

Über den Stellungsnachweis im Monomethyl- äther des Dimethylphloroglucins

von

Carl Bosse.

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

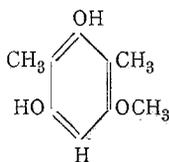
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Mit Rücksicht auf einige bei der Ätherification der Homologen des Phloroglucins beobachtete Thatsachen war die Bestimmung der Stellung der Methylgruppen in den Äthern des Mono- und Dimethylphloroglucins von ganz besonderem theoretischen Interesse. Den Monomethyläther des Methylphloroglucins betreffend, hat bereits Konya¹ Wahrscheinlichkeitsbeweise für seine Constitution als 2-Methyl-5-Methoxy-1,3-Phendiol erbracht. Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, die Stellung der Methoxylgruppe in dem von Weidel und Wenzel² hergestellten Dimethylphloroglucinmonomethyläther festzustellen. Zu diesem Behufe wurde der erwähnte Äther mit Amylnitrit in das Isonitrosoderivat übergeführt und dieses durch Reduction mit Zinnchlorür in einen Amidokörper umgewandelt, der bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Chinon gab. Dieses so erhaltene Chinon konnte als Grundlage für die Bestimmung der Constitution des Ausgangsproductes verwendet werden. Da nämlich in Folge des symmetrischen Baues des Dimethylphloroglucins die Methoxylgruppe entweder in asymmetrischer (I.) oder in vicinaler (II.) Stellung zu den beiden Methylgruppen sich befinden könnte,

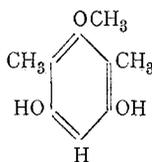
¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 236.

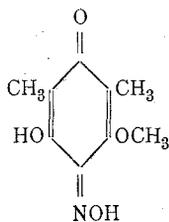
wäre der Ort des Eintrittes der Isonitrosogruppe im ersten Falle in *p*-Stellung zu einem Hydroxyl (III.), im zweiten zum Methoxyl (IV.):



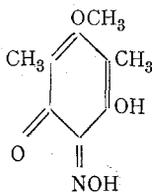
I.



II.



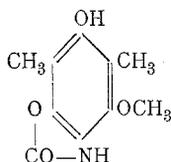
III.



IV.

Durch die ohne Entmethoxylierung erfolgte Bildung eines Chinons (3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon) wurde die Annahme, das Methoxyl befände sich zwischen den beiden Methylgruppen, folglich in *p*-Stellung zum Kernwasserstoffe, hinfällig, es muss also in *o*-Stellung zu einem Methyl, in *p*- zum anderen sich befinden und der Äther ist, der Formel I entsprechend, als 2, 6-Dimethyl-3-Methoxy-1, 5-Dioxybenzol zu betrachten. Der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins ist also der erste unter den Äthern der Phloroglucin-Homologen, dessen Constitution nun einwandfrei festgestellt erscheint, da die Beweisführung von Konya trotz ihrer Wahrscheinlichkeit an Stringenz doch manches zu wünschen übrig lässt.

Weiterhin wurde zur näheren Charakterisierung des erwähnten Amidoproduces (3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylochlorhydrat) dieses in ein Tetraacetylderivat und, da es nicht nur ein *p*-, sondern auch ein *o*-Amidophenol ist, durch Erhitzen mit Harnstoff in das für ein *o*-Amidophenol charakteristische Carbonylderivat (V) übergeführt:



V.

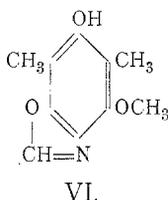
Ferner wurde das Chinon durch Zinnchlorür zum zugehörigen Hydrochinon (1, 4, 5-Trioxy-3-Methoxyxylo) reduciert, welches auch in ein Triacetylderivat übergeführt werden konnte.

