

Über einige Derivate des Oxyhydrochinontriäthyläthers

von

E. Brezina.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1901.)

Während die Äther des Pyrogallols und insbesondere des Phloroglucins ziemlich genau studiert sind, gilt dies keineswegs ebenso von jenen des Oxyhydrochinons. Von Derivaten dieser Äther kennt man nur einen Dinitrotrimethyläther.¹ Der Grund liegt wohl vor allem in der umständlichen Art der bisherigen Darstellungsmethoden.² Vom Oxyhydrochinon selbst giengen J. Herzig und S. Zeisel³ aus, indem sie dasselbe mit Jodäthyl und Kali alkylierten; sie erhielten als kaliunlöslichen Theil ein braunes Öl, das aber auch bei Einstreuen von Oxyhydrochinontriäthyläther nicht erstarrte. Nun ist jetzt durch die Reaction von J. Thiele⁴ das Oxyhydrochinontriacetat leicht und sehr rein in größerer Menge zu erlangen. Mit diesem nahm ich die Versuche von Herzig und Zeisel auf, indem ich dasselbe in einer Operation mit Kali verseifte und mit diesem und Jodäthyl alkylierte. Das Nähere über das Verfahren und die Resultate soll demnächst veröffentlicht werden; hier sei nur das auf den Triäthyläther bezügliche angeführt.

¹ Berl. Ber., XXI, 606.

² W. Will, Berl. Ber., XVI, 2114; W. Will und K. Albrecht, Berl. Ber., XVII, 2108; W. Will und W. Pukall, Berl. Ber., XX, 1133; O. Wiesinger, Monatshefte für Chemie, XXI, 1017.

³ Monatshefte für Chemie, X, 144.

⁴ Berl. Ber., XXXI, 211.

Oxyhydrochinontriäthyläther.

Bei der Äthylierung resultierte als kaliunlöslich ein Öl, das im Vacuum destilliert wurde. Aus dem Destillate schieden sich bei 0° größere Mengen eines festen krystallisierten Körpers ab, die bei derselben Temperatur abgesaugt wurden und, mit etwas Alkohol nachgewaschen, den Schmelzpunkt 33° (im zugeschmolzenen Röhrchen) zeigten; Will gibt für den Oxyhydrochinontriäthyläther den Schmelzpunkt 34° an.

0·1487 g Substanz gaben 0·4995 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8(OC_2H_5)_3$
OC_2H_5	64·42	64·31

Der Körper ist also Oxyhydrochinontriäthyläther. Er wird mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte roth, in der Hitze grün, wobei die Säure theilweise zu Schwefeldioxyd reducirt wird.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden so 10 bis 20% der Theorie rein gewonnen. Es ist aber jedenfalls in dem Öle weit mehr Triäther enthalten, wie seinerzeit nachgewiesen werden wird.

Es scheint sich Oxyhydrochinon im Gegensatz zum Brenzkatechin und Hydrochinon, die nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel nur die echten Äther liefern, und zum Phloroglucin, bei dem nur Pseudoäther nachgewiesen werden konnten, wie Resorcin, symmetrisches Orcin, Diresorcin und Pyrogallol zu verhalten. Da mir größere Mengen des Oxyhydrochinontriäthyläthers zur Verfügung standen, unternahm ich es, zur besseren Charakterisierung dieser Substanz einige Derivate derselben darzustellen.

Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

Der Triäther lässt sich ungemein leicht nitrieren, selbst mit verdünnter Salpetersäure. Es wurden 5 g des Äthers mit 30 cm^3 Wasser und 10 cm^3 concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt. Der Äther schmilzt und färbt sich

roth; nach kurzer Zeit vom Wasserbade genommen, erstarrt das Öl. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte das Product den constanten Schmelzpunkt 108 bis 109° (uncorr.). Die Analysen zeigen einen Mononitrotrioxybenzoltriäthyläther an.

0·2002 g Substanz gaben 9·8 cm^3 Stickstoff bei 16° und 750·3 mm.

0·1507 g Substanz gaben 0·4178 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2NO_2(OC_2H_5)_3$
N	5·54	5·50
OC_2H_5	53·83	53·34

Der Körper ist in Äther, Eisessig, Benzol und Alkohol löslich und krystallisiert aus letzterem in gelben Nadeln.

