

Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-Phentetrols

von

Karl Konya.

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

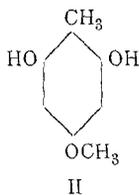
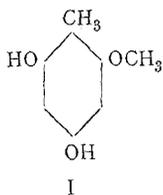
(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Mit Rücksicht auf die bei der Nitrosierung der Äther des Phloroglucins gemachten Erfahrungen war es von Interesse, auch die Äther des Methylphloroglucins der analogen Reaction zu unterwerfen.

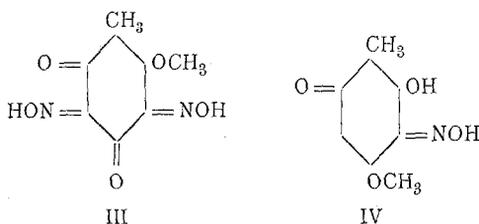
In vorliegender Arbeit soll nun über die Resultate berichtet werden, die bei der Nitrosierung des Methylphloroglucinmonomethyläthers erhalten wurden.

Die Stellung der Methoxylgruppe in diesem Äther, die bisher nicht bestimmt war, konnte durch die Untersuchung des bei der Nitrosierung entstehenden Körpers festgestellt werden.

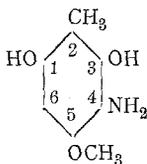
Falls dem Äther die Formel I zukommt, so muss er auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Kostanecki¹ ein Di-isonitrosoderivat III geben; eine Verbindung von der Formel II kann hingegen nur ein Mononitrosoderivat IV liefern.



¹ Berichte, 22, 3133.



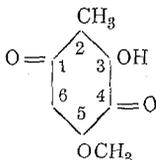
Da nun bei der Nitrosierung lediglich ein einmal nitrosierter Körper erhalten wurde, der nach seinem ganzen Verhalten, sowie infolge der Analogie mit den zahlreichen, bereits dargestellten Nitrosophenolen als Chinonoxim zu betrachten ist, so kommt dem Monomethyläther des Methylphloroglucins offenbar die Formel II zu. Die Isonitrosoverbindung, die als 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim zu bezeichnen ist, gab bei der Reduction das Chlorhydrat des



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

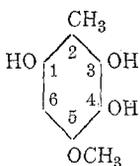
Aus demselben konnte ein Tetraacetylderivat erhalten werden.

Da das Amidophenol die Amidogruppe in der Parastellung zu einem Hydroxylrest enthält, so liefert es bei der Oxydation ein Chinon, und zwar entsteht hiebei das bisher unbekannte



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon.

Dieses konnte durch Reduction in das bisher ebenfalls nicht dargestellte



2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon

übergeführt werden. In dieser Verbindung wurde das Vorhandensein von drei Hydroxylresten durch die Gewinnung eines Triacetylderivates nachgewiesen.

Das Methylphloroglucin, welches für die eben skizzierten Versuche verwendet wurde, war nach der Methode von Weidel¹ dargestellt und esterifiziert. Bei dieser letztgenannten Reaction entstehen bekanntlich zwei Äther. Als Hauptproduct bildet sich der Monomethyläther neben einer geringen Menge des Dimethyläthers. Die Trennung dieser beiden gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus Xylol. Der Monomethyläther ist nämlich in Xylol viel schwerer löslich, scheidet sich folglich beim Erkalten aus, während in den Mutterlaugen der Dimethyläther nebst einer geringen Menge des Monomethyläthers zurückbleibt.

Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther.

Je 10 g des Monomethyläthers werden in 60 *cm*³ Alkohol gelöst, mit 15 g Essigsäure versetzt und auf -5° abgekühlt. Hierauf werden 8 g Kaliumnitrit, die in 15 *cm*³ Wasser gelöst waren, allmählich hinzugefügt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Die Lösung wird hierauf bei der niederen Temperatur noch etwa 3 bis 4 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das Reactionproduct in Form kleiner, dunkelgefärbter, blätteriger Kryställchen abgeschieden. Um die Abscheidung derselben möglichst vollständig zu gestalten, lässt man die Reactionsmasse noch 10 bis 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei die Vorsicht

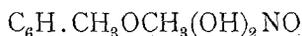
¹ Monatshefte, 19, 223.

zu beobachten ist, dass, falls beim Herausnehmen aus der Kältemischung eine Gasentwicklung sich zeigen sollte, das Ganze neuerlich gekühlt werden muss. Nach Ablauf dieser Zeit werden die ausgeschiedenen Kryställchen abgesaugt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende keine saure Reaction mehr zeigt. Aus diesen Waschwässern kann durch Fällern mit einer großen Quantität Wasser noch eine kleine Menge des Reactionsproductes abgeschieden werden. Die Ausbeute ist als günstige, nahezu quantitative zu bezeichnen.

