

Zur Kenntniss der Acetylproducte des Triamidophenols

von

Karl Oettinger.

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

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

Wie ich in der vorhergehenden Mittheilung erwähnte, habe ich das Verhalten des salzsauren Triamidophenols gegen Essigsäureanhydrid untersucht. Da ich hiebei zu Resultaten gelangt bin, welche von jenen, die E. Bamberger¹ erhalten hat, etwas abweichen, so erlaube ich mir in den folgenden Blättern über meine Erfahrungen kurz zu berichten.

Bamberger erhielt bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium auf das trockene salzsaure Triamidophenol ein Triacetylproduct. Ich erhielt hingegen als Hauptproduct ein Hexaacetyltriamidophenol, daneben geringe Mengen eines Tetra- und Triacetylderivates.

Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindungen wurde in folgender Weise bewerkstelligt.

Das salzsaure Triamidophenol wurde vorerst im Vacuum-exsiccator bis zur Gewichtconstanz getrocknet. Hierauf wurden je 50 g desselben mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrids auf 140—150° C. im Ölbad in einer Retorte erhitzt. Dabei tritt anfänglich eine lebhaftere Entwicklung von Chloracetyl ein, welche

¹ Ber. 16, 2400.

sich allmählig mässigt und nach ungefähr acht Stunden ihr Ende erreicht hat. Nunmehr wird der Überschuss des Essigsäureanhydrids im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt ein zähes, dunkelbraun gefärbtes Product, welches nach dem Erkalten zu einer asphaltartigen, glänzenden Masse erstarrt. Dieselbe wird zerkleinert, mit einer geringen Menge Wasser übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen.

Allmählig tritt die Abscheidung eines gelblichweissen, körnigen Pulvers (*a*) ein, während ein Theil mit braungelber Farbe in Lösung geht. Die Ausscheidung (*a*) wurde durch Absaugen gewonnen. Die Lösung, sowie die Waschwässer lieferten nach dem Einengen im Vacuum beim Stehen eine krystallinische Ausscheidung (*b*). Die Mutterlaugen liefern noch kleine Quantitäten desselben und trocknen endlich zu einer schmierigen Masse ein, aus welcher keine charakteristischen Substanzen mehr isolirt werden konnten.

Untersuchung von *a*.

Die Reinigung von *a* wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol bewerkstelligt. Derselbe löst die Verbindung sehr leicht auf und scheidet sie in kleinen, glänzenden Krystallen wieder ab, die prismatischen Habitus besitzen und welche zumeist zu lockeren Drusen vereint sind. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt bei 184° C. (uncorr.). Dabei tritt keine Zersetzung ein.

Das Product ist auch in heissem Wasser und Eisessig leicht löslich, Benzol hingegen nimmt es nur in geringen Quantitäten beim Erhitzen auf. Die Verbindung ist ziemlich unempfindlich, was daraus hervorgeht, dass dieselbe weder in Lösung noch für sich an der Luft eine Veränderung erleidet. Auch verträgt sie höhere Temperatur.

Da die Procentgehalte der verschiedenen aus dem Triamidophenol zu gewärtigenden Verbindungen in ihrem C-, N- und H-Gehalt, wie die folgende Tabelle zeigt, ziemlich nahe aneinanderliegen, so mussten directe Acetylbestimmungen vorgenommen werden, um die Anzahl der eingetretenen Acetylreste sicher zu stellen.

	Procent C	Procent H	Procent N	Procent C ₂ H ₃ O
Monoacetylproduct.	53·04	6·08	23·20	23·75
Diacetylproduct	53·81	5·83	18·83	38·56
Triacetylproduct.	54·34	5·66	15·85	48·69
Tetraacetylproduct.	54·72	5·54	13·68	56·02
Pentaacetylproduct.	55·01	5·44	12·03	61·60
Hexaacetylproduct.	55·24	5·37	10·74	65·99
Heptaacetylproduct	55·43	5·31	9·70	69·51

Zur Analyse habe ich die Substanz bei 100° zur Gewichtsconstanz getrocknet und erhielt dabei Werthe, welche mit Bestimmtheit darauf hinweisen, dass hier ein Hexaacetyltriamidophenol



vorliegt. Dieselben ergaben:

- I. 0·2122 g Substanz gaben 0·4298 g CO₂ und 0·1055 g H₂O.
- II. 0·1954 g Substanz gaben 19·4 cm³ N bei 20·5° C. und 751·3 mm.
- III. 0·2235 g Substanz gaben 0·4547 g CO₂ und 0·1025 g H₂O.
- IV. 0·2413 g Substanz gaben 23 cm³ N bei 16° und 757·5 mm.
- V. 0·8082 g Substanz gaben 0·7316 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	<u>Gerechnet</u>
C	55·24	—	55·48	—	—	55·24
H	5·52	—	5·10	—	—	5·37
N	—	11·19	—	11·07	—	10·74
C ₂ H ₃ O	—	—	—	—	64·87	65·99

Das Hexaacetyltriamidophenol gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaction. Beim längeren Schütteln mit verdünnter Kalilauge löst es sich allmähig auf. Säuert man diese Lösung mit Essigsäure an, so fällt, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit entsprechend concentrirt war, ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der jedoch wie der Schmelzpunkt (263°) zeigt,

nicht mehr die ursprüngliche Substanz ist. Offenbar hat hier eine Abspaltung von Essigsäure stattgefunden. Wird diese Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt, so erhöht sich der Schmelzpunkt derselben auf 279° (uncorr.) Demnach dürfte durch die Zersetzung der ursprünglichen Verbindung das von Bamberger beschriebene Triacetyltriamidophenol entstanden sein, welches nach seinen Angaben den Schmelzpunkt 263° besitzt. Dasselbe ist in Kalilauge sehr leicht löslich und daraus folgert Bamberger, dass die Hydroxylgruppe intact geblieben ist. Da das Hexaacetylproduct sich in Kalilauge nicht gleich, sondern erst nach einiger Zeit löst, so kann man wohl annehmen, dass in diesem Producte auch ein Eintritt von Acetyl in die Hydroxylgruppe stattgefunden hat.