Er entsteht in obiger Reaction in 60- bis 70procentiger Ausbeute (roh). Reiner und in besserer (bis zu 80procentiger) Ausbeute erhält man den Körper auf folgende Weise: Es werden 2 g des Triäthyläthers in 10 cm^3 Eisessig gelöst und allmählich 2 cm^3 concentrirte Salpetersäure (in 8 cm^3 Eisessig gelöst) hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird zuerst roth, dann wieder heller; man gießt in Wasser, wobei der Nitrokörper als hellgelber Niederschlag ausfällt.

Stellungsnachweis.

Nachdem beim Nitrieren von 1, 2, 3-Triäthoxybenzol¹ 1, 2, 3-Triäthoxy-5-Nitrobenzol entsteht, so war im vorliegenden Falle ein 1, 2, 4-Triäthoxy-5-Nitrobenzol zu erwarten. War dies wirklich der Fall, so konnte man möglicherweise aus dem Reductionsproducte durch Oxydation zu einem Chinon kommen. Zu diesem Zwecke wurde folgendermaßen verfahren.

10 g des Nitrokörpers wurden mit circa 50 g 80procentigem Zinnchlorür und 80 g concentrirter Salzsäurelösung unter Hinzufügen von etwas Eisessig auf 50 bis 60° erhitzt; als nach einiger Zeit durch die Reaction starke Erwärmung eintrat, wurde dieselbe durch Kühlen gemildert, endlich wurde mehrere

¹ H. Schiffer, Berl. Ber., XXV, 722.

Stunden auf obgenannter Temperatur gehalten. Auch so hatte sich nicht alles gelöst; die verdünnte und vom Ungelösten abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum eingedampft, durch Schwefelwasserstoff entzinnt, nochmals im Vacuum eingedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen.

Glatter als in der eben angeführten Darstellung vollzieht sich die Reduction, wenn man zum Reactionsgemische soviel Alkohol zusetzt, dass in der Wärme alles gelöst wird, und einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Doch scheint hier die Möglichkeit einer Entäthoxylierung nicht so ausgeschlossen.

Die Lösung des Amidotriäthoxybenzolchlorhydrates färbt sich an der Luft rasch violett; sie wurde auf 50 bis 60° erwärmt und von einer Eisenchloridlösung (aus sublimiertem FeCl_3) so lange zugesetzt, bis eine verdünnte Probe die Eisenoxydsalzreaction gab. Dabei schied sich ein massiger, dunkler Niederschlag ab, während die Lösung tiefroth erschien. Sie wurde sammt der Ausscheidung mit Essigäther mehrmals ausgeschüttelt. Aus der ersten Extraction schieden sich beim Verdunsten gelbe Nadeln aus, die mit concentrirter Schwefelsäure rothviolett wurde; die weiteren Extraktionen waren dunkel und gaben mit demselben Reagens eine intensive Blaufärbung; sie wurden mit der ersten nicht vereinigt. Die erste wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisiert; es resultierte so eine äußerst geringe Quantität von schwefelgelben Kryställchen vom Schmelzpunkte 186° (uncorr.). R. Nietzki und F. Rechberg¹ geben für das 2,5-Diäthoxychinon den Schmelzpunkt 183° an. Der Körper löste sich, wie auch die citierten Autoren angaben, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf und sublimiert theilweise unzersetzt unter Verbreitung eines Vanillegeruches, der übrigens auch beim Erhitzen der wässrigen Lösung, mit welchem Solvens das Chinon etwas flüchtig ist, bemerkbar ist. Da nach der Art der Darstellung und den Eigenschaften ein Chinon vorlag, so war nur zu entscheiden, ob 2,5-Diäthoxychinon oder durch Entäthoxylierung 2,5-Dioxychinon entstanden war. Dies geschah durch die Äthoxylbestimmung.

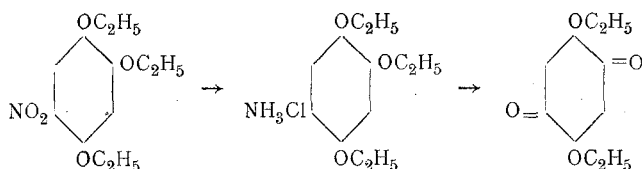
¹ Berl. Ber., XXIII, 1213.

0·088 g Substanz gaben 0·2692 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5	47·77	45·98

Es liegt also das 2,5-Diäthoxychinon vor, und der Nitro-körper ist demnach 1,2,4-Äthoxy-5-Nitrobenzol. Die Reduction und Oxydation vollzieht sich nach nebenstehendem Schema.



Weitere Nitrierungsversuche.