Das im Vacuum getrocknete Nitrosoprodukt wird aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise blätterige Krystalle von violetter Farbe, die sich fettig angreifen, schwach metallischen Glanz besitzen und beim Erwärmen explosionsartig verpuffen.

Da die soeben beschriebene Substanz, auf die Temperatur von 194° C. (uncorr.) erwärmt, Zersetzung erleidet, konnte ihr Schmelzpunkt nicht ermittelt werden.

Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die der Formel



entsprechen.

- I. 0·1779 g Substanz gaben 0·3446 g Kohlensäure und 0·075 g Wasser.
 II. 0·2436 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3131 g Jodsilber.
 III. 0·1983 g Substanz gaben bei 12° C. und 747·8 mm Druck 13 cm³. Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{C}_6\text{H}_7\text{CH}_2\text{OCH}_3(\text{OH})_2\text{NO}$
C	52·78	—	—	52·45
H	4·65	—	—	4·91
OCH ₃	—	16·95	—	16·94
N	—	—	7·65	7·64

Die Reduction des Nitrosokörpers liefert das Chlorhydrat des

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Zu einer Suspension des Nitroso-productes in wässrigem Alkohol (zweckmäßig werden nicht mehr als 10 g für einen Versuch verwendet) fügt man portionenweise die berechnete Menge einer salzsäurehaltigen Zinnchlorürlösung unter stetem Erwärmen hinzu. Hierbei tritt allmählich Lösung des Nitroso-productes ein und die ursprünglich dunkelrothe Farbe der Flüssigkeit geht in dunkelgrün über. Bei weiterem Zusatz des Reductionsmittels wird die Färbung heller, bis endlich auch bei längerem Erwärmen dieselbe unverändert bleibt. Nach vollendeter Reduction wird mit der doppelten Quantität Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Zinndoppelsalz zerlegt. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelzinn erhält man eine farblose Flüssigkeit, die wegen ihrer Luftempfindlichkeit im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure abdestilliert wird. Hierbei bleibt als Rückstand das Chlorhydrat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols.

Dasselbe wird behufs Reinigung in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure im Vacuum abgedunstet. Nach einiger Zeit scheiden sich strahlenförmig gruppierte, weiße, feine Nadeln ab. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus mäßig concentrirter Salzsäure kann die Verbindung analysenrein erhalten werden. Die vereinten Mutterlaugen geben beim weiteren Einengen noch eine kleine Menge des Chlorhydrates, die als minder rein mit Vortheil zur Darstellung des noch zu besprechenden Acetylproductes verwendet wurde.

Die Ausbeute nach der Reinigung des Amidophenols ist als günstig zu bezeichnen. Das Chlorhydrat ist sowohl in kaltem, als auch in heißem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Es wird von Salzsäure, Äther, Essigäther und Benzol nicht gelöst.

Zum Zwecke der Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Die Analysen und die Methoxylbestimmung ergaben Werte, welche mit der Formel $C_6H_7 \cdot CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$ in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2140 g Substanz gaben 0·3694 g Kohlensäure und 0·1183 g Wasser.
 II. 0·2025 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2319 g Jodsilber.
 III. 0·3151 g Substanz gaben 0·2190 g Chlorsilber.
 IV. 0·2418 g Substanz gaben bei 19° C. und 753·5 mm Druck 14·8 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_6H_7 \cdot CH_3(OH)_2(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$
C ...	47·05	—	—	—	46·71
H ...	6·12	—	—	—	5·83
OCH ₃	—	15·06	—	—	15·08
Cl ...	—	—	17·16	—	17·22
N ...	—	—	—	6·97	6·81

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Körper in das Acetylderivat übergeführt. Zu diesem Zwecke wird das Chlorhydrat mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Wasserbade 4–5 Stunden erwärmt. Nach dieser Zeit hat sich die gesammte Substanz aufgelöst. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrides im Vacuum verbleibt eine dickflüssige Masse, die in siedendem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich nun eine krystallinische Verbindung ab. Dieselbe kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt werden. Die so erhaltenen schneeweißen Kryställchen, die den constanten Schmelzpunkt von 178° C. (uncorr.) zeigen, sind in heißem Benzol, Alkohol und Essigäther leicht löslich, unlöslich hingegen in Wasser und Äther.

