

Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl- und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol

Von

J. Herzig, k. M. K. Akad., und F. Wenzel

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Die Rolle des 2.4.6-Trinitro-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzols als künstlicher Moschus in der Chemie der Riechstoffe ließ es wünschenswert erscheinen, durch Reduktion und Hydrolyse dieses Stoffes das entsprechende Phloroglucin darzustellen und genauer zu studieren.

Die Darstellung des Aminoderivates in Form des Chlorhydrates begegnet keinen Schwierigkeiten, aber die Hydrolyse desselben zeigte, daß dabei die tertiäre Butylgruppe vollkommen abgespalten wird und gewöhnliches Methylphloroglucin entsteht. Bei der Identifizierung des letzteren konnte eine interessante Dimorphie des Acetylproduktes desselben beobachtet werden. Bei der ersten Darstellung wurde ein Produkt erhalten vom Schmelzpunkt 54 bis 56 (Weidel¹ 52°). Diese Verbindung ging bei einer mißglückten Analyse verloren und seither trat immer nur eine Verbindung auf, welche bei 76° schmolz. Aber auch ein nach Weidel aus Trinitrotoluol erhaltenes Methylphloroglucin gab jetzt ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 76°. An der Identität beider Körper ist

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 223 (1898).

also nicht zu zweifeln und die Darstellung des Acetylproduktes vom Schmelzpunkt 52° dürfte wohl nach einiger Zeit, vielleicht in einem anderen Laboratorium, wieder gelingen.

Bemerkenswert ist noch die eine Beobachtung, daß bei der Acetylierung des Chlorhydrates des 2.4.6-Triamino-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzols eine Aminogruppe gegen den Acetylrest ausgetauscht wird, ein Vorgang, der nicht ohne Analogie dasteht. Bei den Versuchen mit dem 2.4.6-Trinitro-tert.-Butylxylol zeigte es sich, daß auch hier bei der Hydrolyse die tertiäre Butylgruppe abgespalten wurde, so daß als Endprodukt das Dimethylphloroglucin auftrat. Es konnten aber bei dieser Gelegenheit noch einige andere Beobachtungen gemacht werden.

Die Abspaltung der Tertiärbutylgruppe geht bisweilen schon bei der Reduktion vor sich. Das Chlorhydrat des Triamino-tert.-Butylxylols ist daher nicht so leicht rein zu erhalten. Von der Abspaltung der tertiären Butylgruppe abgesehen, werden aber auch die Aminogruppen infolge partieller Hydrolyse durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Aus dem rohen Reduktionsprodukt konnten drei Verbindungen isoliert werden, nämlich: die Chlorhydrate des Triamino-tert.-Butylxylols, Triaminoxylols und Diaminooxyxylols. Die Mengenverhältnisse der erhaltenen Chlorhydrate waren verschieden und trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß ein bestimmtes Resultat immer mit Sicherheit hätte erzielt werden können. Den Eintritt einer partiellen Hydrolyse schon bei der Reduktion hat auch Weisweiler¹⁾ beim Trinitroäthylbenzol beobachtet.

Bei der weiteren Charakterisierung des Triaminoxylols und des Diaminooxyxylols ergab sich die Tatsache, daß bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein ein Hexa- beziehungsweise Pentaacetylderivat entstand. Es sind also die Aminogruppen als vollkommen acetyliert zu betrachten.

Wie ein direkter Versuch zeigte, liefert auch ganz reines Triamino-tert.-Butylxylol bei der Hydrolyse Dimethylphloroglucin.

¹ Monatshefte für Chemie 21, 39 (1900).

Über die Form, in welcher sich die tertiäre Butylgruppe bei der Hydrolyse abspaltet, gaben unsere Versuche keinen ganz sicheren Aufschluß. Die Abspaltung eines Butylens konnte nicht nachgewiesen werden und so ist es denn nicht unwahrscheinlich, daß sich das Trimethylkarbinol bildet. Beim Benzoylieren des Destillates nach der Hydrolyse konnte in der Tat eine sehr geringe Menge eines Öles erhalten werden, welches den Geruch der Benzoessäureester besaß. Für eine weitere Identifizierung war die Menge zu gering.

Die Abspaltbarkeit der Alkylgruppen scheint jedenfalls sehr stark von der Größe und Verzweigung derselben abhängig zu sein. Bei der Darstellung des Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Aethylphloroglucins sind seinerzeit keine Anzeichen für die Anwesenheit von Phloroglucin beobachtet worden und auch in den jetzt untersuchten Fällen haben die Methylgruppen sich als vollkommen resistent erwiesen. Jedenfalls werden sich auf dem Wege der Hydrolyse Phloroglucine mit großen, namentlich verzweigten Alkylresten kaum darstellen lassen.

