

Über die Nitrosirung des Methylphloroglucins

von

H. Weidel (†) und J. Pollak.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1899.)

In einer Reihe von Arbeiten¹ wurden die verschiedenen Nitrosokörper, die bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Äther des Phloroglucins entstehen, einer genauen Untersuchung unterworfen, und war es nun zweifellos von Interesse, auch das Verhalten der Homologen des Phloroglucins, sowie dasjenige ihrer Äther bei dieser Reaction kennen zu lernen. In vorliegender Arbeit soll nun über die Nitrosirung des Methylphloroglucins berichtet werden.

Das Phloroglucin gibt, wie Benedikt² gezeigt hat, bei der Einwirkung von Kaliumnitrit eine dreifach substituirte Verbindung, indem zu allen drei Hydroxylresten Nitrosogruppen in Parastellung treten, die sich offenbar unter Umwandlung des tertiären Phloroglucins in das secundäre in Isonitrosogruppen umlagern. Da nun im Methylphloroglucin nur mehr zwei nicht substituirte Wasserstoffe im Kern vorhanden sind, war es vorauszusehen, dass dasselbe bloss einen zweifach nitrosirten Körper bilden werde, in welchem dann die Stellung der Substituenten keinem Zweifel unterliegen kann. Bei der Behandlung mit Kaliumnitrit in saurer Lösung bildete sich auch thatsächlich ein Dinitrosoderivat des Methylphloroglucins, dessen

¹ Moldauer, Monatshefte für Chemie, 17, 462; Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, 18, 347; Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, vorstehende Arbeit.

² Berl. Ber., 11, 1375.

Verhalten in den Hauptzügen demjenigen des Dinitrosoresorcins¹ oder Dinitrosoorcins² entspricht, und das auch mit dem Dinitrosophloroglucinmonomethyläther³ im Wesentlichen übereinstimmt.

Das Dinitrosomethylphloroglucin liefert in ähnlicher Weise wie all die angeführten Verbindungen Metallsalze, in denen bloss ein Atom eines einwerthigen Metalles enthalten ist, und stehen seine Eigenschaften im Allgemeinen mit der Annahme, dass es ebenso wie die vorhin erwähnten Nitrosokörper ein Diisonitrosoderivat sei, in Einklang. Sein Verhalten bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat ist jedoch von dem des Dinitrosoresorcins oder Dinitrosoorcins⁴ wesentlich abweichend. Während dieselben bei dieser Reaction ein Dioxim liefern, was ihre Natur als Diisonitrosoverbindungen bestätigt, bildet sich aus dem Dinitrosomethylphloroglucin selbst bei 30stündigem Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat nur ein Monoxim. Dieses so auffallende Verhalten lässt es als möglich erscheinen, dass im Dinitrosomethylphloroglucin eine Nitroso- und nur eine Isonitrosogruppe vorhanden sei, in welchem Falle ganz selbstverständlich nur ein Monoxim entstehen kann. Es ist aber doch möglich, dass trotz des Vorhandenseins zweier Isonitrosoester nur eine der durch dieselben bedingten zwei Carbonylgruppen durch Hydroxylamin substituiert wird, da doch solche Gruppen häufig, obwohl zweifellos vorhanden, durch Hydroxylamin nicht ersetzt werden. Es muss auch erwähnt werden, dass bei der Darstellung des Dinitrosomethylphloroglucins durch Zersetzung des Kalisalzes mitunter statt des gewöhnlichen Productes ein anderes, lediglich durch die Farbe von demselben verschiedenes sich bildet. An Stelle einer gelben, in Nadeln krystallisirenden Substanz scheidet sich eine rothe Masse ab, die, unter dem Mikroskope betrachtet, hauptsächlich rothe, undeutlich krystallinische Aggregate neben einer kleinen Menge der gelben Verbindung enthält. Leider war es nicht möglich, das rothe Nitrosoprodukt rein darzustellen. Beim Um-

¹ Fitz, Berl. Ber., 8, 631.