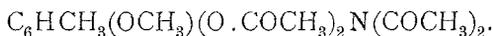
Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

- I. 0·2496 g Substanz gaben 0·5224 g Kohlensäure und 0·1327 g Wasser.
 II. 0·2064 g Substanz gaben bei 20° C. und 739 mm Druck 7·8 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N \cdot (C_2H_5O)_3$	$C_8H_7O_3N \cdot (C_2H_5O)_4$
C	57·05	—	56·94	56·94
H	5·88	—	5·76	5·63
N	—	4·19	4·74	4·15

Die analytischen Daten ermöglichen, wie obige Zusammenstellung zeigt, keine genaue Entscheidung zwischen den Formeln eines Tri- oder Tetraacetylderivates. Um die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten treffen zu können, wurden mit der Substanz auch Acetylbestimmungen nach der Methode Wenzel¹ vorgenommen. Die hiebei erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit der Formel



Sie zeigen also, dass sich bei der Acetylierung ein Tetraacetylderivat des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenols gebildet hat.

- I. 0·2975 g Substanz gaben Essigsäure, welche $35 \cdot 5 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1530 g Acetyl.
- II. 0·3182 g Substanz gaben Essigsäure, welche $37 \cdot 8 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1630 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_8O_3N \cdot (C_2H_5O)_3$	$C_8H_7O_3N \cdot (C_2H_5O)_4$
COCH ₃ ...	51·34	51·08	43·72	51·03

Oxydation des Chlorhydrates.

Zu dem in heißem Wasser gelösten Chlorhydrate lässt man aus einer Burette die berechnete Menge Eisenchloridlösung allmählich hinzuströmen. Hiebei färbt sich nach kurzer Zeit die Flüssigkeit dunkelbraun und scheidet das Oxydationsproduct in Form von gelblichbraun gefärbten, glänzenden Krystall-

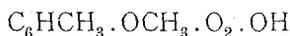
¹ Monatshefte, 18, 659.

blättchen ab, die sich zu Boden setzen. Das Ende der Reaction lässt sich deutlich beobachten, da auf Zusatz eines weiteren Tropfens die obenstehende klare Flüssigkeit sich nicht mehr verfärbt. Die Reaktionsmasse wird hierauf einige Zeit durch kaltes Wasser gekühlt und von den abgeschiedenen Krystallen abgesaugt. Dieselben werden mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das ablaufende keine Eisenreaction mehr zeigt. Dem Waschwasser kann die geringe Menge des in demselben noch enthaltenen Chinons durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden.

Das so erhaltene Product, mit der Hauptmenge vereint, im Vacuum gut getrocknet, wird aus trockenem Chloroform und hierauf aus trockenem Essigäther zur Reinigung wiederholt umkrystallisiert. Auf diese Weise erhält man die Verbindung in Form von blätterigen, glasglänzenden Kryställchen, die, wie schon erwähnt, eine gelblichbraune Farbe zeigen. Das Chinon ist im Gegensatze zum Amidophenol, aus welchem es durch Oxydation erhalten wurde, sehr beständig und gar nicht luftempfindlich. Es ist leicht löslich in Chloroform und heißem Essigäther und wird auch von Alkohol leicht, von Benzol, Äther und siedendem Wasser hingegen nur sehr schwer aufgenommen.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 186° C. (uncorr.), doch beginnt dieselbe schon über 160° zu sublimieren.

Die im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse Werte, die mit der Formel



in guter Übereinstimmung stehen.

Die Ausbeute ist auch hier als eine sehr günstige zu bezeichnen.

0·1893 g Substanz gaben 0·3964 g Kohlensäure und 0·0824 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{HCH}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{OH}$
C	57·05	57·14
H	4·85	4·76

Die Reduction dieses Chinons führt zum

2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinon.

Das Chinon wird in wenig Wasser suspendiert, mäßig erwärmt und mit der berechneten Menge einer titrierten Zinnchlorürlösung versetzt. Es bildet sich hiebei eine lichtgelbe Flüssigkeit, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt wird.

