

Über die Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers

von

J. Pollak und G. Gans.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

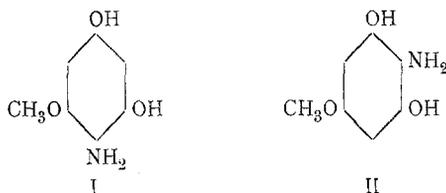
Die Nitrosierung von metaständigen Dioxybenzolen liefert Diisonitrosoverbindungen, in denen, wie dies zuerst Kostanecki¹ festgestellt hat, eine Isonitrosogruppe die Parastellung zu einem Hydroxylreste, die andere hingegen diejenige zwischen den beiden einnimmt. Diese Beobachtung konnte späterhin auch im hiesigen Laboratorium bestätigt werden. Ebenso wurde daselbst nachgewiesen, dass in einwertige Phenole die NOH-Gruppe nicht ausschließlich in Parastellung, sondern auch häufig in Orthostellung zum Hydroxylreste eintritt, so dass in vielen Fällen die Menge des *o*-Isonitrosoproductes diejenige des gleichzeitig gebildeten *p*-Isonitrosoderivates übertrifft. Die Nitrosierung von zweiwertigen Metaphenolen kann nun auch bloß partiell erfolgen; so bildet sich beispielsweise bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Orcin das Mononitrosoorcin, welches Henrich² eingehend studiert hat. Derselbe nahm zunächst *p*-Stellung des Isonitrosorestes zu einer Hydroxylgruppe an, konnte jedoch durch weitere Versuche nachweisen, dass die eingetretene Gruppe sich zwischen beiden Hydroxylresten befindet. Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch bei der partiellen Nitrosierung des Phloroglucinmonomethyläthers die zuerst eingeführte Isonitrosogruppe zwischen die

¹ Berl. Ber., XX, 3133.

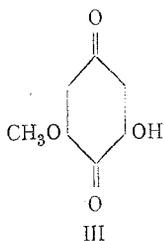
² Monatshefte für Chemie, XVIII, 142; XXII, 232.

beiden freien Hydroxylreste eintritt wie beim Orcin, oder ob sie die Parastellung zu einem derselben einnimmt. Die Einwirkung von Amylnitrit führt nun zu einer Verbindung von letzterwähnter Constitution und nicht zu einem Körper von der beim Nitrosoorcin angenommenen Stellung.

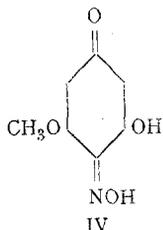
Je nach der Stellung der NOH-Gruppe müssen bei der Reduction zwei verschiedene Amidophenole (I und II)



entstehen. Von diesen kann nur das mit I bezeichnete bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Oxy-Methoxy-Chinon (III) geben,

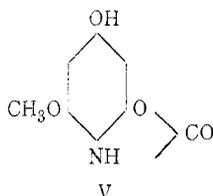


während das andere (II) hierbei entweder nicht reagieren oder analog wie es beim Reduktionsproducte des Mononitroso-methylphloroglucindimethyläthers¹ erfolgt, unter Abspaltung der Methylgruppe, ein Dioxychinon liefern müsste. Die Entstehung des Oxy-Methoxy-Chinons (III) war nun für die Constitution des Amidoproductes beweisend und zeigte demnach, dass dem Monoisonitrosoderivate die Formel IV zukommt:



¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 1902.

Das Amidophenol lieferte weiterhin, da es gleichzeitig die zweite Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Amidoreste enthält, auch mit Harnstoff ein Carbonylderivat (V). Zur weiteren



Charakterisierung wurde es auch in ein Tetraacetylderivat übergeführt.

Besonderes Interesse besaß das Oxy-Methoxy-Chinon, da es, nach der Methode von Thiele¹ acetyliert, ein Derivat eines Pentaoxybenzols liefern konnte. Es bildete sich jedoch unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen ausschließlich ein Monoacetylderivat des Oxy-Methoxy-Chinons.

Die Reduction des oben erwähnten Chinons führte zum Oxy-Methoxy-Hydrochinon, das als Triacetylderivat isoliert wurde.

3-Oxy-5-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der nach den Angaben von Herzig und Aigner² bereitete Phloroglucinmonomethyläther ohne vorherige Reinigung durch Vacuumdestillation verwendet.