Zur Beantwortung der weiteren Frage, ob das bei der Nitrosierung des Äthers entstehende Product ein Nitroso- oder ein Isonitrosoderivat ist, wurde dasselbe in das Natrium-, respective Silbersalz umgewandelt und diese, ersteres in alkoholischer Lösung, letzteres trocken, mit Jodmethyl in der Wärme behandelt. Der in beiden Fällen entstehende Methyläther gab nun, mit Zinnchlorür reduciert, das bereits aus dem Nitrosokörper dargestellte 3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Die so erhaltene Verbindung wurde, da sie keinen Schmelzpunkt besaß, behufs besserer Identificierung durch Oxydation mit Eisenchlorid in das bereits erwähnte 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon übergeführt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die bei der Methylierung eingeführte Methylgruppe bei der Reduction eliminiert wurde, und es folgt daher consequenterweise, dass dieselbe durch Vermittelung des O an N gebunden war. Der bei der Nitrosierung erhaltene Körper ist also ein Oxim oder zeigt zumindest bei der Esterificierung die Reactionen eines solchen.

Interessant ist noch die beobachtete Bildung eines Methenylderivates, das bei der Behandlung des Natrium-, nicht aber des Silbersalzes mit Jodmethyl in kleinen Mengen neben dem Oximäther entstand. Eine analoge Äthenylverbindung wurde bereits früher beschrieben und es sei bezüglich der Bildung derselben auf die Literatur¹ verwiesen. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung kann man für diese Verbindung die Configuration (VI.) in Anspruch nehmen:

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 347.



Ich schreite nunmehr zur Beschreibung der bereits in ihren Resultaten skizzierten Versuche.

3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der Monomethyläther des Dimethylphloroglucins verwendet, der genau nach den Angaben von Weidel und Wenzel¹ hergestellt worden war und nach mehrmaliger Vacuumdestillation den Schmelzpunkt 99° (uncorr.) und bei 20 *mm* Druck den Siedepunkt 192° (uncorr.) zeigte. Die Nitrosierung dieses Äthers wurde auf verschiedene Weise versucht, doch ergab nur eine Methode brauchbare Resultate.

1 g Dimethylphloroglucinmonomethyläther wurde in 3 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst, unter Eiskühlung mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von 0·33 g Ätzkali und hierauf mit 0·7 g Amylnitrit versetzt. Beim Zusatze des Amylnitrits trat sofort intensive Rothfärbung und Erwärmung ein, weshalb dasselbe nur tropfenweise hinzugefügt wurde. Nach einigen Minuten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei, da der vorhandene Alkohol nicht ausreichte, um das gebildete Kalisalz des Oxims zu lösen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, das rothgefärbte Kalisalz in Wasser gelöst und mit kalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Oxim in feinen, orange gefärbten Krystallen ausschied. Abgesaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wurde es in röthlichen, verfilzten Nadelbüscheln erhalten. Zuweilen schied es sich auch in röthlichgelben, glänzenden Schüppchen ab. Erfolgte die Zersetzung des Kalisalzes mit Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, so

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 236 ff.

wurde das Oxim nicht gelb, sondern roth¹ in körnigen Massen erhalten, die auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser wieder rothe, körnige Aggregate ergaben. Über ähnliche Erscheinungen hat schon früher Henrich¹ berichtet. Dieses Verfahren ergab circa 60procentige Ausbeuten. Durch die folgende Modification, die noch den Vortheil der Zeitersparnis bot, ließ sich die Ausbeute auf 90% steigern. Nach dem Nitrosieren und mehrstündigem Stehen wurde das Kalisalz abgesaugt, mit Äther gewaschen, die Mutterlauge mit Äther gefällt, das aus den Laugen gewonnene Salz mit dem zuerst abgesaugten vereint, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, wobei das Oxim bereits ziemlich rein erhalten wurde (Schmelzpunkt 163° uncorr.). Die Verbesserung der Ausbeute erklärt sich daraus, dass hier der Alkohol, der bei dem ursprünglichen Verfahren auch nach dem Abdunsten im Vacuum immer noch in kleinen Mengen vorhanden war und das Oxim theilweise in Lösung hielt, durch den Äther, in dem das Kalisalz fast ganz unlöslich ist, gewegewaschen wurde. Das Oxim ist in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich, löst sich dagegen in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem nur schwer.

