

Über Nitrosoprodukte der Monoäther des Brenzcatechins

A. Pfob.

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

Mit Rücksicht auf die Bildung von stellungsisomeren Mononitrosoprodukten aus dem Phloroglucindiäthyläther, welche Moldauer¹ beobachtet hat, schien es von Interesse zu sein, festzustellen, ob auch andere Phenoläther sich in analoger Weise verhalten. Deshalb habe ich das so leicht in tadellos reinem Zustande zu erhaltende Guajacol untersucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Verbindung war schon zu wiederholtenmalen Gegenstand von Versuchen. Herzig² erhielt beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in die ätherische Lösung des Guajacols neben Dioxyweinsäure ein Dinitroguajacol vom Schmelzpunkt 122—123° (uncorr.). Best³ konnte bei Behandlung des Guajacols mit Nitrosilchwefelsäure kein Nitrosoprodukt erhalten, sondern fand, dass unter Bildung harziger Zersetzungsproducte ein grosser Antheil des Guajacols unverändert bleibt.

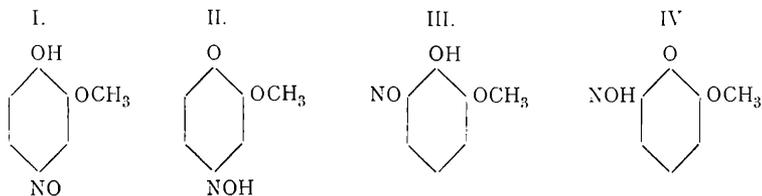
Wie ich nun gefunden habe, entsteht eine Mononitrosoverbindung in sehr guter Ausbeute, und ich will in den folgenden Blättern über meine Erfahrungen berichten.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajacol liegt die Möglichkeit vor, dass die Bildung folgender Verbindungen eintritt:

¹ Monatshefte für Chemie, 17, S. 462.

² Monatshefte für Chemie, 3, S. 825.

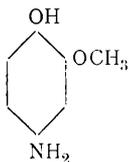
³ Annalen für Chem. und Pharm., 255, S. 185.



Mit Rücksicht darauf, dass die beiden isomeren Nitroso-producte des Phloroglucindiäthyläthers als 3, 5-Diäthoxy-*p*-Chinon-4-monoxim, beziehungsweise als 3, 5-Diäthoxy-*o*-Chinon-2-Monoxim erkannt wurden,¹ war zu erwarten, dass auch aus dem Brenzkatechinmonomethyläther Oxime entstehen, die vom *p*-, respective *o*-Chinon abzuleiten wären und daher durch die Formeln II oder IV auszudrücken sind.

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guajacol unter den von mir eingehaltenen Bedingungen entsteht nur ein Oxim, welches nach der Formel II constituirt ist; denn dieses als 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim zu bezeichnende Product ist identisch mit dem *p*-Nitrosoguajacol, welches Best² aus dem *p*-Nitrosomethyl-*o*-Anisidin durch Einwirkung von Natronlauge erhalten hat. Die aus dem Guajacol direct erhaltene Verbindung gibt wie jenes bei Behandlung mit Hydroxylamin das Methoxychinondioxim, welches durch seinen bei 250° liegenden Schmelzpunkt identificirt wurde.

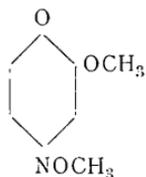
Aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim habe ich eine Reihe neuer Derivate dargestellt. Durch Einwirkung reducirender Agentien (wie Zinnchlorür) bildet sich ein nach der Formel



zusammengesetztes 2-Methoxy-4-Amidophenol, welches bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein diese Formel beweisendes Triacetylderivat liefert.

¹ Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie, 18.
Annalen der Chem. und Pharm., 255, S. 185.

Aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim konnte ich weiters durch Einwirkung von Kalilauge und Jodmethyl einen Oximäther erhalten, dem nachfolgende Constitution



zuzuschreiben ist, da er bei Behandlung mit Zinnchlorür ein Amidoprodukt liefert, welches mit dem aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim gewonnenen identisch ist. Daraus geht hervor, dass das Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das Guajacol als eine Isonitrosoverbindung (Oxim) zu betrachten ist, oder wenigstens in diesem Sinne zu reagieren vermag. Endlich wird bei Behandlung des 2-Methoxy-4-Amidophenols mit Wasser unter hohem Druck entsprechend der gegebenen Constitutionsformel eine kleine Menge des Monomethyläthers des 1, 2, 4-Trioxylbenzols erhalten.

