

Zur Kenntniss der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther

von

H. Weidel (†) und J. Pollak.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1899.)

Vor einiger Zeit¹ haben wir die Constitution der beiden Nitrosoderivate des Phloroglucindiäthyläthers, die Moldauer² dargestellt hat, aufgeklärt. Wir konnten nachweisen, dass beide Körper Isonitrosogruppen enthalten, also Chinonoxime sind, ebenso war es möglich, die Stellung der Substituenten in den beiden Isomeren zu fixiren. Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen stellten wir eine Reihe von Verbindungen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die verschiedenen Äther des Phloroglucins dar. Diese Körper sollten in erster Reihe als Ausgangspunkt für weitere Versuche zum Theil synthetischer Natur dienen. Obzwar unsere diesbezüglichen Bemühungen bisher noch nicht das gewünschte Resultat gehabt haben, wollen wir doch die einstweiligen Ergebnisse unserer Arbeit bereits veröffentlichen, da die Vollendung derselben noch längere Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

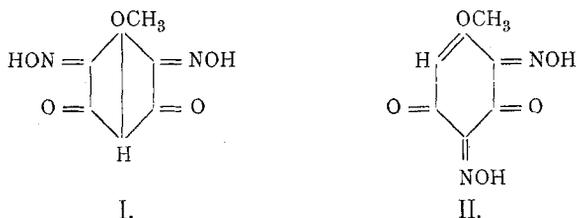
Der Nitrosirung wurden unterworfen der Phloroglucinmonomethyläther, sowie auch der Phloroglucindimethyläther. Dieser letztere wurde nach der vor Kurzem beschriebenen Methode³ dargestellt; der Monomethyläther hingegen, der bisher

¹ M. 18, 347.

² M. 17, 462.

³ Pollak, M. 18, 736.

unbekannt war, konnte durch zweckentsprechende Abänderung des Verfahrens gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Monomethyläther bildet sich, wie dies der Theorie nach auch zu erwarten war, ein zweifach nitrosirter Körper. Das Verhalten dieser Verbindung ist analog demjenigen des Dinitrosoresorcins,¹ in welchem das Vorhandensein zweier Isonitrosogruppen nachgewiesen ist.² Dieselbe muss also ebenfalls zwei Isonitrosoesteren enthalten, was auch mit den Resultaten, die bei der Untersuchung der beiden Diäthoxychinonoxime erhalten wurden, in voller Übereinstimmung steht. Was die Stellung der beiden in den Phloroglucinmonomethyläther eingetretenen Isonitrosogruppen betrifft, so wären a priori zwei Möglichkeiten vorhanden:



Von diesen beiden Strukturformeln erscheint jedoch die Formel I bei näherer Betrachtung ausgeschlossen. Sie steht nämlich im Widerspruche mit der Beobachtung von Kostanecki,³ welcher fand, dass in einem zweiwerthigen meta-ständigen Phenol bei Eintritt von zwei Isonitrosogruppen zwar eine die Parastellung zu dem einen Hydroxylrest besetzt, die andere jedoch nicht in die Parastellung zu der zweiten Hydroxylgruppe, sondern in die Orthostellung zu derselben, d. h. zwischen die beiden Hydroxylreste eintritt. Kostanecki konnte dies beweisen, indem er aus dem β -Orcin, in welchem zwei Parastellungen, nicht aber die Stelle zwischen den beiden Hydroxylgruppen frei ist, nur ein Monoisonitrosoderivat, aus dem Cresorcin hingegen, das nur eine Parastellung, zugleich aber auch die Stelle zwischen den beiden Hydroxylresten frei hat,

¹ Fitz, B. 8, 631.

² Goldschmidt und Strauss, B. 20, 1608.

³ B. 20, 3133.

ein Diisonitrosoderivat erhielt. Da alle bisher beschriebenen Fälle mit der Beobachtung von Kostanecki übereinstimmen, so erscheint es wohl zulässig, auf Grund derselben die Formel II für das Diisonitrosoderivat des Phloroglucinmonomethyläthers anzunehmen, umso mehr, da dies auch vom Standpunkte der Benzoltheorie betrachtet, die weitaus wahrscheinlichste Annahme ist. Sobald man nämlich für das Benzol eine der derzeit möglichen Formeln in Betracht zieht, ist die Constitution eines Benzolderivates, in welchem die vier mit je zwei Valenzen an die Substituenten gebundenen Kohlenstoffatome sich in benachbarter Stellung befinden, leicht erklärlich, da sich in demselben die Valenzen der restlichen zwei Kohlenstoffatome, die in Orthostellung zu einander stehen, sättigen können. Sobald jedoch die vier durch doppelte Bindung mit den Substituenten verknüpften Kohlenstoffatome in symmetrischer Stellung stehen, wie dies in Formel I der Fall wäre, so muss zwischen den beiden anderen Kohlenstoffatomen eine Parabindung eintreten, was mit allen bisherigen Beobachtungen in Widerspruch zu stehen scheint.