Je 1 g, in 3 cm³ Alkohol gelöst, wurde mit einer concen-trierten wässerigen Lösung von 0·4 g Ätzkali und hierauf unter Umrühren mit 0·85 g Amylnitrit versetzt. Während bei Anwendung größerer Mengen die Reactionswärme genügte, um die Nitrosierung mit guter Ausbeute durchzuführen, musste bei nur 1 g zunächst am Wasserbade erwärmt werden. Stets erstarrte die Reactionsmasse beim Umrühren zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol verblieb das hellgelb gefärbte Kalisalz des Nitrosoproductes, welches,

¹ Berl. Ber., XXXI, 1247.

² Monatshefte für Chemie, XXI, 433 ff.

in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die hellrothe krystallinische Nitrosoverbindung lieferte. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und für die Analyse aus 50procentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt hiebei kleine dunkelrothe Nadeln. Die Ausbeute betrug etwa 70% der theoretisch berechneten Menge. Aus den Laugen des Kalisalzes erhält man beim Versetzen mit Wasser und Ansäuern noch etwas Nitrosoprodukt.

Der Nitrosokörper ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich; ein Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht beobachtet werden, beim Erhitzen auf dem Platinblech erfolgte Verpuffung. Zur Verbrennung musste die Verbindung, um plötzliche Zersetzung zu verhindern, mit Bleichromat gemischt werden. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)O(NO)$ berechneten in Übereinstimmung stehen:

- I. 0·2400 g Substanz gaben 0·4372 g Kohlensäure und 0·0845 g Wasser.
 II. 0·2405 g Substanz gaben 16·7 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 741·5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_7O_4N$
C	49·68	—	49·70
H	3·91	—	4·15
N	—	8·01	8·28

Zur genaueren Untersuchung wurde das auf oben beschriebene Art gewonnene Kalisalz nach dem Waschen mit Alkohol in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt. Nach dem theilweisen Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum schied sich das Salz in schönen gelben Krystallen ab. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, zeigt weder deutlichen Schmelz-, noch Zersetzungspunkt. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure

getrockneten Substanz ergab Zahlen, die zeigten, dass ein Atom Kalium eingetreten war.

0·2357 g Substanz gaben 0·1013 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6NO_4K$
K	19·27	18·85

Aus dem Kalisalz wurde das Silbersalz dargestellt, indem vollkommen reines, in Wasser gelöstes Kalisalz mit drei Viertel der theoretisch nothwendigen Menge Silbernitrat in concentrirter wässriger Lösung versetzt wurde, wobei rothbraune Nadeln sich abschieden. Dieselben waren nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln entweder unlöslich oder nur minimal löslich; sie verpufften beim Erhitzen, zeigten aber keine Lichtempfindlichkeit. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0·1998 g Substanz gaben 0·0791 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6NO_4Ag$
Ag	39·59	39·12

3-Oxy-5-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat.

Behufs Reduction des Nitrosophloroglucinmonomethyläthers wurden 10 g desselben in Alkohol gelöst und allmählich mit der doppelten bis dreifachen Menge Zinnchlorür in verdünnt salzsaurer Lösung versetzt. Um Zersetzung zu verhindern, musste das Reactionsgemisch zu Beginn gekühlt werden. Sobald beim Erwärmen die Flüssigkeit sich geklärt hatte, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und filtrirt. Die klare, etwas röthlich gefärbte Flüssigkeit gab, im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure abdestillirt, einen weißen krystallisierten Rückstand. Da sich derselbe bei Luftzutritt und beim Auflösen in Wasser grün

und darauf roth färbte und auch durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht farblos erhalten werden konnte, wurde er aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure gefällt. Die hiebei erhaltenen fast weißen Nadeln hinterließen nach dem Auflösen in Alkohol eine geringe Menge Chlorkalium, welches von unzersetztem Kalisalz herührte. Die hievon filtrirte Lösung gab nach dem Abdunsten des Alkohols im Vacuum einen Rückstand, der, in Wasser gelöst und mit Salzsäuregas gefällt, das reine Chlorhydrat lieferte. Dieses ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Chlorwasserstoffsäure lässt sich durch Silbernitrat ausfällen; bei Zusatz von Ammoniak scheidet sich hierauf unter dem reducirenden Einflusse des Amidoproductes metallisches Silber ab. Die im Vacuum über Kalk getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_2(OCH_3)(OH)_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ berechneten in Einklang stehen.

