

Über die Nitrosierung des Methylphloroglucin- dimethyläthers

von

J. Pollak und M. Solomonica.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Durch das Studium der Nitrosierung des Methylphloroglucinmonomethyläthers¹ konnte Konya nachweisen, dass derselbe das 2-Methyl-5-Methoxy-1,3-Phendiol ist. Der Dimethyläther des Methylphloroglucins kann folglich nur das 2-Methyl-3,5-Dimethoxyphenol sein, was in der Zwischenzeit auch durch anderweitige, noch zu veröffentlichende Versuche, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, seine Bestätigung fand. Die Ergebnisse der Nitrosierung des Methylphloroglucin-dimethyläthers stehen nun mit der Formel desselben auch in Einklang. Ein 2-Methyl-3,5-Dimethoxyphenol kann nämlich nur eine Nitrosogruppe aufnehmen; hiebei können jedoch zwei stellungsisomere Körper entstehen. Auf Grund der älteren Anschauungen war ausschließlich oder zumindest überwiegend die Bildung des *p*-Derivates zu erwarten, während die neueren Beobachtungen hiemit in Widerspruch stehen. So lieferten der Dimethyl-² und der Diäthyläther³ des Phloroglucins bei der Nitrosierung in überwiegender Menge das *o*-Nitrosoderivat, neben wenig *p*-Verbindung, während Henrich⁴ beim Orcin, sowie beim Orcinmonomethyläther ausschließlich das *o*-Nitroso-product erhielt. In Übereinstimmung hiemit lieferte auch der

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 422.

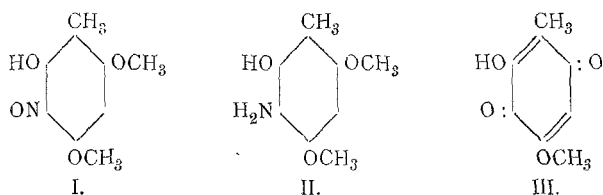
² H. Weidel und J. Pollak, Ebenda, 21, 15.

³ H. Weidel und J. Pollak, Ebenda, 18, 347.

⁴ B., 32, 3419 und Monatshefte für Chemie, 22, 232.

Methylphloroglucindimethyläther ausschließlich ein *o*-Nitrosoderivat (I). Es sind jedoch Anzeichen vorhanden, welche es als möglich erscheinen lassen, dass bei entsprechender Abänderung der Versuchsbedingungen auch ein *p*-Nitrosoderivat entstehen dürfte.

Die Stellung der Nitrosogruppe in dem einzigen erhaltenen Derivate wurde durch das Studium seiner Umwandlungsproducte festgestellt. Dasselbe liefert nämlich bei der Reduction das Chlorhydrat eines Amidophenols (II), welches, da es beim

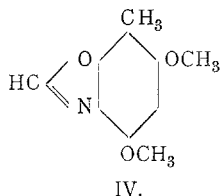


Behandeln mit Harnstoff ein Carbonylderivat gibt, die einzige freie Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Amidogruppe enthalten muss. Da nun die Oxydation mit Eisenchlorid bisher nur bei *p*-Amidophenolen zu Chinonen führte, sollte im vorliegenden Falle kein Chinon entstehen. In Widerspruch hiemit liefert das fragliche *o*-Amidophenol beim Behandeln mit Eisenchlorid ein Chinon (III), welches jedoch nur eine Methoxylgruppe enthält und mit dem von Konya aus dem 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat erhaltenen 2-Methyl-3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon¹ identisch ist. Bei der Oxydation waren also die beiden Chinonsauerstoffatome an die Stelle der Amidogruppe und des zu derselben paraständigen Methoxylrestes getreten. Ob die Bildung eines Chinons aus einem *p*-Amidophenoläther mittels Eisenchlorid vereinzelt bleiben oder ob es möglich sein wird, weitere ähnliche Fälle zu beobachten, mag dahingestellt bleiben. Versuche, aus dem 3,5-Dimethoxy- und 3,5-Diäthoxy-2-Amidophenolchlorhydrat durch Eisenchlorid Chinone zu erhalten, waren bisher erfolglos.