² Stenhouse, Groves, Ann., 188, 353.

³ l. c.

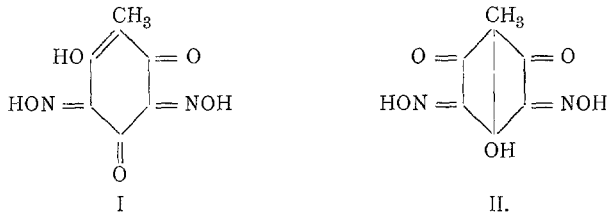
⁴ Goldschmidt, Strauss, Berl. Ber., 20, 1608.

krystallisiren wandelt sich dasselbe nämlich sehr rasch in den gelben Körper um, ja das blosse Erhitzen mit einer zum Lösen ungenügenden Menge Essigäther genügt, um diese Umlagerung in kurzer Zeit herbeizuführen. Versuche, den rothen Nitrosokörper durch Zersetzen des Kaliumsalzes in der Wärme rein zu erhalten, wie dies Henrich¹ bei der Darstellung des isomeren Mononitrosoorcins gelang, führten nicht zum Ziele. Da das rothe Product nicht nur beim Verreiben mit einer kleinen Menge der gelben Nadeln, sondern schon beim langandauernden Verreiben für sich, allerdings nur recht allmähig, in die gelbe Verbindung übergeht, so ist es ziemlich naheliegend, anzunehmen, dass es sich bloss um eine rein physikalische Isomerie handelt. Dies erscheint um so wahrscheinlicher, als der Zersetzungspunkt des rothen Productes zwar um ein Geringes von dem des gelben Nitrosokörpers verschieden ist, sonst aber das chemische Verhalten der beiden Verbindungen ein völlig analoges ist. Die vorher beschriebene Umwandlung des rothen Nitrosokörpers in den gelben durch blosses Verreiben, ohne absichtliches Hinzufügen von gelben Nadeln, ist leicht verständlich, da, wie erwähnt, die rothe Verbindung schon eine kleine Menge der gelben enthält; in reinem Zustande würde sie offenbar diese Erscheinung nicht zeigen. Trotzdem die labile Form (der rothe Körper) durch blosses Verreiben in die stabile (gelbe Verbindung) übergeht, so erscheint doch auch eine chemische Isomerie nicht als völlig ausgeschlossen. Es wäre beispielsweise denkbar, dass die stabile Form, in Übereinstimmung mit der vorher erwähnten Bildung eines Monoxims, ein Mononitrosoisomerderivat ist, die labile hingegen eine Diisnitrosoverbindung. Allerdings spricht die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das rothe Nitroso-product nicht für diese Annahme, denn auch dieses liefert nur ein Monoxim. Vom Standpunkte der chemischen Isomerie wäre dies dahin zu erklären, dass bei der Oximbildung das rothe Product erst in das stabile gelbe sich umlagert und erst dann mit Hydroxylamin reagirt. Vorläufig muss es dahingestellt bleiben, ob es sich um eine bloss physikalische Isomerie oder

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

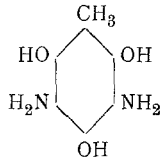
um eine chemische handelt, die mit der von Henrich beobachteten bis zu einem gewissen Grad übereinstimmen würde.

Wenn man das Dinitrosomethylphloroglucin als Diisositrosoverbindung auffasst, so wären für dasselbe immerhin noch zwei Möglichkeiten vorhanden:



Von diesen beiden Formeln ist aber die mit II bezeichnete auf Grund der Versuche von Kostanecki¹ ausgeschlossen, wie dies bei der Besprechung des Nitrosoderivates des Phloroglucinmonomethyläthers² schon genauer auseinandergesetzt wurde. Wird für das Dinitrosomethylphloroglucin auch die Möglichkeit eines Mononitrosomononitrosokörpers in Betracht gezogen, so sind ausser der Formel I noch andere denkbar, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die Reduction dieses Nitrosokörpers liefert das Chlorhydrat des