I. 0·1919 g Substanz gaben 0·3076 g Kohlensäure und 0·0875 g Wasser.

II. 0·2171 g Substanz gaben $13\cdot5\text{ cm}^3$ trockenen Stickstoff bei 16° C. und 745 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O_3NCl$
	I	II	
C.....	43·71	—	43·86
H.....	5·06	—	5·20
N.....	—	7·23	7·31

Bei der Darstellung dieses Körpers zur weiteren Verarbeitung erwies es sich als zweckmäßig, durch Auflösen des Destillationsrückstandes in warmem Alkohol von etwa vorhandenem Chlorkali zu trennen, wobei sich nach dem Abdunsten des Alkohols das Chlorhydrat aschenfrei abschied. Die Ausbeute betrug hiebei 30 bis 40% der Theorie. Man kann jedoch, von der gleichen Menge Phloroglucinmonomethyläther ausgehend, die doppelte Ausbeute an Chlorhydrat bekommen, wenn man das fast in theoretischer Menge erhältliche

Nitrosokalisalz direct reducirt und genau so behandelt wie das Nitrosoprodukt selbst.

Zur näheren Charakterisierung des Amidoproductes wurde daraus das Tetraacetylderivat dargestellt. 1·5 g des Chlorhydrates lieferten, mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid drei Stunden lang gekocht, eine klare Lösung. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, schied sich aus derselben das Acetylproduct erst als dunkelbraunes Öl ab, das aber nach öfterem Umrühren und längerem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle wurde die Verbindung in Form schöner weißer Nadeln erhalten, die den constanten Schmelzpunkt von 127 bis 129° (uncorr.) zeigten. Die Ausbeute betrug etwa 80%. Die Verbrennung und Acetylbestimmung¹ gaben Resultate, die auf ein Tetraacetylderivat von der Formel $C_6H_2(OCH_3)(OCH_3 \cdot CO)_2N(CH_3 \cdot CO)_2$ stimmten.

- I. 0·1672 g Substanz gaben 0·3415 g Kohlensäure und 0·0828 g Wasser.
- II. 0·2570 g Substanz gaben Essigsäure, welche 32·38 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisierte, entsprechend 0·1392 g Acetyl.
- III. 0·2232 g Substanz gaben Essigsäure, welche 27·11 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1166 g Acetyl.
- IV. 0·2099 g Substanz gaben Essigsäure, welche 25·98 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1117 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{17}O_7N$
	I	II	III	IV	
C	55·70	—	—	—	55·72
H	5·50	—	—	—	5·26
CH_3CO	—	54·16	52·28	53·21	53·25

¹ Wenzel, Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

Da das oben beschriebene Methoxy-Dioxy-Amidobenzol ein *o*-Amidophenol ist, erhielt man aus demselben durch Behandeln mit Harnstoff das

1-Oxy-5-Methoxy-Carbonyl-4-Amidophenol.

1 g analysenreines Chlorhydrat wurde mit der anderthalbfachen berechneten Menge Harnstoff verrieben und im Glycerinbade erwärmt. Bei etwa 100° begann die Masse zu schmelzen, bei 150° trat Gasentwicklung auf. Es wurde bis 205° weiter erwärmt und bei dieser Temperatur einige Zeit erhalten, bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu constatieren war. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Masse gab beim Auskochen mit Wasser einen Rückstand, der in heißem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, sich aus diesem in kleinen weißen Krystallen abschied. Das so erhaltene Harnstoffderivat zeigte keinen Schmelzpunkt; beim Erwärmen konnte nur eine allmähliche Zersetzung beobachtet werden, die bei 242° vollständig war. Die Ausbeute betrug etwa 70%. Die Stickstoffbestimmung stimmte mit der Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)\left\{ \begin{array}{l} NH \\ O \end{array} \right\} CO$ überein.