Während die Hypothese über die Bildung der Diisonitrosverbindungen bisher stets bestätigt werden konnte, ist eine andere Annahme, die betreffs der Constitution der Mononitrosoderivate der Phenole gemacht wurde und die bis vor Kurzem allgemein gültig schien, heute mit den Thatfachen nicht mehr in völliger Übereinstimmung. Man beobachtete nämlich bis vor kurzer Zeit, dass in einem einwerthigen Phenol, in dem die Parastellung frei ist, die Isonitrosogruppe stets dieselbe besetzt, und nur aus Phenolen, in denen die Parastellung zum Hydroxylreste bereits substituiert ist (z. B. β -Naphtol), schien sich ein Orthochinonoxim zu bilden. In der letzten Zeit wurden aber mehrere Fälle bekannt, wo trotz freier Parastellung doch nicht ausschliesslich ein Para-, sondern neben demselben auch ein Orthochinonoxim entsteht. So fanden wir¹ dies beim Diäthyläther des Phloroglucins, aus welchem sich das Orthoderivat in überwiegender Menge bildet, ebenso konnte Kietai² beim Resorcinmonoäthyläther neben einem Parachinonoxim zwei

¹ M. 18, 347.

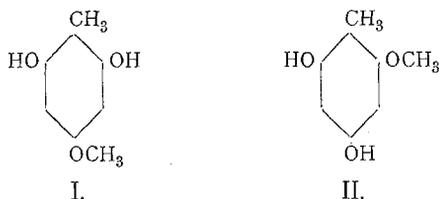
² M. 19, 536.

Orthochinonoxime isoliren und bildete sich gerade die Paraverbindung in geringster Menge.

Aus den vorher erwähnten zweiwerthigen Phenolen konnten durch andere Nitrosirungsverfahren an Stelle der Diisonitrosoderivate auch Verbindungen mit nur einer Isonitrosogruppe dargestellt werden, die dann weiterhin befähigt sind, noch einen Isonitrosoest aufzunehmen. Welche Gesetzmässigkeit bei der Entstehung dieser unvollständig nitrosirten Körper obwaltet, lässt sich auf Grund der bisher in der Literatur vorhandenen Angaben kaum entscheiden.

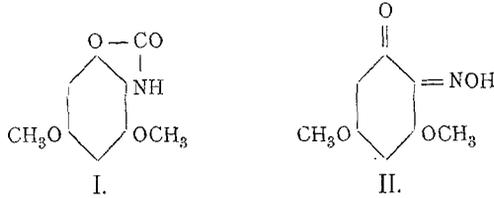
Beim Monomethyläther des Phloroglucins war es leider bisher nicht möglich, die auf Grund der Theorie abgeleitete Formel II auch experimentell zu beweisen. Es scheiterte dies an der Schwierigkeit, grössere Mengen des Äthers nach der im Folgenden beschriebenen Methode darzustellen.

Vorläufig hat die beim Dinitrosoresorcin beobachtete Gesetzmässigkeit auch bei der Aufklärung der Constitution des Monomethyläthers des Methylphloroglucins, dessen Nitrosirung Herr Konya im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat und über die derselbe demnächst berichten wird, gute Dienste geleistet. In diesem Äther ist nämlich die Stellung der Methoxylgruppe nicht bewiesen, er gibt jedoch bloss ein Monoisonitrosoderivat, folglich kann dem Monomethyläther nur Formel I zukommen, da nach II ein Diisonitrosoderivat entstehen müsste.

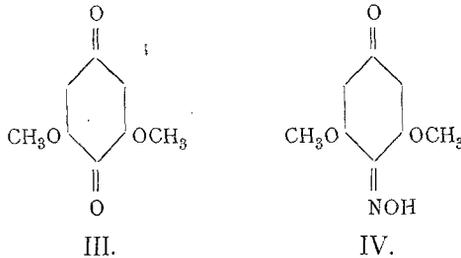


Die Nitrosirung des Dimethyläthers des Phloroglucins verläuft analog, wie die des Diäthyläthers. Es bilden sich zwei Chinonoxime, ein Ortho- und ein Paraderivat, und zwar ersteres in überwiegender Menge. Die Stellung der Isonitrosogruppe in den beiden Isomeren konnte experimentell nachgewiesen

werden. Das eine Isomere gibt bei der Reduction ein Amidophenolchlorhydrat, welches mit Harnstoff eine Carbonylverbindung (I) liefert, folglich die Amidogruppe in der Orthostellung zum Hydroxylrest enthält. Dieses Nitrosoprodukt ist also als 3, 5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim (II) zu bezeichnen.



Die Stellung der Isonitrosogruppe in dem anderen isomeren Körper wurde direct durch die Überführung in eine bereits bekannte Verbindung bewiesen. Dieses Product gibt nämlich bei der Reduction ein von dem vorherigen verschiedenes Amidophenolchlorhydrat, welches mit Eisenchlorid oxydirt, ein Chinon liefert, das identisch ist mit dem bereits von Hofmann,¹ Will,² Ciamician und Silber³ dargestellten 3,5-Dimethoxychinon (III).



In diesem Amidophenol befindet sich die Amidogruppe folglich in der Parastellung zum Hydroxylrest und die Verbindung, aus der dasselbe durch Reduction entsteht, muss als 3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim (IV) betrachtet werden.