Hiebei muss Sorge getragen werden, dass auch nach dem Abfiltrieren die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt bleibt, um dadurch die Oxydation zu vermeiden. Trotz dieser Vorsicht ist es nöthig, die wässrige Lösung dieses Hydrochinons, die sehr luftempfindlich ist, möglichst rasch unter Durchleiten von Kohlensäure im Vacuum abzudestillieren. Sobald sich beim Concentriren der Lösung das Hydrochinon in fester Form am Boden des Destillierkolbens abscheidet, wird die Destillation unterbrochen und von den Laugen durch Absaugen getrennt. Da das feuchte Reductionsproduct noch luftempfindlich ist, so muss es sofort im Vacuum getrocknet werden.

Aus den Laugen kann eine weitere Menge dieser Verbindung erhalten werden. Diese minder reine Substanz wurde mit Vortheil zur Darstellung des Acetylderivates verwendet. Bei Einhaltung aller angegebenen Vorsichtsmaßregeln erhält man ein weißes Rohproduct, dessen weitere Reinigung mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Die allgemeine Reinigungsmethode der Hydrochinone mittelst schwefeliger Säure erwies sich in diesem Falle als nicht anwendbar. Es gelingt aber, das Hydrochinon völlig rein zu erhalten, wenn man dasselbe in einer geringen Menge Äthers löst und die ätherische Lösung in eine Krystallisierschale gießt, in der sich Ligroin befindet. Bei Anwendung einer genügenden Menge von Ligroin scheiden sich nach kurzer Zeit die unreinen Partien des Hydrochinons ab. Aus der von denselben abgegossenen klaren Lösung krystallisiert jetzt, allerdings nach etwas längerer Zeit, ein reines Product aus. Nachdem das Hydrochinon auf diese Weise öfters fractioniert krystallisiert wurde, bildet es feine, weiße, durchsichtige Krystallnadelchen, die mitunter sternförmig angeordnet sind. Das so völlig rein erhaltene Hydrochinon wird an

feuchter Luft infolge Oxydation sehr rasch gebräunt, ist jedoch in gänzlich trockenem Zustande und in geschlossenen Gefäßen gut haltbar.

Es ist leicht löslich in Wasser und Essigäther, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde beobachtet, dass die Substanz schon bei 134° C. (uncorr.) eine rasche Oxydation erleidet. Infolgedessen wurde der Schmelzpunktapparat bis auf 130° C. vorgewärmt und die Verbindung erst bei dieser Temperatur eingeführt. Sobald jedoch die Temperatur von 134° erreicht wurde, trat auch in diesem Falle rasche Oxydation ein, so dass auf die Bestimmung des Schmelzpunktes verzichtet werden musste.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab Werte, die der Formel $C_6HCH_3(OCH_3)(OH)_3$ entsprachen.

0·1860 g Substanz gaben 0·3856 g Kohlensäure und 0·0927 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3(OCH_3)(OH)_3$
C.....	56·53	56·47
H.....	5·54	5·88

Zur Charakterisirung dieses Phentetrolmonomethyläthers wurde derselbe in das Triacetylderivat übergeführt. Die Verbindung wird mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und bei Wasserbadtemperatur 4 bis 5 Stunden erhitzt. Nachdem vollständige Lösung eingetreten war, wurde das überschüssige Anhydrid im Kohlensäurestrom im Vacuum abdestilliert, wobei eine braune, dickflüssige Masse zurückbleibt. Diese wird aus Essigäther bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirt. Man erhält so schöne, weiße, längliche Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 174° C. (uncorr.) zeigen und im Gegensatze zum Phentetrolmethyläther völlig luftbeständig sind.

Um zu ermitteln, wieviel Acetylgruppen in dem eben beschriebenen Körper enthalten sind, wurde eine Acetylbestimmung nach der Methode Wenzel vorgenommen.

0·2075 g Substanz gaben Essigsäure, die $20\cdot9\text{ cm}^3\text{ }1/_{10}\text{-n.}$ Kalilauge neutralisieren, entsprechend 0·0899 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{HCH}_3(\text{OCH}_3)(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_3$
CH ₃ CO ...	43·31	43·58

Es ergibt sich also, dass dieser Körper das Triacetylproduct des 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxyhydrochinons ist.

Diese Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung meines früh verstorbenen Lehrers weil. Prof. Weidel ausgeführt, dem ich für die liebenswürdige Unterstützung stets dankbar sein werde.