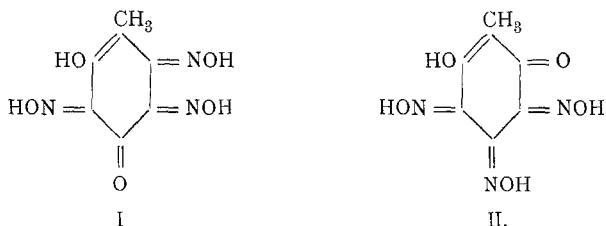
3, 5-Diamido-2, 4, 6-Trioxytoluols,

welches wegen seiner Luftempfindlichkeit sofort acetyliert wurde. Hierbei entstanden zwei Körper, ein normales Pentaacetylderivat und eine zweite Verbindung, deren Constitution noch nicht sicher festgestellt ist.

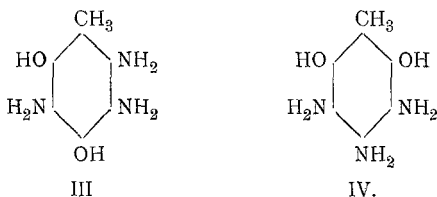
Für das aus dem Dinitrosomethylphloroglucin erhaltene Monoxim sind bei Zugrundelegung der Formel I des Nitrosokörpers zwei Configurationen denkbar:

¹ Berl. Ber., 20, 3133.

² l. c.



Das Oxim gibt nun bei der Reduction das Chlorhydrat eines Triamidodioxytoluols, für welches selbstverständlich ebenfalls zwei Möglichkeiten vorhanden sind:



In beiden Fällen enthält das Triamidproduct zwei orthoständige Amidogruppen. Dementsprechend konnte auch ein Benzilderivat erhalten werden, dessen näheres Studium es gestatten dürfte, zwischen den Formeln III und IV für das Amidproduct, beziehungsweise zwischen I und II für das Oxim eine Wahl zu treffen.

Nitrosirung des Methylphloroglucins.

Die Lösung von je 15 g Methylphloroglucin in 60 cm^3 Alkohol wird mit 20 g Eisessig angesäuert, hierauf bis $-2^\circ C$. abgekühlt und dann tropfenweise mit 25 g Kaliumnitrit (72procentig), welches in circa 20 cm^3 Wasser gelöst war, versetzt, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Nach dem Eintragen des Nitrts färbt sich die Masse gelbbraun und scheidet beim Stehen nach einiger Zeit ein prächtig krystallisirtes Product ab, welches das Kalisalz des Dinitrosomethylphloroglucins darstellt. Dasselbe wird, sobald eine weitere Abscheidung nicht mehr zu beobachten ist, was nach etwa sechs Stunden eintritt, von der Lösung abgesaugt. Diese Kaliumverbindung ist am zweckmässigsten aus siedendem Alkohol zu reinigen. Aus der hiebei erhaltenen

gelbrothen Lösung scheiden sich beim Abkühlen prächtig glänzende, dünne, intensiv kupferroth gefärbte Blättchen ab. Dieselben sind in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wenig, leicht aber in der Hitze löslich; sie explodiren beim raschen Erhitzen und zersetzen sich bei circa 110° C. ohne zu schmelzen. Die Kaliumbestimmung, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab einen Werth, welcher mit der Formel $C_6 \cdot CH_3 \cdot (NO)_2 \cdot (OH)_2 \cdot OK + H_2O$ in guter Übereinstimmung steht.