0.2121 g Substanz gaben 14.25 cm^3 trockenen Stickstoff bei 17° C. und 744 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_7O_4N$
N	7.63	7.73

Bei der Oxydation bildete sich aus dem Amidokörper, da er gleichzeitig ein *p*-Amidophenol ist, das

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

Zu diesem Zwecke wurden 2 g in 10 cm^3 Wasser gelöstes Amidochlorhydrat bei der Temperatur von 60° C. allmählich unter Umrühren mit 32 cm^3 einer Lösung von 10 g sublimiertem Eisenchlorid in 100 cm^3 Wasser versetzt. Erst nach Zusatz des

größten Theiles des Eisenchlorids trat eine starke Abscheidung von glänzenden, hellbraunen, unter dem Mikroskope tafelförmigen Krystallen ein, die sich durch weiteren Zusatz von Eisenchlorid nicht merklich vermehrte. Die Menge des verbrauchten Eisenchlorids gleicht fast der theoretisch erforderlichen. Einige Zeit nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen, bis dieses nahezu farblos ablief. Dieses Oxydationsproduct löst sich fast gar nicht in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und Wasser. Der Körper gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune, mit Kalilauge eine violette Lösung. Schmelz- oder Zersetzungspunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeute betrug 40%. Das bei der Oxydation erhaltene Product wurde ohne weitere Reinigung nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zur Analyse verwendet. Die gefundenen Zahlen standen mit den für die Formel $C_6H_2(OH)(OCH_3)O_2$ berechneten in guter Übereinstimmung:

- I. 0·1991 g Substanz gaben 0·3974 g Kohlensäure und 0·0666 g Wasser.
 II. 0·1493 g Substanz gaben 0·2159 g Jodsilber nach Zeisel.
 III. 0·2057 g Substanz gaben 0·2970 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_7H_6O_4$
C	54·44	—	—	54·54
H	3·72	—	—	3·89
OCH_3	—	19·13	19·05	20·12

Beim Versetzen von 1·5 g des Oxy-Methoxy-Chinons mit 60 cm^3 Essigsäureanhydrid und 2 cm^3 concentrirter Schwefelsäure erfolgte in der Kälte auch bei längerem Stehen keine merkbare Einwirkung. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war das Chinon verschwunden, und es hatte sich ein nahezu farbloses Pulver abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde die Reactionsflüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich eine schwarze, anfangs ölige Masse zu Boden setzte, die beim Stehen fest und krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen und

Waschen mit Alkohol war das Product beinahe rein weiß. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhielt man den Körper in schönen weißen Nadeln, welche den constanten Zersetzungspunkt 275 bis 278° (uncorr.) zeigten. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben Zahlen, die mit den für $C_6H_2(OCH_3 \cdot CO)(OCH_3)O_2$ berechneten übereinstimmten und zeigten, dass lediglich ein Monoacetylderivat des Oxy-Methoxy-Chinons sich gebildet hatte.

I. 0.1902 g Substanz gaben 0.3829 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.

II. 0.2432 g Substanz gaben 0.3007 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_8O_5$
C	54.90	—	55.10
H	4.20	—	4.08
OCH ₃	—	16.31	15.81

Auch wenn die Behandlung des so erhaltenen Productes mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte länger fortgesetzt wurde, konnte bisher kein Derivat des Pentaoxybenzols erhalten werden.

Das Oxy-Methoxy-Chinon wurde auch mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung wurde diese im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol herausgespült, der Alkohol im Vacuum abgedunstet. Das so erhaltene Öl konnte weder zum Erstarren gebracht, noch vollständig gereinigt werden. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und in Wasser gegossen gab es ein allmählich erstarrendes Acetylderivat, welches, einigemal in alkoholischer Lösung mit Thierkohle geschüttelt, nach dem Abdunsten des Alkohols eine geringe Menge weißer nadelförmiger Krystalle lieferte, die den constanten Zersetzungspunkt 103 bis 105° C. (uncorr.) zeigten. Die Analysen gaben Zahlen, die mit den für das Triacetylderivat des 3-Oxy-5-Methoxy-Hydrochinons berechneten in Übereinstimmung standen.

- I. 0·1718 g Substanz gaben 0·3494 g Kohlensäure und 0·0769 g Wasser.
 II. 0·2495 g Substanz gaben 0·2040 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{14}O_7$
C	55·46	—	55·31
H	4·97	—	4·96
OCH ₃	—	10·78	10·99