Um weiterhin zu beweisen, dass ähnlich wie bei den anderen bisher studierten Äthern des Phloroglucins und seiner Homologen der eingetretene Rest eine Isonitroso- (:NOH)

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 422.

Gruppe bildet, wurde auch hier die Alkylierung des Nitrosokörpers studiert. Während jedoch bisher stets der Oximäther das Hauptproduct der Reaction war und eine Methenyl-, beziehungsweise Äthenylverbindung sich nur in untergeordneter Menge bildete, wurde im vorliegenden Falle lediglich die Bildung des Methenylderivates (IV) beobachtet:



Diese Thatsache, die allerdings nicht als Stütze für die Isonitrosoformel aufgefasst werden kann, ist jedoch andererseits kein Beweis gegen dieselbe. Die Entstehung einer Methenylverbindung ist zwar mit der Nitrosoform besser vereinbar, allein es ist bekannt, dass Verbindungen, die im allgemeinen als Isonitrosokörper reagieren, in manchen Fällen Derivate des tautomeren Nitrosokörpers liefern; man kann folglich nur den Schluss ziehen, dass das Nitrosoderivat des Methylphloroglucindimethyläthers beim Alkylieren in der Nitrosoform reagierte.

Nitrosierung des Methylphloroglucindimethyläthers.

Der Dimethyläther des Monomethylphloroglucins wurde nach den Angaben von Weidel¹ dargestellt und von dem sich gleichzeitig bildenden Monomethyläther auf die daselbst beschriebene Weise getrennt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Xylol zeigt derselbe den Schmelzpunkt von 60° C. (uncorr.) und lässt sich am zweckmäßigsten auf folgende Weise nitrosieren: Je 5 g des Äthers werden in 30 *cm*³ Alkohol gelöst, mit 2·5 g Essigsäure versetzt und die Lösung auf —6° C. abgekühlt. Hierauf wird eine Lösung von 3·2 g Kaliumnitrit in 6 *cm*³ Wasser allmählich hinzugefügt, wobei die

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 232.

Temperatur nicht über 0° steigen darf. Die Reaktionsmasse wird zunächst einige Stunden mit Eis gekühlt und erstarrt, wenn man sie längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, zu einem schwarzbraunen Krystallkuchen. Nach dem Hinzufügen von circa 20 cm^3 Eiswasser wird von den Krystallen abgesaugt, die dann mit Eiswasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen werden. Aus den Laugen können durch neuerliches Hinzufügen von Eiswasser noch weitere krystallinische Abscheidungen gewonnen werden. Die verschiedenen Krystallisationen wurden, da die Bildung zweier isomerer Verbindungen zu erwarten war, getrennt der Reinigung unterworfen. Dieselben erwiesen sich jedoch bei nahezu allen Nitrosierungen als identisch; nur in einem Falle zeigte die letzte Abscheidung, deren Menge jedoch eine sehr unbedeutende war, ein etwas verschiedenes Aussehen und abweichenden Schmelzpunkt. Diese Abscheidung, die möglicherweise die gesuchte isomere Verbindung darstellt, konnte mit Rücksicht auf die geringe Menge derselben nicht weiter untersucht werden. Alle anderen Krystallisationen zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol den constanten Schmelzpunkt von 160° C. (uncorr.). Auch durch fractionirtes Umkrystallisieren aus Benzol wurden stets nahezu schwarz gefärbte Nadeln vom selben Schmelzpunkte erhalten. Die Ausbeute an Nitrosokörper, der in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich ist und auch von Essigäther und Chloroform aufgenommen wird, beträgt etwa 65% der theoretisch berechneten Menge.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werte, die mit den für die Formel $C_6H_3(OCH_3)_2OH \cdot NO$ berechneten in Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2404 g Substanz gaben 0·4841 g Kohlensäure und 0·1277 g Wasser.
- II. 0·2372 g Substanz gaben 16·0 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 737 mm Druck.
- III. 0·1792 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4150 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$
	I	II	III	
C	54·91	—	—	54·82
H	5·90	—	—	5·58
N	—	7·47	—	7·10
OCH ₃	—	—	30·59	31·47