Aus dem Reductionsproducte des 3,5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxims, das wir l. c. beschrieben haben, konnte das bisher unbekannte 3, 5-Dimethoxychinon dargestellt werden.

¹ B. 11, 332.

² B. 21, 608.

³ B. 26, 786.

Versuche aus dem 3,5-Dimethoxychinon nach der Methode von Thiele¹ durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ein fünffach hydroxyliertes Benzol zu erhalten, führten vorläufig nicht zum gewünschten Ziele, werden jedoch weiter verfolgt.

Wir wollen nun auf die Beschreibung unserer Versuche übergehen und zunächst die Gewinnung des Phloroglucins schildern, da es uns möglich war, das im hiesigen Laboratorium gefundene Verfahren² wesentlich zu verbessern. Wir konnten sowohl die Ausbeute vergrößern, als auch, indem wir jegliche Vacuumdestillation vermieden, die Darstellung zu einer in der Technik anstandslos anwendbaren gestalten.

Darstellung des Phloroglucins.

Es zeigte sich, dass es zur Darstellung des Phloroglucins sowohl, als auch seiner Homologen nicht nöthig ist, die Chlorhydrate der Triamidverbindungen zu isoliren, sondern dass zur Hydrolyse auch die Zinndoppelsalze, welche bei der Reduction der Nitroproducte mit Zinn und Salzsäure entstehen, verwendet werden können. Auch das bei dieser Reaction gebildete überschüssige Zinnchlorür beeinträchtigt den Verlauf der Hydrolyse nicht, wenn man in folgender Weise verfährt.

1·2 kg sym. Trinitrobenzol werden mit 5·5 kg Zinn und etwa 12 l concentrirter Salzsäure reducirt. Nach beendeter Reaction wird die Lösung behufs Entfernung der freien Salzsäure bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Der Abdampfrückstand wird hierauf in Wasser gelöst und auf etwa 10 l verdünnt. Ein aliquoter Theil dieser Lösung wird mit Zehntelnormal-Lauge (Indicator Lackmus) titrirt, wobei die gesammte Menge des Chlors, die als freie Salzsäure, als Zinnchlorür und im Zinndoppelsalze des Chlorhydrates vorhanden ist, bestimmt wird. Aus dem Resultate dieser Titration lässt sich die Menge Ätznatron berechnen, die der Masse zugesetzt werden muss, um sowohl die freie Säure, als auch zwei Drittel

¹ B. 31, 1247.

² Flesch, M. 18, 755.

des an Zinn gebundenen Chlors zu neutralisieren. Man hat dann in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)_3(SnCl_2)_3$. In dem vorher erwähnten Falle ergab die Rechnung, dass 2·6 kg Ätznatron hiezu erforderlich waren. Die auf 10 l verdünnte Flüssigkeit wurde in einem emaillirten Topf mit der angegebenen Menge Ätznatron, die in Wasser gelöst war, versetzt und hiebei die ganze Masse auf 28 l verdünnt. Beim Hinzufügen des Ätznatrons bildete sich ein im Wesentlichen aus Zinnoxidul bestehender gelbgefärbter Niederschlag. Die Lösung sammt dem Niederschlage wurde zum Sieden erhitzt.

Als nach beiläufig 5 Stunden eine kleine Probe auf Phloroglucin verarbeitet wurde, zeigte es sich, dass etwa 40% der gesammten Amidverbindung in dasselbe verwandelt waren. Die Reaction verlangsamte sich nun beim weiteren Kochen, und um die Umsetzung quantitativ herbeizuführen, wurde die Masse 20 Stunden im Sieden erhalten, wobei für Ersatz des verdampften Wassers gesorgt war. Von dem Niederschlage, der seine ursprüngliche gelbe Farbe inzwischen in weiss verwandelt hat, wurde die siedende Flüssigkeit durch Filtriren und Pressen getrennt und der Rückstand nochmals ausgekocht. Sihin wurden die verdünnten Lösungen auf circa 25 l eingedampft und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen.

Es schied sich nun nahezu reines Phloroglucin in schwach gelbgefärbten Krystallblättchen ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit kaltem Wasser von den anhaftenden Salzlösungen befreit wurden. Die Menge des so erhaltenen Phloroglucins betrug etwa 590 g. In der von den Krystallen getrennten Lösung wurde das noch vorhandene Zinn durch Neutralisation mit Ätznatron oder Natriumcarbonat in der Siedehitze gefällt und das Filtrat vom abgeschiedenen Zinnoxidul eingekocht, bis die Abscheidung von Chlornatrium begann. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Amylalkohol, welcher das noch vorhandene Phloroglucin ausserordentlich leicht löst, wiederholt ausgeschüttelt.

Die amyalkoholischen Lösungen gaben nach dem Abdestilliren mit Wasserdampf eine concentrirte wässrige Phloroglucinlösung, die entsprechend eingeeengt — wobei die Anwendung eines Vacuums überflüssig — beim Erkalten weniger

reines Phloroglucin abschied. Die Menge desselben betrug etwa 240 g. Das so erhaltene Phloroglucin wurde dann noch umkrystallisiert, eventuell mit Blei geputzt. Bei der soeben geschilderten Darstellung wurden 815 g krystallwasserhaltiges Phloroglucin erhalten, was einer Ausbeute von etwa 90% der theoretisch berechneten entspricht.