Durch diese Resultate erscheint die gegebene Formel II gerechtfertigt zu sein.

Darstellung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims.

Die Bildung eines Nitrosoproductes lässt sich sehr leicht erzielen, im Falle die Einwirkung von salpetrigsauren Salzen bei tiefer Temperatur und Gegenwart von Essigsäure auf die in Alkohol oder in Alkalien gelöste Substanz vorgenommen wird.

Bei Einhaltung der folgenden Verhältnisse gewinnt man das Product in befriedigender Ausbeute. Je 30 g Guajacol habe ich in circa 50 cm^3 absoluten Alkohols gelöst und dieser Lösung 15 g Eisessig zugegeben. Nachdem die Flüssigkeit in einer Kältemischung auf -2° C. abgekühlt war, wurde in dieselbe eine concentrirte Lösung von 21 g (100%) Kaliumnitrit mit der Vorsicht tropfenweise einfließen gelassen, dass die Temperatur der Flüssigkeit niemals über 0° stieg. Schon der erste Tropfen der Nitritlösung ruft Verfärbung hervor. Die Lösung besitzt Anfangs eine schwach röthlichgelbe Farbe, die schliesslich, sobald alles Nitrit eingetragen, intensiv rothbraun

wird. Weder während des Eintragens, noch während längeren Stehens tritt Entwicklung von Stickoxyd ein. Zur Vollendung der Reaction ist es nämlich nothwendig, die Reactionsmasse bei niederer Temperatur etwa 12 Stunden sich selbst zu überlassen. Wird nach dieser Zeit mit circa 600 cm^3 Eiswasser versetzt, so scheiden sich aus der Lösung fast sofort kleine nadelförmige Kryställchen (*A*) aus, die in eine dunkle schmierige Masse eingebettet erscheinen und welche von der wässerigen Flüssigkeit (*B*) durch Absaugen getrennt werden. Die Ausscheidung *A* wird erstlich mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser farblos erscheint, und hierauf über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das getrocknete Rohproduct wird dann mit absolutem Äther extrahirt, wodurch eine amorphe, harzige, unlösliche Masse entfernt werden kann. Die noch immer dunkel gefärbte, ätherische Flüssigkeit liefert nach der theilweisen Verflüchtigung des Lösungsmittels beim Stehen das Oxim in Form von gelbbraunen Krystallkrusten, deren Reinigung durch neuerliches Auflösen in Äther und Behandlung der Lösung mit Thierkohle erzielt werden kann. Nach öfterem Umkrystallisiren erhielt ich endlich das reine Oxim in Form kleiner gelblichweisser Nadeln. Nach diesem Verfahren erhält man aus 100 g Guajacol circa 65 g Rohproduct, aus welchem circa 40 g der reinen Verbindung erhalten werden.

Die Flüssigkeit *B* gibt beim Schütteln mit Äther an denselben eine ganz kleine Menge des Oxims ab. Ich habe mich vergeblich bemüht, aus dieser dunkelbraun gefärbten Lösung charakterisirbare Producte zu erhalten. Beim Eindampfen scheiden sich tiefbraun gefärbte, vollständig amorphe, noch etwas nach unverändertem Guajacol riechende Massen ab, die allen Reinigungsversuchen widerstanden.

Das Nitrosoproduct ist in Alkohol, Essigäther und Chloroform schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich. Äther und Benzol nehmen die Verbindung etwas schwieriger auf. In Ligroin ist sie nahezu unlöslich. Wasser löst erst in der Siedehitze, und scheint sich diese Lösung theilweise zu zersetzen; dieselbe wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt sich die Substanz

bei 150° dunkel zu färben und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne verflüssigt zu werden. Beim langsamen Abdunsten einer ätherischen Lösung erhält man das Oxim nicht selten in prächtig glänzenden, gelb gefärbten, prismatischen Krystallen.

Die Analysen,¹ die mit der über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_7NO_3$ gerechnet werden konnte.