Es schmilzt constant bei 166·5° (uncorr.) unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe und kann auf dem Platinblech erhitzt werden, ohne zu verpuffen. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OH)(O)(NOH)$ berechneten in Übereinstimmung stehen:

- I. 0·2190 g Substanz gaben 0·4380 g Kohlensäure und 0·1115 g Wasser.
- II. 0·2860 g Substanz gaben 17·4 cm³ Stickstoff bei 14° C. und 754·4 mm Druck.
- III. 0·2400 g Substanz gaben 0·2840 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
	I	II	III	
C	54·55	—	—	54·82
H	5·64	—	—	5·58
N	—	7·24	—	7·11
OCH ₃	—	—	15·62	15·73

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 143 ff.

Beim Behandeln des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung wurde das Chinonoxim ebenfalls erhalten, jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute. Bei der Einwirkung von in concentrirter Salpetersäure gelöster salpetriger Säure bildete sich das Oxim nicht, sondern es entstand eine infolge Materialmangels nicht untersuchte Verbindung.

3-Methoxy-1, 5-Dioxy-4-Amido-Xylolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Oxims wurden 5 g desselben, in 50 cm^3 Alkohol gelöst, mit circa der $1\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt. Beim Hinzufügen der ersten Antheile Zinnchlorürlösung färbte sich die röthliche Flüssigkeit unter Selbsterwärmung dunkler, dann wurde die Färbung immer lichter, bis lichtgelb. Die so erhaltene Lösung von Zindoppelsalz wurde zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum abgedampft, der Trockenrückstand in viel Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt. Die klare Lösung wurde im Kohlensäureströme abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und nach Zugabe von Salzsäure im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk krystallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen weißen, seidenglänzenden Krystallnadeln wurden abgesaugt, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet und zur Analyse verwendet, während die Laugen zur Weiterverarbeitung noch eindunsten gelassen wurden. Die Ausbeute betrug circa 75% der Theorie.

Die Analysen gaben Zahlen, die mit den für $C_6(CH_3)_2 \cdot (OCH_3)(OH)_2NH_2HCl$ berechneten in Einklang stehen:

- I. 0·2155 g Substanz gaben 0·3875 g Kohlensäure und 0·1240 g Wasser.
- II. 0·2080 g Substanz gaben 0·1350 g Chlorsilber.
- III. 0·2170 g Substanz gaben 0·2280 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{14}O_3NCl$
	I	II	III	
C	49·04	—	—	49·20
H	6·40	—	—	6·38
Cl	—	16·07	—	16·17
OCH_3	—	—	13·87	14·12

Zur näheren Charakterisierung des Amidoproduces wurde sein Tetraacetylderivat durch Kochen des Chlorhydrates mit ungefähr der fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt. Als sich im Verlaufe einer Viertelstunde noch nicht alles gelöst hatte, wurde sehr wenig entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und noch eine halbe Stunde weiter gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, in dem sich mit der Zeit eine feste Krystallmasse ausschied. Die gelbweiß gefärbten Brocken gaben, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße, mattglänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 137° (uncorr.). Die Ausbeute betrug etwa 60%. Eine nach der von Wenzel¹ angegebenen Methode ausgeführte Acetylbestimmung gab ein Resultat, das auf ein Tetraacetylderivat von der Formel $C_6(CH_3)_2(OCH_3)(OCH_3CO)_2N(CH_3CO)_2$ stimmte:

0·2555 g Substanz gaben Essigsäure, welche $29\cdot05\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1250 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{21}O_7N$
$CH_3CO \dots$	48·89	49·00