Phloroglucinmonomethyläther.

Bei der Darstellung des Phloroglucindimethyläthers¹ war es nicht möglich, auch den Monomethyläther zu erhalten, während bei der Äthylirung² neben dem Diäthyläther eine wenn auch geringe Menge des Monoäthyläthers isoliert werden konnte. Der Monomethyläther kann jedoch in leidlicher Ausbeute erhalten werden, wenn man die Methylierung des Phloroglucins in der Kälte vor sich gehen lässt. Zu diesem Behufe wird gut getrocknetes Phloroglucin mit einem mit Salzsäuregas gesättigten Methylalkohol unter Abkühlung so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist (30 g Phloroglucin brauchen in der Regel 150—200 cm³ der methylalkoholischen Salzsäure). Dann wird die Flüssigkeit 1½—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, mit Eiswasser verdünnt und mit Kaliumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Bei diesem Neutralisieren wird das unveränderte Phloroglucin in das Kalisalz der Carbonsäure verwandelt, welches im Wasser gelöst bleibt.

Zur Entfernung des Methylalkohols wird hierauf die Flüssigkeit im Vacuum zum Theil abdestilliert. Der Destillationsrückstand, der meist von gelbbrauner Farbe ist, wird mit Äther oftmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestillieren einen honiggelben Syrup, der nach vollständiger Verflüchtigung des Äthers im Vacuum, in trockenem Benzol bei Siedehitze gelöst wird. Diese Lösung enthält Phloroglucinmonomethyläther und Phloroglucindimethyläther. Ersterer kann dem Benzole durch Schütteln mit Wasser entzogen werden.

¹ M. 18, 738.

² M. 18, 357.

Die wässrige Lösung scheidet bei entsprechender Concentration beim Stehen im Vacuum schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von $36\text{--}38^\circ\text{ C.}$ (uncorr.) zeigen. Dieselben sind eine krystallwasserhaltige Verbindung des Monomethyläthers. Da eine Reinigung dieses Körpers nicht möglich war, so wurde die wässrige Lösung auf dem Wasserbade vollständig eingedampft und der Rückstand in siedendem Benzol neuerlich gelöst. Die in geringer Menge ungelöst verbleibende Verunreinigung wird durch Filtration entfernt. Der nach dem Verjagen des Benzols hinterbleibende Rückstand wird getrocknet und hierauf im Vacuum destillirt. Bis auf eine kleine Menge verflüchtigt sich die gesammte Substanz, welche nach wiederholtem Rectificiren unter dem Drucke von 16 mm bei 213° C. (uncorr.) siedet. Das Destillat erstarrt zu einer gelblichweissen, blätterigen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei $75\text{--}78^\circ\text{ C.}$ (uncorr.) liegt. Dieselbe löst sich in Wasser sehr leicht auf. Die Lösung gibt die Spahnreaction und besitzt einen intensiv süßen Geschmack. Alkohol und Äther lösen die Verbindung sehr leicht, Benzol hingegen nimmt sie nur in der Siedehitze auf. In Ligroin ist der Monomethyläther fast unlöslich. Die Analyse und die Methoxylbestimmung, welche mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommen wurden, zeigten, dass die Verbindung der Monomethyläther des Phloroglucins ist.

I. $0\cdot2520\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot5531\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1289\text{ g}$ Wasser.

II. $0\cdot2198\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3600\text{ g}$ Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	59·85	—	60·00
H	5·68	—	5·71
OCH ₃	—	21·66	22·14

Die benzolische Lösung, welcher der Monomethyläther mit Wasser entzogen wurde, enthält noch den Phloroglucin-dimethyläther. Dieser kann in der bereits beschriebenen Weise¹

¹ L. c.

erhalten werden. Die Ausbeute an Monomethyläther betrug im Durchschnitt 15⁰/₀ der theoretischen Menge, diejenige an Dimethyläther war etwa 60⁰/₀. Der Rest des Phloroglucins konnte zum Theil aus dem bei der Neutralisation entstandenen phloroglucincarbonsaurem Kali gewonnen werden.

Dinitrosoderivat des Phloroglucinmonomethyläthers.

Die Darstellung dieser Verbindung wird in folgender Weise vorgenommen. Je 12 g des reinen Monomethyläthers werden in 50 cm³ Alkohol, dem 13 g Eisessig zugesetzt waren, gelöst. Zu dieser auf —10° abgekühlten Flüssigkeit wird allmählig die Lösung von 18 g Kaliumnitrit (85⁰/₀) in 20 cm³ Wasser hinzugefügt. Dabei darf die Temperatur der Lösung nie über —6° steigen, weil sonst unter beträchtlicher Erwärmung eine lebhaftere Reaction eintritt und das Dinitroso-product zerstört wird. Nachdem alles Kaliumnitrit eingetragen wurde, lässt man die dunkelbraungelb gefärbte Lösung 2—3 Stunden in der Kältemischung stehen und kühlt hierauf das Gefäss, welches die Reaktionsmasse enthält, noch 3—4 Stunden mit Eis. Nach dieser Zeit hat sich eine feinpulverige, krystallisirte, braunviolette Masse abgeschieden, die auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser gewaschen wird, bis das Ablaufende farblos ist. Diese Ausscheidung, welche das Kaliumsalz der Dinitrosoverbindung darstellt, ist in Wasser mit olivgrüner Farbe löslich. Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass sie hinlänglich concentrirt war, eine gelbgefärbte Masse ab, die sich aber wegen ihrer voluminösen Beschaffenheit von der Flüssigkeit durch Absaugen nicht trennen lässt.