- I. 0·2963 g Substanz gaben 0·5890 g Kohlensäure und 0·1149 g Wasser.
 II. 0·2173 g Substanz gaben 0·4306 g Kohlensäure und 0·0905 g Wasser.
 III. 0·2159 g Substanz gaben 0·4366 g Kohlensäure.
 IV. 0·2080 g Substanz gaben 17 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 753·1 mm .

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	54·20	54·04	55·11	—	54·90
H	4·27	4·60	—	—	4·57
N	—	—	—	9·47	9·15

Die Methoxylbestimmung, die nach der Methode von Zeisel vorgenommen wurde, ergab:

0·2134 g Substanz gaben 0·3250 g Jodsilber, das entspricht

In 100 Theilen:

	Berechnet
OCH_3 .	20·26
	20·02

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung des Kalisalzes und der Acetylverbindung controlirt.

Kaliumsalz. Bei Zugabe einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung zur concentrirten alkoholischen Lösung des Oxims scheidet sich sofort ein feurig purpurrothes, schön krystallisirtes Salz ab, welches nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol getrocknet wurde. Das Salz ist in Wasser

¹ Die Substanz ist schwierig zu verbrennen, und daher kommt es auch, dass die Analysen I und II einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergaben. Die Verbrennung III wurde mit Bleichromat im Bajonnetrohr vorgenommen; dieselbe lieferte einen richtigen Werth für Kohlenstoff; leider ging die Wasserstoffbestimmung durch einen unglücklichen Zufall verloren.

sehr leicht mit hellrother Farbe löslich, in Alkohol dagegen nahezu unlöslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech zersetzt es sich unter Verpuffung. Die Kaliumbestimmung, mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt, lieferte einen Werth, welcher mit dem aus der Formel $C_7H_6KNO_3$ gerechneten in vollkommener Übereinstimmung steht.

0·2132 g Substanz gaben 0·0970 g Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

		Berechnet
K	.20·46	20·42

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt. Auf Zugabe einer Quecksilberchloridlösung fällt ein orangeroth gefärbter, mikrokrystallinischer Niederschlag aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Erhitzen des trockenen 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims mit circa der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf die Siedetemperatur desselben findet Bildung einer Acetylverbindung statt, welche nach dem Erkalten der Masse in nadelförmigen Krystallen ausfällt.

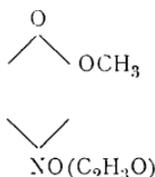
Nach dem Abdestilliren des Anhydrides wurde der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Man erhält die Acetylverbindung schliesslich in Form eines lockeren Haufwerkes, welches aus feinen glanzlosen Krystallbüscheln besteht, die eine schwachgelbe Farbe besitzen. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 156—158° C. (uncorr.). Dabei findet Zersetzung statt. Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Verbindung ergab Zahlen, aus welchen hervorgeht, dass in das 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim ein Acetylrest eingetreten ist.

0·1978 g Substanz gaben 0·4016 g Kohlensäure und 0·0814 g Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	.55·36	55·38
H	4·57	4·61

Die Methoxyl- und die Acetylbestimmung ergaben Werthe, welche mit der aus der Formel



gerechneten in Einklang stehen.

- I. 0·2002 g Substanz gaben 0·2352 g Jodsilber.
- II. 0·3586 g Substanz neutralisirten 18·1 cm³ zehntelnormaler Kalilauge, entsprechend 0·0774 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
OCH ₃	15·56	—	15·89
C ₂ H ₅ O	—	21·58	22·05

Einwirkung von Hydroxylamin.

Trägt man in die alkoholische Lösung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims (2 Theile) eine concentrirte wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Theil) ein, wie dies Best angegeben hat, so scheidet sich beim Stehen nach einigen Stunden eine reichliche Menge einer fast rein weissen, krystallisirten Ausscheidung ab. Die Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Siedehitze löslich ist, gereinigt und bildet gelblichweisse, seidenglänzende Krystallnadeln, die in Wasser ganz unlöslich sind, leicht aber von Alkalien und auch von Äther gelöst werden. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen färbt sich die Substanz bei circa 245° braun und schmilzt zwischen 249—251° C. unter plötzlichem lebhaften Aufschäumen. Alle diese Eigenschaften führt Best als charakteristisch für das Methoxychinondioxim an, so zwar, dass an der Identität meines Productes mit demselben kein Zweifel bestehen kann. Überdies ergab eine Stickstoffbestimmung, die mit der vacuumtrockenen Substanz vorgenommen wurde, einen Gehalt, welcher mit dem aus der Formel C₆H₃(OCH₃)(NOH)₂ gerechneten vollkommen übereinstimmt.