Es wurden auch Versuche gemacht, höher nitrierte Körper darzustellen, von denen der Dinitrooxyhydrochinontriäthyl-äther wegen seiner Beziehungen zum Pentaoxybenzol von Interesse wäre. Es war auch Aussicht vorhanden, den Körper zu erhalten, da betreffs des Trimethyläthers eine entsprechende Angabe von W. Will¹ vorliegt. Derselbe gibt an, bei Auflösen von Oxyhydrochinontrimethyläther in kalter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2 und Auskrystallisierenlassen, ein Dinitrotrimethoxyhydrochinon erhalten zu haben, von dem er weder Reinigungsverfahren, noch Schmelzpunkt, sondern nur eine Stickstoffbestimmung mittheilt. Ich versuchte auf analogem Wege zu einem Dinitrokörper zu gelangen und gab zu 5 g Triäthoxyhydrochinon allmählich 20 *cm*³ einer Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·2. Anfangs trat Reaction ein, die dann stillstand; es bildeten sich feste Klumpen von Krystallen, die, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, an dem Schmelzpunkte als Mononitrotriäthoxyhydrochinon erkannt wurden. Die Ausbeute war hiebei eine mäßige.

Auch andere Versuche, den Triäther, respective den Mononitrokörper in heißem Eisessig zu nitrieren oder den Triäther

¹ Berl. Ber., XXI, 606.

in rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·4 aufzulösen, gaben theils geringe Mengen des Mononitrotriäthyl-oxyhydrochinons, theils war alles wasserlöslich, also wohl oxydiert.

Fügte ich zu einer Lösung von Triäther in Eisessig allmählig unter Kühlung eine ebensolche von concentrirter Salpetersäure, dann von englischer Schwefelsäure, so erhielt ich wohl in einzelnen Fällen höher schmelzende Körper, doch in so geringer Menge, dass an eine Reinigung nicht gedacht werden konnte.

Jedenfalls besteht gegen die Bildung von höheren Nitrierungsproducten des Äthers ein gewisser Widerstand, der mit der Leichtigkeit contrastiert, mit der der Mononitrotriäthyläther entsteht.

Monobromoxyhydrochinontriäthyläther.

Derselbe entsteht sehr leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute, wenn man den Triäthyläther in Äther löst und solange Brom zusetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Die dabei verbrauchte Brommenge entspricht zwei Atomen Brom auf ein Molecül $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Die ätherische Lösung wird mit Sulfidlösung, dann mit Wasser gewaschen und abdunsten gelassen. Das Bromproduct krystallisiert theils in durchsichtigen Platten, theils in dichten Aggregaten; es wird unter Kalilauge umgeschmolzen und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. So wurden weiße, etwas fettig schimmernde Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 51 bis 52° (im zugeschmolzenen Röhrchen) zeigten. Es gaben:

0·2737 g Substanz 0·1805 g Bromsilber.

0·2196 g Substanz 0·5370 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br(OC_2H_5)_3$
Br	28·06	27·65
OC_2H_5	46·90	46·74

Es liegt also ein Monobromoxyhydrochinontriäthyläther vor. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol

löslich; er färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure roth. Zwei Stunden mit alkoholischem Kali gekocht und durch Wasser ausgefällt, zeigt er den unveränderten Schmelzpunkt; in der Lösung konnte kein Brom nachgewiesen werden.

Dieses Bromderivat ist auch von O. Wiesinger¹ erhalten worden; derselbe konnte mit Hilfe dieses Körpers die Identität seines Reactionsproductes mit dem Triäthyloxyhydrochinon constatieren und damit den Stellungsnachweis seiner Nitrodialkylbrenzkatechine erbringen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromoxyhydrochinontriäthyläther.

Diese Einwirkung wurde in der Absicht studiert, eventuell ein Bromnitroderivat zu erhalten. Doch resultierte bei allen Versuchen der oben beschriebene Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

2 g des Bromproductes wurden mit 12 cm^3 Wasser und 4 cm^3 concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, dann erkalten gelassen. Es schieden sich feste Massen ab, die filtrirt und mit Wasser gewaschen wurden. In der Lösung wurde die Anwesenheit von Brom constatirt. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, zeigte das Reactionsproduct das Aussehen des Nitrotriäthers und den Schmelzpunkt 107 bis 108° (uncorr.), auch ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem Nitrokörper ergab dasselbe Resultat. Ferner wurden 2 g des Bromproductes in 10 cm^3 Eisessig gelöst und 2 cm^3 concentrirte Salpetersäure in 10 cm^3 desselben Lösungsmittels hinzugefügt, dann in Wasser gegossen. Es resultierten 1.6 g eines gelben Körpers, der, aus Alkohol zweimal umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 108 bis 109° (uncorr.) zeigte.