Diese Verbindung kann durch Schütteln mit Essigäther in Lösung gebracht werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhält man nun einen rothgelben, krystallinischen Rückstand, der zur weiteren Reinigung in möglichst wenig warmem Essigäther gelöst und aus dieser Lösung durch das 1¹/₂—2fache Volum von trockenem Xylol ausgefällt wird. Beim Stehen scheiden sich nun röthlichgelb gefärbte, nicht selten gut ausgebildete Krystalle ab, die zu Krusten verwachsen sind. Nachdem eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, wird die

Mutterlauge abgegossen. Das so gewonnene Dinitroso-product ist in Alkohol in der Wärme löslich, Xylol und Benzol nehmen nur äusserst geringe Menge desselben auf, Wasser löst die Verbindung in beträchtlicher Menge. Beim Erhitzen der Substanz im Capillarröhrchen verfärbt sich dieselbe bei circa 150° C. und zersetzt sich bei 156° C. (uncorr.) unter lebhaftem Aufschäumen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, welche mit den für einen Monomethyläther des Dinitrosophloroglucins berechneten in bester Übereinstimmung stehen. Bei der Methoxylbestimmung hingegen ergab sich ein namhaftes Manco, analog wie dies bereits Moldauer bei seinen Nitrosoderivaten constatirt hat.

Als die Methoxylbestimmung mit einer Methylbestimmung nach Herzig und Meyer combinirt wurde, ergab die Summe der beiden Zahlen einen Werth, welcher nicht unwesentlich grösser ist, als der berechnete, immerhin aber eine bessere Übereinstimmung zeigt. Über die Ursache dieser Anomalie können wir uns nicht äussern.

- I. 0·3064 g Substanz gaben 0·4740 g Kohlensäure und 0·0939 g Wasser.
 II. 0·2432 g Substanz gaben 30·6 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 739 *mm* Druck.
 III. 0·2278 g Substanz gaben 0·1430 g Jodsilber (nach Zeisel).
 IV. 0·2435 g Substanz gaben 0·3276 g Jodsilber (nach Herzig und Meyer).

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	42·19	—	—	—	42·42
H	3·40	—	—	—	3·03
N	—	14·12	—	—	14·14
OCH ₃	—	—	8·30	17·79	15·65

Diese Dinitrosoverbindung gibt analog wie das Dinitroso-resorcin ein gut krystallisirendes Kaliumsalz, welches ebenfalls nur ein Atom Kalium enthält. Beim Versetzen der methylalkoholischen Lösung des Nitroso-productes mit frisch bereitetem Kaliummethylat scheidet sich sofort ein aus mikroskopischen

Krystallnadeln bestehender fahlgelber Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Waschen mit Methylalkohol rein erhalten wird.

Die Kaliumverbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser aber leicht löslich. Beim Erhitzen derselben auf 100—150° tritt keine Veränderung ein, bei höherer Temperatur erfolgt unter Verpuffung totale Zersetzung. Die bei 120° getrocknete Substanz gab bei der Kaliumbestimmung einen Werth, welcher die Formel $C_7H_5N_2O_5K$ bewies.

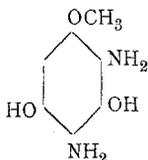
0·3992 g Substanz gaben 0·1465 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K	16·45	16·52

Reduction des Dinitrosophloroglucinmethyläthers.

Das Nitroso-product kann durch Zinnchlorürlösung, welche mit etwas Salzsäure versetzt wird, leicht in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt werden. Zu diesem Ende wird eine verdünnt alkoholische Lösung von je 5 g des Nitroso-productes mit der Zinnchlorürlösung allmählig versetzt. Anfänglich färbt sich die Flüssigkeit grün, weiterhin tritt Erwärmung derselben ein und zu Ende der Reaction zeigt sie eine hellgelbe Farbe. Nach dem Entfernen des Zinns durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Flüssigkeit, die im Vacuum abdestillirt, die salzsaure Verbindung des