0·1713 g Substanz gaben 25·3 cm^3 Stickstoff bei 744·8 mm und 22° C.

In 100 Theilen:

		Berechnet
N16·34	16·66

In Folge der Bildung des Methoxychinondioxims aus meiner Substanz, welche durch directe Einwirkung von salpetriger Säure auf das Guajacol hervorgegangen ist, erscheint die Identität des *p*-Nitrosoguajacols mit dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim sichergestellt zu sein.

2-Methoxy-4-Amidophenol.

Die Bildung dieser Verbindung aus dem Nitrosoguajacol vollzieht sich ausserordentlich glatt bei Anwendung von Zinnchlorür als Reductionsmittel. Zur Darstellung trägt man in die mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung des 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxims eine concentrirte, mit etwas Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von Zinnchlorür ein. Die Reaction findet schon in der Kälte statt, und so wie eine Spur des Chlorides im Überschuss eingetragen ist, entfärbt sich die gelbgefärbte Lösung vollständig. Die mit Wasser stark verdünnte Reactionsflüssigkeit wird durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit.

Die völlig farblose, vom Schwefelzinn abgesaugte Lösung muss ihrer Luftempfindlichkeit wegen im Vacuum abdestillirt werden. Bei entsprechender Concentration scheiden sich farblose Krystallnadeln des Chlorhydrates ab. Dieselben wurden zur Reinigung in Alkohol gelöst und durch Zugabe von Äther aus dieser Lösung ausgefällt.

So dargestellt bildet das 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat eine vollkommen weisse Substanz. Ihre wässrige Lösung gibt auf Zusatz von verdünntem Ätzkali eine prächtig intensiv violette Farbenreaction. Bei längerem Stehen färbt sich die Lösung allmählig dunkler und nimmt schliesslich eine Missfarbe an. Die Base liess sich der leichten Zersetzlichkeit halber nicht in freiem Zustande abscheiden, und daher habe ich das im Vacuum getrocknete, krystallwasserfreie Chlorhydrat direct der Analyse unterworfen.

Ich erhielt dabei Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_3(OH)(OCH_3)NH_2 + HCl$ gerechneten völlig übereinstimmten.

- I. 0·3321 g Substanz gaben 0·5789 g Kohlensäure und 0·1710 g Wasser
 II. 0·2027 g Substanz gaben 0·1680 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	...47·54	—	48·00
H	5 72	—	5·66
Cl...	—	20·28	20·00

Die Methoxylbestimmung ergab:

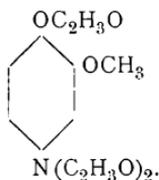
0·2176 g Substanz gaben 0·295 g Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

		Berechnet
OCH_3	...17·96	17·71

Das 2-Methoxy-4-Amidophenol liefert, wie Eingangs erwähnt, bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein

Triacetylderivat



Zur Darstellung desselben genügt es, das gut getrocknete Chlorhydrat mit etwa der zehnfachen Menge des Anhydrids längere Zeit auf 130—140° zu erhitzen. Sobald die Entwicklung von Chloracetyl ihr Ende erreicht hat, was nach circa 2—3 Stunden der Fall ist, wird im Vacuum abdestillirt. Der hinterbleibende braungelb gefärbte, zähe Rückstand erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Behufs Reindarstellung wird derselbe in absolutem Äther gelöst. Die mit Thierkohle geschüttelte Lösung liefert nach dem Verjagen des Äthers ein gelblichweisses Product. Die Lösung desselben in Benzol wird mit Ligroin bis zum Eintritt einer schwachen Trübung versetzt.

Beim Stehen scheiden sich nun nach einiger Zeit völlig farblose oder schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen aus. Die Acetylverbindung ist in Alkohol, Benzol und Essigäther sehr leicht, etwas schwieriger in Äther löslich. Ligroin nimmt nur geringe Quantitäten derselben in der Siedehitze auf. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung wurde zu 101° (uncorr.) gefunden.