Es war also in beiden Fällen eine Substitution von Brom durch die Nitrogruppe erfolgt, eine Reaction die bisher meines Wissens nur in wenigen Fällen² beobachtet wurde, während die analoge von Jod durch die Nitrogruppe nicht gar so selten ist. Die größte Ähnlichkeit mit dem vorliegenden Falle zeigt

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 1019.

² H. E. Armstrong und E. C. Rossiter, Proc. Chem. Soc., 1891, 87 und 89; Berl. Ber., XXIV, Ref. 721; J. Rosenberg, Berl. Ber., XVIII, 3027.

das Verhalten des Tribromphenols, das, wie Henry E. Armstrong und Georg Harrow¹ zeigten, bei directer Nitrierung in Orthobrom- α -Dinitrophenol, in Eisessiglösung mit einem Molecül Salpetersäure in Diorthobromparanitrophenol und endlich in Pikrinsäure² übergeht. Die Leichtigkeit, mit der die Umwandlung bei dem Oxyhydrochinontriäther vor sich geht, steht in Einklang mit der glatten Substitution eines Wasserstoffes durch Brom oder die Nitrogruppe.

Es liegt in der beschriebenen Reaction auch ein Anzeichen für die Stellung des Bromtriäthyläthers vor. War es schon von vornherein sehr wahrscheinlich, dass das Brom an derselben Stelle eintritt, wie die Nitrogruppe, so ist dies durch die Umwandlung in das Nitroproduct von bekannter Stellung nahezu sichergestellt, — nicht absolut, denn es ist gerade bei der Nitrierung eines Halogenphenoläthers, des Jodanisols, respective Jodphenetols³ eine Verschiebung des Jodatoms von der Para- in die Orthostellung constatirt worden. Allerdings zeigen die analogen Bromderivate die Umlagerung nicht.

Versuche, vom Bromproducte mit Chlorkohlensäureester oder nach Kekulé⁴ zu einer Triäthoxyhydrochinoncarbon-säure zu gelangen, ergaben leider kein positives Resultat. Es hätte dies ein weiteres Argument für die Stellung sein können, da eine derartige Säure von Will⁵ aus dem Äsculetin dargestellt wurde und also nach den Arbeiten von Gattermann⁶ sehr wahrscheinlich 2,4,5-Triäthoxybenzoesäure ist.

Tribromoxyhydrochinontriäthyläther.

Lässt man auf das Monobromderivat in der Kälte in eisessigsaurer Lösung Brom einwirken, so fällt ein schmutzig-grüner Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen löst und der nicht näher untersucht wurde. Fügt man aber zur heißen Lösung Brom, so verschwindet die Bromfärbung vollkommen,

¹ Chem. Soc. Journ., 1876, 1, 474; Jahrb., 1876, 446.

² Beilstein, 3. A., II, 674.

³ Fr. Reverdin, Berl. Ber., XXIX, 997 und 2595.

⁴ Ann., CXXXVII, 178.

⁵ Berl. Ber., XVI, 2113.

⁶ Berl. Ber., XXXII, 282, 288.

ohne dass die erwähnte Fällung auftreten würde. Zu 3 g Monobromproduct, die in 30 cm^3 Eisessig gelöst waren, wurden bei Wasserbadtemperatur 10 g Brom hinzugefügt und kurze Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther gegossen, mit Wasser geschüttelt, dann mit wässriger schwefeliger Säure und Wasser gewaschen, der Äther abgedunstet. Die zurückbleibenden Krystalle wurden unter Kalilauge umgeschmolzen. So wurden 3.7 g, also circa 80% der theoretischen Ausbeute eines Productes erhalten, das, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 72 bis 73° (uncorr.) zeigte. Es gaben:

0.2128 g Substanz 0.3386 g Jodsilber nach Zeisel.

0.2309 g Substanz 0.2923 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
O_2C_5H ...	30.51	30.23
Br	53.68	53.66

Der Körper ist also Tribromoxyhydrochinontriäthyläther. Er ist in Alkohol, Eisessig und Äther löslich; mit alkoholischem Kali spaltet er kein Brom ab.

Einwirkung von Brom auf den Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther.