Auch durch Alkylierung des Phloroglucins mittels Kali und Jodalkylen wird man diese Substanzen wahrscheinlich nicht erhalten können, da wieder ein ähnliches Verhältnis obwaltet. Nach Kaufler¹ nimmt die Fähigkeit der Bildung von Pseudoäther mit der Größe und Verzweigung des Alkyls bedeutend ab und es ist nicht unmöglich, daß z. B. beim Tertiärbutylrest überhaupt nur noch echte Äther des Phloroglucins entstehen.

I. Über das 2.4.6-Trinitro-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzol von E. Taigner.

Reduktion der Nitroverbindung.

Als Ausgangsmaterial diente das von der »Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse« bezogene Trinitrobutyltoluol. Es lag in der Form von gelblichweißen, oft ziemlich derben Krystallen vor, die einen Schmelzpunkt von 72 bis 80°

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 993 (1900).

zeigten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte leicht der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt (96 bis 97°) erreicht werden.

30 g der gereinigten Substanz wurden mit 300 cm³ Salzsäure (konz.) gut durchgeschüttelt und unter Zugabe von 150 g Zinnspähnen reduziert. Es ist besser beim Beginn schwach zu erwärmen, bis eine kräftige Wasserstoffentwicklung einsetzt, und hierauf unter fortwährendem guten Durchschütteln die Reaktion zu Ende zu führen, was in 3 bis 4 Stunden der Fall war. Die gelb bis rot gefärbte Lösung wurde erkalten gelassen, über Glaswolle filtriert und zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingengt. Versuche, ein Doppelsalz des gebildeten Chlorhydrats mit Zinnchlorür zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Die Lösung wurde mit 1·5 bis 2 l Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Ausfällen wurde vom Schwefelzinn abfiltriert und die wasserhelle Lösung im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd eingedampft. Dabei erwies es sich zur Vermeidung von Verfärbungen als praktisch, nur ebensoviele zu filtrieren, als gerade zur Füllung des Apparates notwendig war. Bei genügender Konzentration schieden sich aus der fast farblosen Lauge weiße Krystallmassen aus. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Wassers wurde erkalten gelassen, die Schale mit Kohlendioxyd gefüllt, die herausgeschabte Krystallmasse im Vakuum über Ätzkali getrocknet (75 % Ausbeute). Zur Analyse wurde ein Teil salzsaures Amin in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und in das grünlich gefärbte Filtrat unter guter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich glitzernde Nadeln aus, die nach einer Stunde zu einem dichten Krystallbrei erstarrt waren. Sie wurden über grober Leinwand filtriert, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, rasch auf Tonplatten gestrichen und im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure zur Konstanz gebracht. Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0·1772 g Substanz ergaben 0·2497 g AgCl (Carius)

II. 0·1442 g » » 16·3 cm³ N ($t=14^{\circ}$, $B=761$ mm).

	I.	II.	Berechnet für <u>$C_6H(C_4H_9)(CH_3)(NH_2 \cdot HCl)_3$</u>
Cl.....	34·86	—	35·15
N.....	—	13·47	13·89

Die Substanz verfärbt sich besonders in feuchtem Zustand rasch an der Luft. Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung gibt sie eine tiefrothe Farbreaktion.

Acetylierung des Chlorhydrats.

4·5 g nicht weiter gereinigtes Triaminoprodukt wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln so lange erwärmt, bis alles gelöst war (5 bis 6 Stunden). Die rotgelbe Lösung wurde durch Abdestillieren im Vakuum vom überschüssigen Anhydrid befreit. Schon während des Einengens schieden sich kleine sandige Krystalle aus, die nach dem Erkalten die Kolbenwände ganz bedeckten. Mit wenig Essigäther ließen sich die anhaftenden Schmierer leicht entfernen. Die Laugen gaben beim Eindampfen auf dem Wasserbad und Zersetzen des Anhydrids mit Wasser noch weitere Mengen des Körpers. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 256 bis 263°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure erhielt ich schließlich eine Substanz vom Schmelzpunkt 268 bis 270° (im $KHSO_4$ -Bad), daneben eine kleine Fraktion von Nadeln, die gegen 290° unscharf schmolz. Das Acetylprodukt krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden Körnern, die prismatischen Habitus zeigen. Unlöslich in Wasser, wenig in Äther, Essigäther, Alkohol, löslich in Eisessig. Die Analysen zeigten, daß eine Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht worden war. Damit stimmt auch die bei der Acetylierung beobachtete Bildung von Acetamid überein, welches sich durch den Geruch kenntlich macht.