Durch Oxydation wurde aus dem Amidokörper das

3-Methoxy-5-Oxy-p-Xylochinon

gewonnen. Zu diesem Zwecke wurden 3 g Amidochlorhydrat in möglichst wenig Wasser in der Wärme gelöst und zu der auf 80° erwärmten Lösung 45 cm^3 einer Lösung von 10 g frisch sublimiertem Eisenchlorid in 100 cm^3 Wasser zufließen gelassen. An der Eintrittsstelle der Tropfen trat eine dunkelviolette Färbung auf, die sich dann der ganzen Flüssigkeit mittheilte; darauf erfolgte plötzlich eine starke Abscheidung röthlicher Krystallnadeln, die sich ständig vermehrten, bis die Flüssigkeit sich schließlich aufhellte und ein einfallender Tropfen Eisenchloridlösung keine Farbreaction mehr verursachte, worauf der Zusatz

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

von Eisenchlorid eingestellt wurde. Die Menge des verbrauchten Eisenchlorids ist der theoretisch erforderlichen fast gleich. Einige Zeit nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Oxydationsproduct in Alkohol gelöst und mit Wasser daraus gefällt. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther leicht lösliche, orangefarbene, faserige Nadeln vom Schmelzpunkte $116\cdot5$ (constant, uncorr.), die mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue, mit Kalilauge eine intensiv violette Farbenreaction geben und im luftverdünnten Raume etwas flüchtig sind, wie beim Trocknen im Vacuum an der Färbung der vorgelegten Schwefelsäure zu erkennen war. Ausbeute circa 80%.

- I. $0\cdot2080\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot4515\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1020\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot1970\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot2510\text{ g}$ Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$
	I.	II.	
C	59·20	—	59·34
H	5·45	—	5·49
OCH_3	—	16·82	17·03

Bei der Reduction lieferte das Chinon das

3-Methoxy-2, 6-Dimethyl-Phentriol.

Das Chinon wurde, in wenig Wasser vertheilt, mit der $1\frac{1}{2}$ fachen berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung versetzt und erwärmt, wobei Lösung zu einer gelblichen Flüssigkeit eintrat. Diese wurde im Vacuum abdestillirt, um die Salzsäure zu entfernen, der in Wasser gelöste Rückstand durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat neuerdings im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure eingeengt. Die concentrirte Lösung wird im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und zum Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Tagen war eine reichliche Abscheidung gut ausgebildeter, farbloser Krystalltafeln erfolgt, welche abgesaugt, zwischen Filtrierpapier

abgepresst und aus heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Der constante Schmelzpunkt lag bei 125° (uncorr.), die Ausbeute betrug 50%.

- I. 0·1845 g Substanz gaben 0·3965 g Kohlensäure und 0·1095 g Wasser.
 II. 0·1750 g Substanz gaben 0·2210 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	58·61	—	58·69
H	6·59	—	6·52
OCH ₃	—	16·67	16·85

Über eine Messung der Krystalle, die Herr Hofrath v. Lang vorzunehmen die Güte hatte, theilte derselbe Folgendes mit:

»Die Substanz krystallisiert im monoklinen Systeme mit dem Axenverhältnisse:

$$a : b : c = 0\cdot6123 : 1 : 0\cdot6230$$

$$ac = 125^{\circ} 22'.$$

Es wurden die Formen 010, 001, 110, 011, 021 und $\bar{1}11$ beobachtet. Durch das Vorherrschen der Flächen 010 sind die Krystalle plattenförmig, wobei sie in der Richtung der *Z*-Axe verlängert sind.

Zur besseren Charakterisierung wurde dieses Phentriol durch etwa einstündiges Kochen mit ungefähr der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid in das Triacetylproduct übergeführt.

Das nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vacuum zurückbleibende ölige Product erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Es wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser zur möglichsten Entfernung des noch vorhandenen Essigsäureanhydrids gewaschen. Beim Abdunsten der Lösung hinterblieben gut ausgebildete Krystalle von gelblicher Farbe, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein weiß erhalten wurden. Die Krystalle zeigten den constanten Schmelzpunkt 76° (uncorr.). Das Acetylproduct war in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin löslich.