2, 4-Diamido-3, 5-Dioxyanisols

hinterlässt. Dieselbe bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die äusserst luftempfindlich sind. Da eine völlige Reindarstellung derselben durch Umkrystallisiren zu verlustbringend gewesen wäre, haben wir auf eine nähere Untersuchung dieses Körpers

verzichtet und aus demselben sofort die sehr beständige und gut krystallisirende Acetylverbindung dargestellt. Zur Gewinnung derselben wird das Chlorhydrat im Vacuum getrocknet und mit einem bedeutenden Überschuss an Essigsäureanhydrid im Wasserbade so lange auf 100° erhitzt, bis vollkommene Lösung der Masse eingetreten ist. Während des Verlaufes der Acetylierung entweicht etwas Chloracetyl. Nach vollendeter Reaction ist die klare Flüssigkeit gelblichbraun gefärbt und hinterlässt dieselbe nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum eine syrupartige Masse, die sehr bald krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Acetylproduct in Form kleiner, schwach glänzender Krystallnadeln, die durch Absaugen von der dunkelgefärbten Lauge befreit werden können. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation unter Anwendung von Thierkohle wird die Verbindung rein erhalten. Sie zeigt den constanten Schmelzpunkt von 169° C. (uncorr.). Dieses Product ist in Benzol fast unlöslich, wird von Äther nur schwer gelöst, während es von siedendem Essigäther und Methylalkohol leicht aufgenommen wird.

Die Analysen und Methoxylbestimmung, die mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen wurden und vor Allem die Acetylbestimmung nach Wenzel¹ ergaben Werthe, welche beweisen, dass die Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist.

- I. 0·2789 g Substanz gaben 0·5514 g Kohlensäure und 0·1258 g Wasser.
- II. 0·2010 g Substanz gaben 11·7 cm³ Stickstoff bei 19·5° C. und 744 mm Druck.
- III. 0·2119 g Substanz gaben 13·4 cm³ Stickstoff bei 17° C. und 730·5 mm Druck.
- IV. 0·2002 g Substanz gaben 0·1060 g Jodsilber.
- V. 0·2033 g Substanz gaben Essigsäure, welche 29·1 cm³ Zehntelnormal-Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·12513 g Acetyl.

¹ M. 18, 658.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet
	I	II	III	IV	V	
C	53·95	—	—	—	—	54·02
H	5·01	—	—	—	—	5·21
N	—	6·53	7·04	—	—	6·63
OCH ₃	—	—	—	7·00	—	7·34
CH ₃ CO	—	—	—	—	61·55	61·13

Nitrosirung des Phloroglucindimethyläthers.

Wenn man den Dimethyläther analog nitrosirt, wie dies Moldauer beim Diäthyläther beschrieben hat, so erhält man auch hier zwei Chinonoxime, und zwar das Orthoderivat in weitaus überwiegender Menge. Da jedoch für unsere weiteren Versuche das Paraderivat von grösserer Wichtigkeit war, suchten wir die Ausbeute an demselben durch zweckentsprechende Abänderung der Versuchsbedingungen zu vergrössern. Es zeigte sich, dass die Ausbeute an Paraverbindung die relativ günstigste ist, wenn man folgendermassen verfährt.

Je 10 g Phloroglucindimethyläther werden in 40 cm³ Alkohol gelöst und mit 10 g Eisessig versetzt. Diese Lösung wird nun auf etwa 50—60° erwärmt und zu einer Lösung von 13 g Kaliumnitrit (85%) in 20 cm³ Wasser hinzugefügt. Es zeigte sich nämlich, dass die Reaction in diesem Fall auch in der Wärme nicht zu heftig vor sich geht und dass bei höherer Temperatur eine immerhin etwas beträchtlichere Menge der Paraverbindung neben dem das Hauptproduct bildenden Orthochinonoxim entsteht, während bei Eiskühlung sich fast ausschliesslich der letztere Körper bildet. Die Reactionsflüssigkeit scheidet nach kurzer Zeit eine aus rothen und gelben Krystallen bestehende Masse ab, die nach etwa 4—5 Stunden abgesaugt wird. Das so erhaltene Rohproduct beträgt etwa 90% der theoretischen Ausbeute. Die beiden in demselben enthaltenen isomeren Verbindungen können folgendermassen getrennt werden. Die ganze Krystallmasse wird wiederholt mit Wasser, welches die gelben Krystalle (A) leichter als die rothen (B) löst, ausgekocht. Das erste Extract enthält fast ausschliesslich die

Verbindung *A*, während das zweite und dritte Extract den Rest von *A* enthalten neben kleinen Quantitäten von *B*. Bereits das vierte Extract enthält in der Regel nur mehr kleine Mengen der Verbindung *B*, deren Hauptantheil jedoch ungelöst zurückbleibt. Die wässerigen Extracte scheiden beim Erkalten die gelösten Körper nahezu völlig ab. Man erhält so eine Krystallmasse, die die gesammte Menge *A* und wenig *B* enthält. Diese Abscheidung wird nun mit einer ziemlich grossen Menge Essigäther am Rückflusskühler erhitzt, hiebei geht in erster Reihe die Verbindung *A* in Lösung neben kleinen Mengen von *B*. Die filtrirte Lösung scheidet nun beim Erkalten feine, verfilzte, gelbe Nadeln (*A*) ab, während die kleine Menge des Körpers *B*, die sich in der Lösung befindet, auch in der Kälte nicht abgeschieden wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther können endlich die gelben Krystalle völlig rein erhalten werden. Aus den von den gelben Nadeln abfiltrirten Essigätherlösungen wird nach dem Abdestilliren eine kleine Menge von *B* erhalten, während ein weiterer Antheil von *B* beim Auskochen mit Essigäther ungelöst bleibt. Diese beiden Antheile werden nun, vereint mit der Hauptmenge, die beim Behandeln mit Wasser nicht in Lösung ging, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Menge der so erhaltenen gelben Nadeln, die das 3,5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim bilden, beträgt etwa 15%₀ des Rohproductes, während die rothe Verbindung, das 3,5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim, etwa 80%₀ der Gesammtmenge ausmacht.

