

Über die partielle Hydrolyse des Triamidomesitylens

von

F. Wenzel.

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

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

Im Anschlusse an die vorstehende Arbeit von F. Kaufler möchte ich kurz über eine Beobachtung berichten, welche ich vor einiger Zeit gemacht, bisher aber nicht veröffentlicht habe. Dieselbe steht in naher Beziehung zu der daselbst constatirten Thatsache, dass beim Behandeln von Triamidomesitylen mit Chloroform und Kalilauge zwei Amidogruppen in Isocyanogruppen übergehen, die dritte dagegen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. In ganz ähnlicher Weise ergab die Acetylierung¹ des Triamidomesitylens ein Triacetyldiamidooxymesitylen, indem von den drei gleichwertigen Amidogruppen eine gegen Acetoxyl ausgetauscht wurde. Diese leichte Hydrolysierbarkeit der einen Amidogruppe erschien einigermaßen auffallend, zumal beim Kochen von symmetrischen Triamidobenzolen² mit Wasser ein successiver Austausch der Amidogruppen durch Hydroxyle nicht nachgewiesen werden konnte. Anderseits geht aber umgekehrt der Ersatz von Hydroxylen durch Amidogruppen in den Phloroglucinen bei der Einwirkung von Ammoniak, wie aus den Arbeiten von J. Pollak³ und A. Friedl⁴ hervorgeht, stufenweise vor sich, indem zunächst

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 254.

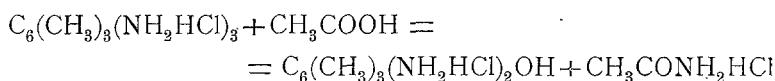
² Ebenda, XVIII, 755; XIX, 223, 236, 249; XXI, 39.

³ Ebenda, XIV, 401.

⁴ Ebenda, XXI, 483.

Monoamidodioxy- und dann Diamidoxybenzole entstehen, während die Überführung der dritten Hydroxylgruppe in die Amidogruppe nicht gelingt.

Mit Rücksicht auf diese Resultate hatte ich Versuche angestellt, von den Triamidobenzolen zu den Diamidooxybenzolen zu gelangen, und habe hiezu jenes Triamidobenzol gewählt, welches am leichtesten hydrolysierbar ist, nämlich das Triamidomesitylen, und konnte in der That zu dem Diamidooxymesitylen gelangen, indem das Chlorhydrat des Triamidomesitylens beim Kochen mit Eisessig im Sinne der Gleichung:



in das Chlorhydrat des Diamidooxymesitylens übergeht.

Zur Ausführung dieser Umsetzung wurden 20 g salzsaures Triamidomesitylen in fein zerriebemem Zustande mit 100 *cm*³ Eisessig übergossen und etwa 4 Stunden im Sieden erhalten. Das Chlorhydrat löste sich hiebei nur in ganz geringer Menge, trat jedoch vollständig in Reaction. Während des Kochens entwichen continuierlich kleine Quantitäten von Chlorwasserstoff, welcher offenbar durch Zersetzung von salzsaurem Acetamid in Freiheit gesetzt wurde. Nach dem Erkalten des Reactionsgemisches wurde das Diamidooxymesitylenchlorhydrat abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch gasförmige Salzsäure aus der Lösung wieder ausgeschieden. Hiebei wurden farblose Nadelchen erhalten, welche bei der Analyse der vacuumtrockenen Substanz das folgende Resultat gaben:

0·2312 g Substanz lieferten 0·2753 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{OH}$
Cl	29·40	29·71

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass im Molecüle zwei Atome Chlor vorhanden sind. Der vollständige Beweis dafür,

dass die vorliegende Verbindung der angegebenen Formel entspricht, konnte durch Darstellung und Analyse des freien

Diamidooxymesitylen

erbracht werden, welches beim Verreiben des Chlorhydrates mit concentrirter Natronlauge unter Eiskühlung abgeschieden wurde. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eiswasser war dasselbe rein weiß. In der kürzesten Zeit aber nahm es selbst im Exsiccator eine intensiv gelbe Färbung an. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Benzol stellte es gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 94 bis 96° dar, welche in Wasser, Äther, Benzol schwer, in Alkohol aber etwas leichter löslich sind.

Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysiert:

0·2301 g Substanz gaben bei $B = 748\cdot3$ und $t = 20^\circ$ $34\cdot2\text{ cm}^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(NH_2)_2OH$
N	16·72	16·88

Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid lieferte das Diamidooxymesitylen dasselbe Triacetylderivat, welches, wie eingangs erwähnt, aus dem Triamidomesitylen gewonnen wurde.