- I. 0·2645 *g* Substanz gaben Essigsäure, die 25·2 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1084 *g* Acetyl.
 II. 0·1835 *g* Substanz gaben 0·1380 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{18}O_7$
	I.	II.	
CH ₃ CO . . .	40·97	—	41·61
OCH ₃	—	9·92	10·00

Da das oben beschriebene 3-Methoxy-1,5-Dioxy-4-Amidoxylyl nicht nur ein *p*-, sondern auch gleichzeitig ein *o*-Amidophenol ist, konnte es durch Behandeln mit Harnstoff in das

1-Oxy-3-Methoxy-Carbonyl-4-Amido-Xylenol

übergeführt werden. 2 *g* des Amidochlorhydrates wurden, mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge (circa 0·5 *g*) Harnstoff gemischt, im Glycerinbade erwärmt. Zwischen 70 und 80° begann die Masse mit röthlicher Färbung zu schmelzen, bei steigender Temperatur wurde sie unter Ammoniakentwicklung und Braunfärbung vollständig flüssig, um dann wieder zu erstarren. Da bei 180° keine Ammoniakentwicklung mehr zu constatieren war, wurde die Masse erkalten gelassen, zerkleinert, in mit Essigsäure versetztem Wasser aufgeköcht, abgesaugt und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung wurde die Substanz mit Wasser gefällt, wobei sie sich in licht-fleischrothen Schuppen abschied, die den constanten Schmelzpunkt 253° bis 254° (uncorr.) zeigten. Die Ausbeute betrug etwa 70%.

- I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4240 *g* Kohlensäure und 0·0965 *g* Wasser.
 II. 0·3515 *g* Substanz gaben 19·75 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 12° C. und 751·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4N$
	I.	II.	
C	57·25	—	57·41
H	5·31	—	5·26
N	—	6·66	6·70

Das Carbonylderivat wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und in der Wärme mit einer wässrigen Eisenchloridlösung versetzt. Dabei trat Abscheidung kohligter Massen ein und es konnte bereits nach Verbrauch von circa 0·6 g Eisenchlorid für 0·75 g Substanz (es wurde also nur die Hälfte der ursprünglich berechneten Menge verbraucht) in einer Probe die Rhodaneisenreaction beobachtet werden. Das entstandene Product, aus der filtrierten Lösung mit Wasser ausgefällt, ist nach Färbung, Reactionen und Schmelzpunkt mit dem oben beschriebenen 3-Methoxy-5-Oxy-*p*-Xylochinon identisch.

Ätherificierung des Oxims.

Zur Darstellung des Oximäthers wurde sowohl das Natrium-, wie das Silbersalz des Oxims mit Jodmethyl behandelt, wobei die Reaction anscheinend nicht in beiden Fällen denselben Verlauf nahm, da aus dem Natriumsalz neben dem Oximäther eine Methenylverbindung entstand, die bei der Esterification des Silbersalzes nicht beobachtet werden konnte.

Im Zusammenhange damit lieferte das Silbersalz den Äther in viel besserer Ausbeute und auf mühelosere Art.

Das Natriumsalz wurde hergestellt, indem 6 cm^3 , also etwas weniger als die berechnete Menge, eines aus 6 g Natrium und 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol bereiteten Natriumalkoholates zu 3 g in Alkohol gelöstem Oxim hinzugefügt wurden, worauf der Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen wurde. Dabei blieben prachtvoll rubinrothe, sammtartig verwachsene Drusen feiner Nadeln zurück, die zur Reinigung in wenig Alkohol gelöst und mit Äther daraus gefällt wurden.

Das so erhaltene Salz ist in Alkohol und Wasser leicht, in Äther fast gar nicht löslich. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Beim Erhitzen färbte sich das Natriumsalz dunkel, ohne zu schmelzen; auf dem Platinbleche erhitzt, verbrannte es augenblicklich mit gelber Flamme. In reinem Zustande war es gelbroth gefärbt. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0·2985 g Substanz gaben 0·0965 g Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NNa$
Na	10·45	10·50

Aus dem Natrium- wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Natriumsalz mit einem geringen Überschusse wässriger Silbernitratlösung versetzt wurde, wobei ein rothbrauner, nadelförmig krystallisierter Niederschlag ausfiel, der sich sehr schlecht absaugen ließ. Mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab das Silbersalz, das beim Erhitzen nicht verpuffte und keine Lichtempfindlichkeit aufwies, bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2890 g Substanz gaben 0·1025 g Silber.