Die Verbrennung ergab die mit der vorhin gegebenen Formel übereinstimmenden Werthe:

0·2043 g Substanz gaben 0·4388 g Kohlensäure und 0·100 g Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	58·58	58·87
H	5·43	5·66

Die Acetyl- und Methoxylbestimmungen, welche für die gegebene Constitution beweisend sind, ergaben:

- I. 0·2389 g Substanz verbrauchten $27\cdot5\text{ cm}^3$ Kalilauge ($1\text{ cm}^3\ 0\cdot00556$), entsprechend 0·1152 g Acetyl.
- II. 0·2482 g Substanz gaben 0·2300 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	48·23	—	48·68
CH_3O .	—	12·23	11·69

Bei Behandlung des Acetylproductes mit Salzsäure wird unter Abspaltung von Essigsäure wieder das Chlorhydrat des 2-Methoxy-*p*-Amidophenols zurückgebildet, welches beim langsamen Abdunsten der stark eingeeengten Lösung sich nicht selten in grossen Prismen abscheidet, die sich jedoch sehr bald graugrün färben.

Einwirkung von Wasser auf das 2-Methoxy-4-Amidophenol.

Durch Erhitzen des Trioxyamidobenzols mit Wasser auf $150\text{—}160^{\circ}\text{ C.}$ hat Oettinger¹ das 1,2,3,5-Phentetrol erhalten. Eine ähnliche Spaltung bei meinem Chlorhydrat vorausgesetzt,

müsste den 2-Methyläther des Oxyhydrochinons, der von Will¹ beschrieben wurde, liefern.

Bei mehrstündigem Erhitzen des 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrates mit der 25fachen Menge Wassers auf die Temperatur von 150—160° in der Pfungst'schen Röhre trat eine theilweise Zersetzung ein. Die Reactionsflüssigkeit besitzt eine braungelbe Farbe, und lässt sich derselben mit Äther eine Substanz entziehen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine tiefbraun gefärbte Masse, welche an Ligroin in der Siedehitze eine Substanz abgibt, die sich aus demselben in Form kleiner Krystallblättchen abscheidet. Dieses nur in kleinen Quantitäten gewonnene Product ist in Kalilauge mit blaugrüner Farbe löslich, erwies sich als stickstofffrei und zeigte einen zwischen 79—81° liegenden Schmelzpunkt.

Will gibt den Schmelzpunkt des 2-Methyläthers des Oxyhydrochinons zu 84° an. Demnach scheint es, dass die Zersetzung des Amidogujacols in der erwarteten Art wenigstens theilweise eingetreten ist. Die Menge dieses Oxyhydrochinonäthers war zu gering, um eine Analyse ausführen zu können.

Die nach dem Ausschütteln mit Äther rückbleibende, wässrige Lösung liefert nach dem Eindampfen eine reichliche Krystallisation eines Chlorhydrates, welches jedoch kein unverändertes 2-Methoxy-4-Amidophenolchlorhydrat ist, da dasselbe mit Kalilauge nicht mehr die charakteristische violette Farbenreaction liefert. Auf die nähere Untersuchung dieses Productes bin ich nicht eingegangen.

2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoximäther.

Es gelingt nicht leicht, diesen Äther in grösseren Quantitäten herzustellen, da bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Jodmethyl auf das 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim der grösste Theil desselben unter Bildung harziger, dunkelbraun gefärbter Producte zersetzt wurde.

Am zweckmässigsten erwies sich die Darstellung nach dem folgenden Verfahren: Die methylalkoholische Lösung des Nitrosoproductes (1 Mol.) wird mit frisch vorbereitetem Kalium-

methylat (1 Mol.) versetzt. Hierauf wird der Alkohol so weit abdestillirt, dass eine feuchte Salzmasse zurückbleibt, welche in Äther vertheilt und mit überschüssigem Jodmethyl in eine Röhre eingeschlossen wird. Nach vierstündigem Erhitzen auf 100° war in den Röhren eine braune, schmierige Masse abgeschieden, während der Äther eine dunkelgelbe Farbe angenommen hatte. Der im Wasser vertheilte Röhreninhalt wurde nun wiederholt mit grösseren Ätherquantitäten ausgeschüttelt. Die dunkelbraungelb gefärbte, ätherische Lösung schüttelte man zur Entfernung eines amorphen Nebenproductes mit Wasser, dem etwas Kalilösung zugesetzt wurde, so lange aus, bis sie fast farblos wird. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine hellgelb gefärbte, krystallinische Masse, die, in Benzol gelöst, nach dem Versetzen mit Ligroin bis zum Eintreten einer schwachen Trübung, beim Stehen den Oximäther in Form gelblichweisser, glanzloser Krystalle abschied. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz liegt zwischen $105-106^{\circ}$ (uncorr.).