3, 5-Dimethoxy-ortho-Chinon-2-Monoxim.

Diese Verbindung ist in Wasser und Essigäther auch bei der Siedehitze nur sehr schwer löslich, von Alkohol und Äther wird sie ziemlich leicht gelöst. Aus Alkohol sowohl, als auch aus Essigäther werden dunkelroth gefärbte, glänzende, mitunter ziemlich grosse Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 175—176° C. (uncorr.). Die Analysen und Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben Werthe, welche mit den

für die Formel $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ = NOH \\ = O \end{array} \right.$ berechneten in bester Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2322 g Substanz gaben 0·4438 g Kohlensäure und 0·1057 g Wasser.
 II. 0·2556 g Substanz gaben 19 cm³ Stickstoff bei 22° C. und 746 mm Druck.
 III. 0·2757 g Substanz gaben 0·6970 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	52·12	—	—	52·45
H	5·04	—	—	4·91
N	—	8·25	—	7·65
OCH ₃	—	—	33·44	33·87

Die Reduction dieser Verbindung lieferte das

3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat.

Zu der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Chinonoxims wird eine mässig concentrirte, mit etwas Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung allmählig hinzugefügt. Hierbei verschwindet die ursprünglich gelbrothe Farbe der Lösung allmählig. Das Eintreten der völligen Entfärbung deutet das Ende der Reaction an. Das nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erhaltene farblose Filtrat ist äusserst luftempfindlich und wird deshalb im Vacuum abdestillirt. Der hiebei verbleibende Rückstand besteht aus schwach röthlichgefärbten Nadeln, die aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden. Die so erhaltenen feinen, fast farblosen, mitunter gut ausgebildeten Nadeln zeigen den Schmelzpunkt von 205—206° C. (uncorr.). Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, geben dieselben bei der Methoxylbestimmung einen Werth, welcher mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot NH_2 \cdot HCl$ in genügender Übereinstimmung steht.

0·2152 g Substanz gaben 0·4711 g Jodsilber.

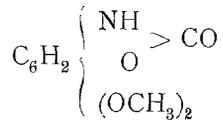
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	28·96	30·17

Die Stellung der Amidogruppe in diesem Amidophenol konnte festgestellt werden durch Darstellung des

3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol.

Ein Gemisch des Chlorhydrates des 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenols (1 Mol.) mit Harnstoff ($1\frac{1}{2}$ Mol.) wird allmählig erwärmt. Die Masse schmilzt bei etwa 70° und bei 150° beginnt die Entwicklung von Ammoniak. Beim Erwärmen bis auf 185° hört das Entweichen desselben allmählig auf. Nach etwa einer Stunde kann die Entstehung von Gasen nicht mehr beobachtet werden; die Masse wird nach dem Erkalten in mit etwas Essigsäure versetztes Wasser eingetragen. Beim Kochen färbt sich die wässrige Flüssigkeit und ein undeutlich krystallinisches Product bleibt ungelöst zurück. Dieses wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt. Man erhält hiedurch feine, fast farblose Nadeln, die den Schmelzpunkt 210° bis 211° C. (uncorr.) zeigen. Die Stickstoffbestimmung des bei 100° getrockneten Productes ergab einen Werth, welcher mit der Formel



in bester Übereinstimmung steht. Die Verbindung ist also als 3, 5-Dimethoxy-Carbonyl-2-Amidophenol zu betrachten.

0.2140 g Substanz gaben 14.3 cm^3 Stickstoff bei 23° C. und 748 mm Druck.

In 100 Theilen:

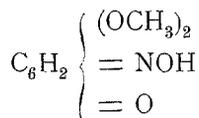
	Gefunden	Berechnet
N	7.40	7.17

3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim.

Diese Verbindung scheidet sich, nachdem sie von dem isomeren Körper getrennt wurde, beim Umkrystallisiren aus Essigäther in Form von feinen, gelben, verfilzten Nadeln ab, die in Alkohol und Äther mässig löslich sind und von Wasser, sowie von Essigäther beim Kochen, wenn auch nur in geringer

Menge, so doch immerhin viel leichter gelöst werden, als wie das isomere Oxim. Aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich das Parachinonmonoxim beim Erkalten sofort wieder ab. Beim Erhitzen im Röhrchen verfärbt sich dasselbe bereits bei 185° und schmilzt hierauf bei 222° C. (uncorr.).

Die Analysen und Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz gaben Werthe, welche auf die Formel



hindeuten.

- I. 0·2231 g Substanz gaben 0·4247 g Kohlensäure und 0·0993 g Wasser.
 II. 0·2986 g Substanz gaben 21·5 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 746·9 mm Druck.
 III. 0·2693 g Substanz gaben 0·6938 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	51·91	—	—	52·45
H	4·94	—	—	4·91
N	—	8·09	—	7·65
OCH ₃	—	—	34·08	33·87

Auch diese Verbindung wurde der Reduction unterworfen und lieferte hiebei das

3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat.