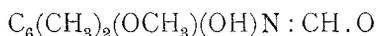
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4NAg$
Ag	35·47	35·52

Bei der Ätherificierung des Natrium-, respective des Silbersalzes wurde auf folgende Art vorgegangen:

1. Das Natriumsalz wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem Fünffachen der theoretisch erforderlichen Menge Jodmethyl circa zwei Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt und dann der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Die Reactionsmasse wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, mit ein paar Tropfen schwefeliger Säure zur Entfernung des Jods geschüttelt, gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in Alkohol gelöst. Beim Abdunsten des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure blieb das Product in dunkelrothen, mit amorphen Verunreinigungen sehr stark durchsetzten Krystalldrusen zurück. In Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Wasser und Benzol sehr wenig löslich, wurde die Substanz aus circa 20procentigem Alkohol nach Aufkochen mit Thierkohle krystallisieren gelassen. Beim Erkalten schieden sich lichtgelbe, verfilzte Nadeln ab, neben denen aber, da das

Rohproduct schon bei circa 80° schmolz, auch immer ein Theil ölig ausfiel. Um dies zu verhindern, wurde die Substanz in einem Überschusse von 20procentigem Alkohol gelöst und die erkaltete klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure abgedunstet, wobei sich die Verbindung vollkommen krystallisiert ausschied. Beim weiteren Reinigen der so erhaltenen, bei circa 125° schmelzenden Substanz durch Auflösen in warmem Methylalkohol, gelang es, zwei Körper zu isolieren. Die nach dem ersten Umkrystallisieren abgesaugte lichtgelbe Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Waschen mit Methylalkohol zuerst citronengelb, dann weiß und zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wobei kleine Täfelchen erhalten wurden, den Schmelzpunkt $189\cdot5^{\circ}$ (uncorr.), der sich als constant erwies. Dieser Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Methenylderivat, der Formel



entsprechend, mit der das Ergebnis einer Methoxylbestimmung in Einklang steht. Eine Verbrennung konnte leider nicht ausgeführt werden, da das Product nur in sehr geringen Mengen rein zu erhalten war.

0·1625 g Substanz gaben 0·1970 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$
OCH_3	16·00	16·06

Aus den beim Absaugen dieses Methenylderivates erhaltenen Laugen, die den Rest des bei 125° schmelzenden Gemisches enthielten, schieden sich beim langsamen Abdunsten an der Luft lange, harte, rubinrothe, mit einander verwachsene Nadeln ab, die, aus Methylalkohol umkrystallisirt, schwach gelbe Farbe und den Schmelzpunkt 140° (constant, uncorr.) zeigten. Diese Verbindung kann als der Oximäther bezeichnet werden und ich werde auf dieselbe später noch zurückkommen. Aus den nunmehr zurückgebliebenen Laugen konnte keiner der beiden Körper mehr isoliert werden, da sie gemeinschaftlich

auskrystallisierten und auch durch Waschen mit Methylalkohol sich nicht trennen ließen. Nur mechanisch konnten aus der vollständig eingetrockneten Lösung einzelne größere, plattenförmige, dunkelrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 188° (uncorr.) von der übrigen, aus hellgelben, verfilzten Nadeln bestehenden Masse (dem Gemische beider Körper) getrennt werden.

2. Behufs Alkylierung des Silbersalzes wurde dieses in trockenem Zustande mit ungefähr der zehnfachen Menge Jodmethyl übergossen, wobei unter lebhafter Erwärmung die Reaction eintrat; sobald sich diese gemäßigt hatte, wurde noch etwa eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt, dann das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Äther aufgenommen, vom Jodsilber abfiltriert, mit schwefeliger Säure gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei zeigten sich keinerlei Complicationen und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren wurde der Oximäther in strohgelben, feinen Nadeln vom constanten Schmelzpunkte 140° (uncorr.) rein erhalten.