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwierig dagegen in Wasser. Die Analyse ergab die für die eingangs gegebene Formel berechneten Werthe:

0·2155 g Substanz gaben 0·4517 g CO_2 Kohlensäure und 0·1153 g Wasser.

In 100 Theilen.

		Berechnet
C	.57 16	57·50
H	...5·93	5·39

Die Methoxylbestimmung zeigt den Gehalt von zwei OCH_3 -Resten an:

0·237 g Substanz gaben 0·6266 g Jodsilber.

In 100 Theilen.

		Berechnet
OCH_3	.35·03	37·12

Diese Verbindung charakterisirt sich als ein Oximäther dadurch, dass sie bei der Einwirkung von Zinnchlorür unter Abspaltung von Methylalkohol in das Chlorhydrat des 2-Methoxy-4-Amidophenols übergeht. Die Darstellung und Reinigung

des Reactionsproductes habe ich in derselben Weise, wie dies früher beschrieben wurde, vorgenommen.

Das reine, aus diesem Oximäther gewonnene Chlorhydrat zeigte alle Eigenschaften des aus dem 2-Methoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim durch Reduction gewonnenen Amidproductes.

Die Methoxylbestimmung, die hier ausschlaggebend ist, ergab:

0·2124 *g* Substanz gaben 0·2813 *g* Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

	Berechnet
OCH ₃ 17·55	17·71

Durch die beschriebenen Reactionen und Umsetzungen erscheint einerseits die Identität der Producte, welche auf verschiedene Weise aus dem *p*-Nitrosomethyl-*o*-Anisidin und aus dem Guajacol erhalten wurden, festgestellt, und andererseits erscheint die Constitution der von mir dargestellten Umsetzungsproducte gegeben.

Um eventuell zu einem isomeren Nitrosoprodukt eines Monoäthers zu gelangen, habe ich noch die

Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Brenzcatechinmonoäthyläther

vorgenommen, konnte aber auch in diesem Falle nur die Bildung eines Oxims beobachten. Die Darstellung und Reinigung des offenbar als 2-Äthoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim anzusprechenden Productes führt man ganz in derselben Weise durch, wie dies beim Guajacol beschrieben wurde. Die Ausbeuten an dem Nitrosoprodukt sind wesentlich geringer als wie im früheren Falle. Das gereinigte 2-Äthoxy-4-Monoxim stellt lebhaft glänzende, stark lichtbrechende, hellgelb gefärbte Krystallnadeln dar, die in Alkohol, Essigäther und Benzol leicht löslich sind. Auch in Alkalien ist die Verbindung mit feurig-rothgelber Farbe löslich; aus dieser Lösung fällt durch weitere Zugabe concentrirter Laugen ein grün gefärbtes, krystallisiertes Kalisalz aus: Beim Erhitzen zersetzt sich das Nitrosoprodukt, ohne zu schmelzen.

Die Analysen der exsiccator-trockenen Substanz lieferten Zahlen, aus welchen die Formel $C_8H_9NO_3$ gerechnet werden konnte:

- I. 0·2182 g Substanz gaben 0·4604 g Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.
 II. 0·2102 g Substanz gaben 15·5 cm^3 Stickstoff bei 754 mm und 16·5° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	..57·51	—	57·49
H	11	—	5·39
N	—	8 58	8·38

Die Äthoxylbestimmung ergab ein Resultat, welches bewies, dass das 1-Äthoxy-*p*-Chinon-4-Monoxim einen OC_2H_5 -Rest enthält:

0·2067 g Substanz gaben 0·2930 g Jodsilber, entsprechend:

In 100 Theilen:

		Berechnet
OC_2H_5	.27·26	26·95

Am Schlusse dieser Untersuchung sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für seine liebenswürdige Unterstützung bei derselben meinen ergebensten Dank zu sagen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [106_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Pfob A.

Artikel/Article: [Über Nitrosoprodukte der Monoäther des Brenzcatechins. 483-496](#)