0·3108 g Substanz gaben 0·1082 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K.....	15·60	15·35

Bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zur concentrirten wässerigen Lösung der Kaliumverbindung scheidet sich das in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer lösliche Dinitrosomethylphloroglucin in Form kleiner, hellgelb gefärbter Krystallnadeln ab. Die abgesaugte lufttrockene Substanz wird durch Umkrystallisiren aus Essigäther gereinigt. Man erhält hiebei feine gelbe Nadeln, die von siedendem Wasser und Xylol nur schwer, von Alkohol, Benzol und Essigäther hingegen ziemlich leicht gelöst werden. Beim Erhitzen beginnt diese Verbindung bei 150° sich zu verfärben und zersetzt sich bei 154 — 155° C. (uncorr.) ziemlich lebhaft. Das Dinitroso-product enthält ein Molekül Wasser, welches erst bei 100° im Vacuum entweicht. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergibt Werthe, die mit der Formel $C_6 \cdot CH_3(NO)_2(OH)_3 + H_2O$ in bester Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2777 g Substanz gaben 0·3934 g Kohlensäure und 0·0978 g Wasser.
- II. 0·2457 g Substanz gaben $27 \cdot 2 \text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff bei $16 \cdot 5^{\circ}$ C. und 750 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	38·63	—	38·88
H	3·91	—	3·70
N	—	12·94	12·96

Da das Nitrosoprodukt beim Verbrennen im offenen Rohre leicht verpufft, so wurde es im geschlossenen Rohre, mit Bleichromat vermischt, den weiteren Analysen unterworfen. Die hiebei erhaltenen Kohlenstoffzahlen stehen mit den für die vorher angegebene Formel berechneten in guter Übereinstimmung. Die Wasserstoffwerthe hingegen sind um etwa 1% niedriger. Das Brennrohr wurde nämlich, nachdem die mit Bleichromat vermischte Substanz in dasselbe eingefüllt war, evacuirt und etwa 2 Stunden auf 100° erhitzt, um die Feuchtigkeit, die das Bleichromat beim Einfüllen angezogen hatte, zu entfernen. Bei dieser Operation entweicht nun das Krystallwasser, und stehen die bei der nachherigen Verbrennung erhaltenen Wasserstoffzahlen mit den für die 6 Wasserstoffatome, die im eigentlichen Moleküle $C_6CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$ enthalten sind, berechneten in guter Übereinstimmung.

- I. 0·2367 g Substanz gaben 0·3346 g Kohlensäure und 0·0615 g Wasser.
 II. 0·2720 g Substanz gaben 0·3863 g Kohlensäure und 0·0730 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet aus
	I	II	$C_6 \cdot CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$
C	38·55	38·73	38·88
H	2·88	2·98	für 6H .. 2·77

Auch die directe Wasserbestimmung, die bei 100° im Vacuum vorgenommen wurde, ergab einen mit der Formel $C_6CH_3(OH)_3(NO)_2 + H_2O$ übereinstimmenden Werth.

0·2417 g Substanz gaben 0·0200 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	8·27	8·33

Reduction des Dinitrosomethylphloroglucins.

Die alkoholische Lösung des Nitrosokörpers lässt sich durch Zugabe einer salzsauren Zinnchlorürlösung mit grösster Leichtigkeit reduciren, wobei sich die Flüssigkeit zuerst grün und nach beendeter Reaction hellgelb färbt. Nach dem Ausfällen des Zinns wird ein farbloses Filtrat erhalten, welches, im

Vacuum abdestillirt, das Chlorhydrat des 3,5-Diamido-2,4,6-Trioxytoluols hinterlässt. Da jedoch diese Verbindung sehr zersetzlich ist und daher ohne grosse Verluste nicht gereinigt werden kann, so wird dieselbe sofort der Acetylierung unterworfen. Zu diesem Ende wird das im Vacuum getrocknete Chlorhydrat mit viel Essigsäureanhydrid übergossen und so lange im Wasserbade auf 100° erhitzt, bis Lösung der Masse eingetreten ist. Nach dem Abdestilliren des Anhydrids verbleibt ein bräunlich gefärbter Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Derselbe besteht aus zwei Producten, von denen das eine (*a*) in Essigäther ganz unlöslich ist, während das andere (*b*) von diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen wird.

Acetylproduct *a*.