Das vorhin erwähnte Zersetzungsproduct vom Schmelzpunkt 279° ist auch der Hauptbestandtheil der Krystallfraction, die ich mit (*b*) bezeichnet habe.

Untersuchung von *b*.

Dieses ist ein Gemisch von Tetraacetyl- und von Triacetyltriamidophenol. Die Trennung der beiden Körper kann durch systematische, fractionirte Krystallisation aus Wasser vorgenommen werden. Die sich erst ausscheidenden Producte enthalten vorweg das Triacetyltriamidophenol, während in den Laugen das Tetraacetylproduct zurückbleibt und nach dem Abdestilliren aus denselben erhalten wird.

Triacetyltriamidophenol



Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser (eventuell Entfärben mit Thierkohle) ein Aggregat von farblosen kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskop betrachtet als scharf ausgebildete Tafeln erscheinen, welche dem monoklinen System angehören dürften.

Die vollkommen reine, trockene Substanz zeigt den Schmelzpunkt von 279° (uncorr.); bei ungefähr 260° tritt Braunfärbung ein. Minder sorgfältig gereinigte oder nicht vollständig trockene Partien zeigen einen tieferen, um 260° liegenden Schmelzpunkt.

Wasser und Alkohol nehmen die Substanz in der Hitze auf. Die anderen Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Chloroform lösen sie selbst beim Kochen nur in sehr geringen Mengen.

Die Analysen ergaben Werthe, die, wie aus der obestehenden Tabelle ersichtlich, mit den für das Triacetylproduct gerechneten völlig übereinstimmen.

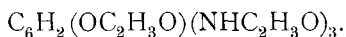
- I. 0·3106 g Substanz gaben 0·6168 g CO₂ und 0·1572 g H₂O.
 II. 0·2440 g Substanz gaben 0·4878 g CO₂ und 0·1311 g H₂O.
 III. 0·2411 g Substanz gaben 33·2 cm³ N bei 17° und 753·5 mm.
 IV. 0·2884 g Substanz gaben 41·1 cm³ N bei 23° und 747 mm.
 V. 0·5132 g Substanz gaben 0·3366 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	<u>Gerechnet</u>
C	54·16	54·52	—	—	—	54·34
H	5·62	5·97	—	—	—	5·66
N	—	—	15·83	15·77	—	15·85
C ₂ H ₃ O . .	—	—	—	—	47·01	48·69

Das Triacetylproduct ist in Kalilauge leicht löslich, fällt mit Essigsäure wieder unverändert aus und dürfte daher und auch mit Rücksicht auf seine sonstigen Löslichkeitsverhältnisse identisch sein mit der Verbindung, welche Bamberger beschrieben hat, zumal dasselbe in wässriger Lösung und auch durch Erhitzen mit verdünnten Säuren allmähig zersetzt wird und Triamidophenol rückbildet. Auch entsteht in der wässrigen Lösung durch Zugabe von Eisenchlorid nach einiger Zeit die Ausscheidung von glänzenden goldgelben Kryställchen, die den Schmelzpunkt von 264° (uncorr.) zeigen. Dieses Verhalten ist für das Bamberger'sche Triacetylproduct charakteristisch.

Tetraacetyltriamidophenol



Bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierhohle ein sandiges weisses Pulver, welches aus farblosen, ziemlich glänzenden, prismenförmigen Kryställchen besteht. Die Verbindung ist in Alkohol und auch in Wasser wesentlich leichter löslich als das vorhin

besprochene Triacetylproduct. Gegen die übrigen Lösungsmittel zeigt es ein ähnliches Verhalten.

Das Tetraacetyltriamidophenol schmilzt nach vorhergehender Braunfärbung unter Zersetzung bei 255° (uncorr.).

Die Analysen und die Acetylbestimmung führte zu Werthen, welche mit den theoretischen, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, vollkommen übereinstimmen.

I. 0.2911 g Substanz gaben 0.5841 g CO_2 und 0.1489 g H_2O .

II. 0.2389 g Substanz gaben 29 cm^3 N bei 18° und 765.5 mm.

III. 0.2122 g Substanz gaben 25.5 cm^3 N bei 14° und 756 mm.

IV. 1.0517 g Substanz gaben 0.82287 g Essigsäure.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	<u>Gerechnet</u>
C	54.72	—	—	—	54.72
H	5.68	—	—	—	5.54
N	—	14.08	14.02	—	13.68
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	—	—	—	56.07	56.02

Auch das Tetraacetylproduct löst sich in verdünnter Kalilauge auf; mit Essigsäure angesäuert fällt eine krystallinische Masse, die sich jedoch als Triacetyltriamidophenol (279°) erwies. Demnach findet auch hier wie beim früher besprochenen Hexaacetylderivat Abspaltung von Essigsäure statt.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das salzsaure Triamidophenol wird offenbar nur das Hexaacetyltriamidophenol gebildet, welches durch die Wasserwirkung partielle Zersetzung erfährt und so Tri-, Tetra- und möglicherweise auch andere Acetylproducte liefert. Dass eine derartige Zersetzung wirklich vor sich geht, beweist der Umstand, dass ich aus den Mutterlaugen von *a*, die doch gewiss nicht frei von Hexaacetylproduct waren, nach dem Abdampfen niemals diese Verbindung mehr erhalten konnte.