3, 5-Dimethoxy-2-Methyl-6-Amidophenolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Nitrosproductes wurden je 5 g desselben in der eben erforderlichen Menge Alkohol gelöst und hierauf mit dem Doppelten der berechneten Menge Zinnchlorür, die in Salzsäure gelöst war, allmählich versetzt. Durch die ersten Antheile des Zinnchlorürs färbt sich die erwärmte Reactionsflüssigkeit rothbraun, wird beim weiteren Hinzufügen desselben violettgrün und endlich farblos. Die erkaltete Lösung des Zindoppelsalzes wird im Vacuum im Kohlensäurestrome zur Trockene abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas das Zinn ausgefällt. Der nach dem völligen Eindampfen des Filtrates im Vacuum verbleibende weiße, krystallinische Rückstand wird nach dem Erkalten in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst, filtriert und mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt, im Vacuum zum Krystallisieren gestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat des Reductionsproductes in Form weißer, feiner, dünner Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Das so erhaltene salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol fast unlöslich. Bei Luftgegenwart verfärbt es sich nach einiger Zeit, und auch beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen tritt Zersetzung ein, ohne dass ein Fusionspunkt beobachtet werden könnte.

Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug im Durchschnitte etwa 72%₀ der theoretisch berechneten Menge. Über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebracht, gab das Chlorhydrat bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (OH) \cdot (OCH_3)_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2015 g Substanz gaben 0·3665 g Kohlensäure und 0·1135 g Wasser.
 II. 0·1960 g Substanz gaben 0·1337 g Chlorsilber.
 III. 0·2247 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·4739 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{14}O_3NCl$
	I	II	III	
C	49·60	—	—	49·20
H	6·25	—	—	6·38
Cl	—	16·83	—	16·17
OCH_3	—	—	27·86	28·24

Zur näheren Charakterisierung des Reductionsproductes wurde dasselbe in das Acetylderivat übergeführt. Beim Erwärmen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und etwa dem gleichen Gewichte an Natriumacetat löst sich das Chlorhydrat nach beiläufig einer Stunde vollkommen auf. Die erkaltete Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und scheidet hierbei Öltropfen ab, die bald krystallinisch erstarren. Das so dargestellte Acetylproduct liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Blättchen, die den constanten Schmelzpunkt von 152 bis 155° C. (uncorr.) zeigen. Die Acetylbestimmung, die nach der Methode von Wenzel¹ ausgeführt wurde, ergab einen Wert, der mit dem für ein Triacetylderivat von der Formel $C_6H \cdot CH_3 \cdot (OCH_3)_2 \cdot (O \cdot COCH_3) \cdot N \cdot (COCH_3)_2$ berechneten in guter Übereinstimmung steht.

0·2144 g Substanz gaben Essigsäure, welche 21·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·09073 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{19}NO_6$
CH_3CO	42·31	41·74

Da das Reductionsproduct ein *o*-Amidophenol ist, so gab es beim Behandeln mit Harnstoff das

3, 5-Dimethoxy-2-Methyl-Carbonyl-6-Amidophenol.

Das Chlorhydrat wird, mit der berechneten Menge Harnstoff vermischt, im Glycerinbade erwärmt. Die Masse beginnt oberhalb 100° zu schmelzen, entwickelt bei 150° Gasblasen und erstarrt hiebei allmählich. Sobald beim weiteren Erhitzen kein Ammoniak mehr entweicht, was bei etwa 180° eintritt, lässt man die Schmelze erkalten. Die Reaktionsmasse wird hierauf gepulvert und mit heißem Wasser extrahiert. Der in Wasser unlösliche Rückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol lange feine grauweiße Nadeln, die nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation den constanten Schmelzpunkt von 188 bis 189° C. (uncorr.) zeigen. Die Ausbeute betrug etwa 84% der theoretisch berechneten Menge.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, die mit der Formel $C_6H_3 \cdot CH_3(OCH_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} O \\ NH \end{array} \right\} CO$ in Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1949 g Substanz gaben 11·3 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 12·5° C. und 753·5 *mm* Druck.
 II. 0·2380 g Substanz gaben 13·8 *cm*³ trockenen Stickstoff bei 12·5° C. und 734·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{11}O_4N$
N.....	6·73	6·73	6·69