Der in Essigäther unlösliche Antheil kann durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Man erhält hiebei die Verbindung in Form kleiner glanzloser Nadeln, die den Schmelzpunkt $217-218^{\circ}$ C. (uncorr.) zeigen. Die Substanz ist in siedendem Wasser löslich, wird dagegen von Benzol und Äther nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Die bei der Analyse und Acetylbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz erhaltenen Werthe stimmen mit der Formel $C_6CH_3(O.COCH_3)_3(NH.COCH_3)_2$ vollkommen überein.

- I. 0·2601 g Substanz liefern 0·5132 g Kohlensäure und 0·1198 g Wasser.
 II. 0·2385 g Substanz liefern $14\cdot5\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff bei 16° C. und $749\cdot5\text{ mm}$ Druck.
 III. 0·2487 g Substanz gaben Essigsäure, welche $32\cdot9\text{ cm}^3$ zehntelnormaler Kalilauge zur Neutralisation erforderte.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	53·81	—	—	53·68
H	5·11	—	—	5·26
N	—	7·11	—	7·36
COCH ₃	—	—	56·88	56·57

Acetylproduct *b*.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren des mit *b* bezeichneten Theiles aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle lässt sich diese Verbindung leicht reinigen. Dieselbe wird schliesslich in Benzol gelöst, mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt und an einem kühlen Orte längere Zeit stehen gelassen. Das Acetylproduct scheidet sich nun in glänzenden tafelförmigen Krystallen ab, die beim Liegen rasch opak werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 114° C. (uncorr.). Nach dem Trocknen bei 100° gibt die Verbindung bei der Analyse nachfolgende Werthe:

- I. 0·2695 *g* Substanz gaben 0·5606 *g* Kohlensäure und 0·1285 *g* Wasser.
 II. 0·3188 *g* Substanz gaben 16·5 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 745·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C	56·73	—
H	5·29	—
N	—	5·86

Während das Acetylproduct *a* auf Grund der Analysen als normales Pentaacetylderivat des 3,5-Diamido-2,4,6-Trioxytoluols aufzufassen ist, ist die Constitution dieser zweiten Verbindung nicht völlig aufgeklärt. Dieselbe könnte möglicherweise ein Heptaacetylproduct sein, aus welchem ein Molekül Wasser ausgetreten ist. Ob und an welcher Stelle diese Wasserabspaltung vor sich geht, muss erst durch weitere Versuche ermittelt werden.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Dinitrosomethylphloroglucin.

Wird das Dinitrosomethylphloroglucin mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol erwärmt, analog wie dies Goldschmidt und Strauss beim Dinitrosoresorcin angeben, so bildet sich hiebei ein Monoxim.

10 *g* des Nitrosoproductes werden mit 10 *g* Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als 2 Moleküle) und etwa 75 *cm*

Alkohol am Wasserbade gekocht. Hierbei löst sich anfangs das Dinitrosoderivat, bevor es jedoch völlig in Lösung übergegangen ist, beginnt bereits die Abscheidung des Oxims. Nach beiläufig drei Stunden lässt man die Reaktionsmasse erkalten und trennt das abgeschiedene Oxim von den Mutterlaugen. Die Ausbeute an diesem Rohproducte beträgt etwa 80% der theoretisch berechneten Menge. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Benzol und Essigäther äusserst schwer löslich. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die so erhaltene gelb gefärbte, krystallinische Masse zersetzt sich beim Erhitzen bei 189—190° C. (uncorr.) und liefert bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_6CH_3(NO)_3O_2$ in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1432 g Substanz gaben 25·4 cm^3 Stickstoff bei 26° C. und 748·5 mm Druck.
 II. 0·2082 g Substanz gaben 37·7 cm^3 Stickstoff bei 24° C. und 747 mm Druck.¹