Zur Controle der Identität dieses Äthers und des aus dem Natriumsalz erhaltenen wurde ein Gemisch beider hergestellt, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem der beiden Componenten bei 140° lag. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0·1815 g Substanz gaben 0·3770 g Kohlensäure und 0·1015 g Wasser.

II. 0·1925 g Substanz gaben 0·4370 g Jodsilber nach Zeisel.

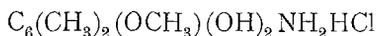
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{13}O_4N$
	I.	II.	
C	56·65	—	56·87
H	6·21	—	6·16
OCH ₃	—	29·29	29·38

Behufs genauer Bestimmung der Constitution dieses Äthers und namentlich der Stellung der zweiten, neu eingeführten Alkylgruppe wurde die

Reduction des Oximäthers

unternommen. Der Oximäther wurde, in wenig Alkohol gelöst, mit ungefähr dem $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer Lösung unter Erwärmen versetzt, wobei sich die rothe Lösung aufhellte und schließlich gelb blieb. Die Lösung wurde hierauf im Vacuum eingedampft, die Masse in Wasser gelöst, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat im Vacuum im Kohlensäurestrome abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung, im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk abgedunstet, schied weiße, seidenglänzende Nadeln ab, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat, das auf die Formel



stimmt:

0·1820g Substanz gaben 0·1920g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$
OCH_3	13·93	14·12

Dieses Chlorhydrat, welches schon nach dem Aussehen und namentlich auf Grund der Methoxylbestimmung als identisch mit dem aus dem Oxime direct gewonnenen betrachtet werden konnte, wurde zur weiteren Identificierung auf die dort beschriebene Weise mit Eisenchlorid oxydiert. Hiebei bildete sich ein Körper, der die gleiche Krystallform und Farbe wie das oben beschriebene Oxymethoxyxylochinon und den gleichen constanten Schmelzpunkt $116\cdot5^\circ$ (uncorr.) zeigte. Auch nach dem Verreiben mit dem früher erhaltenen Chinon änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Hiedurch ist für das durch Methylierung des Natrium-, respective Silbersalzes erhaltene Product die Constitution als Oximäther festgestellt und folglich für das durch Nitrosierung des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers erhaltene die als Oxim wahrscheinlich gemacht.

Zum Schlusse sei noch über zwei Versuche berichtet, welche den Zweck hatten, das Oxim nach der von Henrich l. c. angegebenen Methode mittels Alkohol und Salzsäure weiter zu esterificieren. Sie lieferten zwar verschiedene, doch beide-male negative Resultate. Weitere Versuche anzustellen, erlaubte der Mangel an Material nicht. Beim ersten Versuche wurde, wahrscheinlich durch einen Überschuss an Salzsäure, statt eines zweifach methoxylierten ein vollständig methoxylfreies Product erhalten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, dunkelrothe Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 158° (uncorr.) (unter Auftreten brauner Dämpfe) bildete, also aller Wahrscheinlichkeit nach das von Brummayr¹ dargestellte 3, 5-Dioxy-*p*-Xylochinon-4-Oxim war, das ebenfalls bei 158° (uncorr.) unter Zer-setzung schmilzt. Auch die violette Färbung mit concentrirter Salzsäure, die von Brummayr als Charakteristikon seines Oxims angegeben wurde, konnte bei diesem Körper beobachtet werden.

Bei einem genau nach der Vorschrift von Henrich aus-geführten Ätherificationsversuche wurde das Chinonoxim un-verändert wiedergewonnen, wie aus der Methoxylbestimmung hervorgeht.

0·2400 *g* Substanz gaben 0·2840 *g* Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
OCH ₃	15·62	15·73

Es sei hier noch Herrn Hofrath v. Lang für die Freund-lichkeit gedankt, mit der er die oben citierte Krystallmessung ausführte. Außerdem sei es mir gestattet, Herrn Dr. J. Pollak für seine liebenswürdige Unterstützung bei meinen Versuchen meinen besten Dank auszudrücken.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 1.