Die deutlich gelbgefärbte, verdünnt alkoholische Lösung des 3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxims wird beim Hinzufügen der Zinnchlorürlösung nahezu farblos. Die Endreaction ist wegen der weniger satten Färbung nicht so deutlich merkbar, als bei dem isomeren Oxim. Nachdem das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde, verbleibt beim Abdestilliren der Flüssigkeit im Vacuum eine weisse, krystallinische Masse, die viel weniger luftempfindlich als das 3, 5-Dimethoxy-2-Amidophenolchlorhydrat ist. Dieselbe wird aus Wasser, dem

etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisirt. Man erhält so schneeweisse, seidenglänzende, feine, verfilzte Nadeln. Nach dem Trocknen im Vacuum beginnt die Verbindung beim Erhitzen sich bei 110° zu verfärben und schmilzt bei $171-173^{\circ}$ C. (uncorr.) unter Zersetzung. Die vacuumtrockene Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, analog wie der entsprechende Äthyläther.¹ Es ergibt sich dies aus der Methoxylbestimmung, die einen Werth liefert, welcher mit der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2O$ in guter Übereinstimmung steht.

0.1973 g Substanz gaben 0.4234 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH_3	28.39	27.74

Die Stellung der Amidogruppe in dem 3, 5-Dimethoxy-4-Amidophenolchlorhydrat konnte durch die Oxydation desselben nachgewiesen werden. Es bildet sich hiebei das

3, 5-Dimethoxychinon.

Das Chlorhydrat des vorher besprochenen 3,5-Dimethoxy-4-Amidophenols wird in wässriger Lösung durch sublimirtes Eisenchlorid leicht oxydirt. Beim Hinzufügen des Eisenchlorids zeigt sich im ersten Augenblicke bloss eine gelbe Färbung. Bereits nach einigen Secunden beginnt jedoch die Abscheidung feiner, gelber Nadeln, die die Flüssigkeit bald breiig erfüllen. Dieselben werden nach dem Absaugen wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt und zeigen hierauf den Schmelzpunkt $249-251^{\circ}$ C. (uncorr.). Dieser Schmelzpunkt, das ganze Verhalten der Verbindung, sowie auch ihre Methoxylbestimmung beweisen, dass dieselbe mit dem in der Literatur bereits wiederholt beschriebenen² 3, 5-Dimethoxychinon identisch ist. Die Methoxylbestimmung wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

¹ M. 18, 362.

² L. c.

0·2082 g Substanz gaben 0·5818 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	36·97	36·90

Durch die Entstehung dieses Chinons erscheint für das Amidophenol die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxylreste nachgewiesen, folglich muss auch die entsprechende Isosnitroverbindung das 3, 5-Dimethoxy-para-Chinon-4-Monoxim sein.

Das 3, 5-Dimethoxychinon sollte nun als Ausgangspunkt zur Darstellung des bisher unbekanntes Pentaoxybenzols dienen. Es wurde versucht, durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach Thiele¹ eine Hydroxylgruppe in das Chinon einzuführen, vorläufig jedoch erfolglos. Das Chinon reagirte nämlich in der Kälte nicht und beim Erwärmen zersetzte sich zwar ein Theil desselben, aber aus der Reaktionsmasse konnte stets nur eine beträchtliche Menge des unveränderten Productes wiedergewonnen werden. Es wird beabsichtigt, diese Versuche zu wiederholen.

3, 5-Diäthoxychinon.

Im Anschluss an das bereits Mitgetheilte soll noch ein Versuch angeführt werden, der mit dem von uns seinerzeit dargestellten Reductionsproducte des 3, 5-Diäthoxy-para-Chinon-4-Monoxims² vorgenommen wurde. Wir haben nämlich bei der Beschreibung des 3, 5-Diäthoxy-4-Amidophenolchlorhydrates angegeben, dass dasselbe mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung gibt. Auf Grund der obigen Beobachtungen schien es sehr wahrscheinlich, dass auch diese Färbung nur primär auftritt, dass sie der Vorläufer einer Oxydation ist. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde eine kleine Menge des obigen Chlorhydrates, über die wir noch verfügten, in Wasser gelöst und mit sublimirtem Eisenchlorid versetzt. Hierbei tritt primär die bereits angegebene gelbe Färbung ein. Nach einiger Zeit

¹ L. c.

² L. c.

beginnt jedoch auch hier die Abscheidung einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung. Dieselbe wurde aus Chloroform umkrystallisirt und zeigte hierauf den Schmelzpunkt von 118—122° C. (uncorr.). Die kleine Menge dieser Substanz gestattete keine weitere Reinigung. Die Verbindung zeigte die für das 3,5-Dimethoxychinon angegebene charakteristische rothe Färbung mit concentrirter Schwefelsäure. Eine Äthoxylbestimmung, die mit der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab einen Werth, welcher beweist, dass dieselbe als das bisher unbekannte 3,5-Diäthoxychinon zu betrachten ist.

0·0901 g Substanz gaben 0·2129 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OC ₂ H ₅	45·39	45·91