War bei der Nitrierung von Bromtriäther kein Bromnitroderivat erhalten worden, so konnte dasselbe doch bei der Bromierung des Nitroproductes entstehen. Doch auch das geschah nicht. Fügt man Brom zu einer ätherischen Lösung des Nitroproductes, so ist keine Reaction zu bemerken, wohl aber bei einer essigsäuren Lösung in der Wärme. Es wurden 3.8 g des Nitrokörpers, die in 100 cm^3 Eisessig gelöst waren, bei Wasserbadtemperatur mit 8 cm^3 Brom versetzt und eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther gegossen, mit wässriger schwefeliger Säure und Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde ein Öl erhalten, das mit Kalilauge kurze Zeit erhitzt wurde. Es erstarrte, und es wurden so 2.9 g (circa 44% der Theorie) eines Körpers erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 72 bis 73° (uncorr.)

zeigte. Die Analysen ergaben keine sehr befriedigenden, aber zur Identifizierung des Körpers als Tribromoxyhydrochinontriäthyläther genügende Zahlen. Es war also die Nitrogruppe durch Brom ersetzt worden. Diese Reaction ist nicht eben selten,¹ doch tritt sie gewöhnlich erst bei höherer Temperatur mit freiem Brom (und Überträgern) ein, während hier das Brom schon bei 100° und in Lösung substituiert. Nur bei der Pikrinsäure² wird schon mit wässrigem Brom bei gelindem Erwärmen eine der beiden zur Hydroxylgruppe benachbarten Nitrogruppen ausgetauscht; es entsteht *o*-Brom-*o,p*-Dinitrophenol. Wie erwähnt zeigt auch umgekehrt das Tribromphenol in seinem Verhalten gegen Salpetersäure die größte Ähnlichkeit mit dem Bromhydrochinontriäthyläther.

Verhalten des Tribromoxyhydrochinontriäthyläthers gegen Salpetersäure.

Es wurde Tribromäther einerseits mit reiner concentrirter Salpetersäure, anderseits in Eisessig mit demselben Reagens, kurze Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen; es entstand jedesmal eine weiße Fällung, die den Schmelzpunkt 72 und 73° (uncorr.) zeigte; es war also keine Einwirkung zu constatieren, während das Monobromproduct unter sonst gleichen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromabspaltung zeigte. Wurde dagegen das Tribromproduct in rauchender Salpetersäure (specifisches Gewicht 1·4) gelöst, so entstand mit Wasser eine gelbe Fällung, und Brom wurde, wie mit Silbernitrat constatirt wurde, abgespalten. Der Körper enthält Brom, gab aber keine Stickstoffreaction und war in Kalilauge löslich. Er dürfte also kein Nitrokörper, sondern ein Oxydationsproduct (Chinon) sein. Da die Ausbeute eine schlechte war, so wurde er nicht näher untersucht. Jedenfalls ist durch diese Versuche nachgewiesen, dass in dem Tribromäther das Brom ungleich schwerer abgespalten wird als im Monobromderivat.

¹ Berl. Ber., XIV, 907, 1168; Ann., CXXXVII, 169; Jahrb., 1876, 370; Berl. Ber., XXIV, 2939, 3749; Berl. Ber., XVIII, 530.

² Henry E. Armstrong, Berl. Ber., VI, 649.

Die Versuche mit dem Oxyhydrochinontriäthyläther ergaben also, dass derselbe große Neigung zur Substitution einerseits und zur Oxydation anderseits zeigt, welche letztere vielfach eine weitere Substitution verhindert.

So verfärbt sich der Äther mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte stark; die Salpetersäure substituiert sehr leicht eine Nitrogruppe, dagegen war kein höher nitrierter Körper zu erhalten; Brom endlich gibt sowohl ein Mono-, als auch ein Trisubstitutionsderivat.

Bemerkenswert ist die Leichtigkeit mit der Brom und Nitrogruppe gegeneinander ausgetauscht werden können und bezüglich derer der vorliegende Phenoläther mit dem Phenol in seinen Trisubstitutionsderivaten zu vergleichen ist.

Was die Stellung der eintretenden Gruppen betrifft, so besetzt die Nitrogruppe sicher, das Bromatom sehr wahrscheinlich die Stelle 5 des 1,2,4-Triäthoxybenzols, an der ja auch die Cumarinbildung im natürlich vorkommenden Äsculetin nach den Untersuchungen von Gatterman¹ eingreift.

¹ L. c.