Anhydrids mit Hilfe von kaltem Essigäther, in welchem es kaum löslich ist, von den dunkel gefärbten Nebenproducten trennen.

Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther erhält man dasselbe in Form von weissen, feinen, mikroskopischen Kryställchen, welche den Schmelzpunkt von 238° C. besitzen. Für eine Analyse war die erhaltene Substanzmenge unzureichend.

Über die Constitution des in Rede stehenden Tetraoxybenzols kann wohl kein Zweifel herrschen, zumal die Stellung der einzelnen Gruppen in der Pikrinsäure durch Hepp¹ einwandfrei festgestellt wurde und es nicht anzunehmen ist, dass bei der Hydrolyse des aus der Pikrinsäure in glatter Weise entstehenden Triamidophenols eine Umlagerung desselben eintritt. Von den theoretisch möglichen drei Tetraoxybenzolen ist zur Zeit nur das 1, 2, 4, 5-Phentetrol bekannt, welches nach Nietzki und Schmidt² aus dem Dioxychinon durch Redution mit Zinnchlorür entsteht. Dasselbe schmilzt bei 215—220° C.

Die beiden anderen Phentetrole sind nur in Form ihrer Äther (Dimethylapionol und Iretol) bekannt.

Das Iretol, welches Laire und Tiemann³ als Zersetzungsproduct des Irigenins erhalten und besprochen haben, ist als

¹ A. 215, S. 352.

² Ber. 21, S. 2377.

³ Ber. 26, S. 2027.

der Monomethyläther des 1, 2, 3, 5-Phentetrols zu betrachten und müsste demnach dasselbe durch entsprechende Spaltung das von mir beschriebene 1, 2, 3, 5-Phentetrol liefern.

Versuche, welche ich angestellt habe, um von meiner Substanz zum Iretol zu gelangen, haben vorläufig zu keinem Resultate geführt.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für seine liebenswürdige und unermüdliche Unterstützung in Wort und That an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.