Durch Oxydation des 3, 5-Dimethoxy-2-Methyl-6-Amidophenolchlorhydrates bildete sich das

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

Zu diesem Behufe wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von Eisenchlorid allmählich versetzt. Anfangs tritt eine grüngelbe Färbung auf, die dann

in Dunkelgrün übergeht, wobei die Abscheidung eines ziegelrothen krystallinischen Niederschlages erfolgt. Sobald beim weiteren Hinzufügen von Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr eintritt, wird von der Krystallmasse abgesaugt und dieselbe mit Wasser bis zum Aufhören der Eisenreaction gewaschen. Die Menge des so dargestellten Chinons beträgt etwa 90% der theoretischen Ausbeute.

Das Chinon wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform, in dem es in der Wärme mäßig leicht löslich ist, gereinigt. Man erhält hiebei ziegelroth gefärbte, feine Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt von 183 bis 185° C. (uncorr.) zeigen. Dieselben sind in Alkohol sehr leicht löslich, geben mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blauviolette, mit Kalilauge eine violette Färbung und sublimieren bei höherer Temperatur.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtconstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werte, die mit der Formel $C_6H \cdot CH_3 \cdot (OCH_3) \cdot (OH) \cdot O_2$ in Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2228 g Substanz gaben 0·4634 g Kohlensäure und 0·0930 g Wasser.
 II. 0·1723 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2434 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_8O_4$
C	56·72	—	57·14
H	4·63	—	4·76
OCH ₃	—	18·68	18·45

Ätherificierung des Nitrosproductes.

Aus dem Nitrosproducte wurde das Natriumsalz und durch Umsetzung mit Silbernitrat aus diesem das Silbersalz dargestellt. Versuche, dieses letztere, welches nicht völlig analysenrein erhalten werden konnte, zu alkylieren, gaben kein günstiges Ergebnis. Bessere Erfolge wurden erzielt, als je 1 g Nitrosproduct, in 10 *cm*³ Methylalkohol gelöst, mit 20 *cm*³

Natriummethylatlösung ($1 \text{ cm}^3 = 0.01 \text{ g Na}$) und mit 18 cm^3 Jodmethyl drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurden. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols und des Jodmethyls verbleibende Rückstand wird in Äther und Wasser aufgenommen. Die mit Sulfitlauge gewaschene ätherische Schicht gibt beim Abdestillieren einen krystallinischen Rückstand, der in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Beim Umkrystallisieren desselben aus fünfzigprocentigem Alkohol scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Öl ab. Beim öfteren Wiederholen dieser Operation, wobei die Lösung auch durch Thierkohle entfärbt wurde, scheiden sich gelblich gefärbte Blättchen der Methenylverbindung ab, die den constanten Schmelzpunkt von 72 bis 74° C. (uncorr.) zeigen. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der theoretisch berechneten Menge.

Die über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachte Substanz gab bei der Analyse, Methoxylbestimmung und Ameisensäurebestimmung, die nach der Acetylbestimmungsmethode von Wenzel ausgeführt wurde, Werte, die mit den für die Formel $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{OCH}_3)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{CH}$ berechneten in Übereinstimmung stehen.

- I. 0.2236 g Substanz gaben 0.5075 g Kohlensäure und 0.1166 g Wasser.
- II. 0.2337 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.5668 g Jodsilber.
- III. 0.2563 g Substanz gaben Ameisensäure, welche 13.0 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0.0377 g Formyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$
	I	II	III	
C	61.90	—	—	62.17
H	5.79	—	—	5.69
OCH_3	—	32.03	—	32.12
HCO	—	—	14.70	15.02