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II		
N	19·36	19·94		19·71

Da die Möglichkeit vorhanden war, dass dieser Körper trotz der Constanz des Zersetzungspunktes doch nur ein moleculares Gemisch des unveränderten Dinitrosomethylphloroglucins und eines Dioxims sei, so wurde die Masse erst mit Essigäther ausgekocht, um erstere Verbindung, die in demselben leicht löslich ist, zu entfernen. Allein die hierbei erhaltenen Krystalle zeigten einen Zersetzungspunkt von 193—194° C. (uncorr.), also nahezu denselben, wie das Ausgangsmaterial. Die nach dem Auskochen verbleibende Masse wurde systematisch aus Alkohol fractionirt umkrystallisirt. Der Zersetzungspunkt der einzelnen Krystallisationen erwies sich als nahezu identisch. Er variierte zwischen 186 und 191°. Diese kleinen Unterschiede sind leicht erklärlich, da es sich um keinen Schmelzpunkt,

¹ Die Analysen wurden mit Substanz von verschiedener Darstellung vorgenommen.

sondern um einen Zersetzungspunkt handelt, der doch von der Art des Erhitzens, sowie von anderen Zufälligkeiten abhängig ist. Es ist also durch den Versuch zweifellos erwiesen, dass das analysirte Product eine einheitliche Verbindung, ein Monoxim ist, was übrigens auch die Untersuchung des noch zu besprechenden Reductionsproductes zeigt. Versuche, durch längere Einwirkungsdauer, Anwendung eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat zu einem Dioxim zu gelangen, blieben vorläufig erfolglos, sollen jedoch fortgesetzt werden.

Reduction des Dinitrosomethylphloroglucinmonoxims.

Diese Operation wurde so ausgeführt, wie es Nietzki und Schmidt¹ bei der Darstellung des benachbarten Tetramidobenzols aus dem Dichinoyltetroxim beschreiben. Das feingepulverte Oxim wird zu einer in concentrirter Salzsäure vertheilten überschüssigen Menge Zinnchlorür hinzugefügt, wobei das Ganze schwach erwärmt wird. Nach vollendeter Lösung und Reduction wird das Chlorhydrat des entstandenen Triamidodioxytoluols durch Alkohol gefällt. Die concentrirte salzsaure Lösung, mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, scheidet nach kurzer Zeit feine Nadeln des Chlorhydrates ab. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, werden von mässig concentrirter Salzsäure in der Wärme aufgenommen, in ganz concentrirter Salzsäure, sowie in Alkohol sind sie nahezu unlöslich. Beim Ausfällen des Chlorhydrates aus der Reductionsflüssigkeit darf kein zu grosser Überschuss an Alkohol verwendet werden, da sich sonst an Stelle des salzsauren Salzes eine zinnhaltige, in Wasser unlösliche Verbindung abscheidet. Das Chlorhydrat wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt. Nach öfterem Wiederholen dieser Operation wird es in Form weisser, derber, nadelförmiger Lamellen rein erhalten. Beim Erhitzen derselben bis 350° ist kein Schmelzpunkt zu beobachten, wohl aber tritt starke Verfärbung ein. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung gab Werthe, die

¹ Berl. Ber., 22, 1648.

mit der Formel $C_6 \cdot CH_3(OH)_2(NH_2)_3 \cdot 2HCl$ in bester Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2503 *g* Substanz gaben 0·3157 *g* Kohlensäure und 0·1252 *g* Wasser.
 II. 0·2914 *g* Substanz gaben 44·3 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 15·5° C. und 753 *mm* Druck.
 III. 0·2175 *g* Substanz gaben 32·5 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 22° C. und 753 *mm* Druck.
 IV. 0·2515 *g* Substanz gaben 0·2970 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C	34·39	—	—	—	34·71
H	5·55	—	—	—	5·37
N	—	17·90	17·20	—	17·35
Cl.....	—	—	—	29·26	29·33

Dieses Chlorhydrat wird bei der Reduction des Oxims in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist befähigt, mit Benzil eine Verbindung einzugehen. Das hiebei entstehende Product soll einem näheren Studium unterworfen werden.