I. 0·1461 g Substanz ergaben 0·3431 g CO_2 und 0·0986 g H_2O .

II. 0·1674 g Substanz ergaben 12·5 cm^3 N ($t = 15^\circ$, $B = 736$ mm)

III. 0·3379 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 30·6 cm^3 KOH (Titre 0·00549 KOH).

	I.	II.	III.	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}_3(\text{NHAc})_2(\text{OAc})$
C	64.05	—	—	63.71
H	7.55	—	—	7.55
N	—	8.57	—	8.75
Ac ¹	—	—	38.17	40.29

Über einen gleichen Fall, wo bei der Acetylierung ein derartiger Austausch stattfand, berichten Weidel und Wenzel beim Trimethylphloroglucin². Im vorliegenden Fall bleibt aber noch die Frage offen, welche der drei Gruppen, die ja untereinander verschieden sind, eine derartig gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzt. Die Entscheidung über diese immerhin schwierige Frage lag nicht im Zweck dieser Arbeit und ich bin infolgedessen ihr nicht näher getreten.

Verseifung des Triacetylproduktes.

Um die angegebene Formel des Acetylierungsproduktes zu rechtfertigen, schien es angezeigt, durch Verseifung desselben das Diaminooxy-tert.-Butyltoluol darzustellen. Bei der Verseifung mit Salzsäure konnte tatsächlich das erwartete Chlorhydrat erhalten werden.

0.649 g des Acetylproduktes wurden mit 15 cm³ konzentrierter Salzsäure und 10 cm³ Wasser eine Viertelstunde unter Rückfluß am Drahtnetz verseift. Die gelbe Lösung wurde filtriert und erkalten gelassen, wobei sich spießförmige Krystalle ausschieden. Von ihnen wurde abfiltriert und die Laugen eingengt, wodurch noch weitere Mengen der Verbindung erhalten wurden. Die gesamten Krystalle wurden in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einer halben Stunde war die Lösung zu einem festen Brei von glitzernden Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig konzentrierter Salzsäure wurde die Substanz über festem Kali und Schwefelsäure getrocknet.

¹ Ac = C₂H₃O.

² Monatshefte für Chemie 19, 249 (1898).

0.1237 g Substanz ergaben 0.1295 g AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot C_4H_9 \cdot CH_3 \cdot OH(NH_2 \cdot HCl)_2$
Cl.....	25.90	26.55

Dieses Chlorhydrat krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei zirka 315° sich zersetzen. Es ist viel weniger luftempfindlich als das Triaminochlorhydrat; bei längerem Liegen an der Luft nimmt es einen schwach rosa Farbenton an. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

Hydrolyse des Triamino-tert.-Butyltoluolchlorhydrats.

Es wurden 20 g nicht weiter gereinigtes salzsaures Amin in 2 bis 2.5 l unter Kohlensäuredurchleiten ausgekochten Wassers nach dem Erkalten gelöst und unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes 18 bis 20 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Substanz löst sich mit hellgelber Farbe; es wurden jedoch auch dunklere Färbungen beobachtet. Nach 4 bis 5 Stunden gab die Lösung bereits eine deutliche Fichtenspahnreaktion. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde die rötlichgelbe Flüssigkeit im Vakuum in Kohlensäureatmosphäre eingeengt. Bei starker Konzentration schieden sich aus der Lauge lichte Krystalle von organischer Substanz, zugleich aber auch Salmiak aus, so daß durch Filtration keine Trennung zu erzielen war. Nach dem Erkalten wurde die trockene Masse pulverisiert und über Schwefelsäure im Vakuum vollständig getrocknet. Die Trennung vom Salmiak und die Reinigung von den anhaftenden Schmierern war nicht leicht durchzuführen. Nach einigen Versuchen erwies sich folgender Weg als der rationellste: die feinst pulverisierte und absolut trockene Masse wurde in einem Soxleth-Clausnitzer Apparat mit 150 cm³ trockenem Äther 5 Stunden lang extrahiert. Nach dieser Zeit war, wie die negative Fichtenspahnreaktion zeigte, der Inhalt der Hülse erschöpfend extrahiert. Die Rückstände von 2 bis 3 Extraktionen wurden vereinigt und neuerdings in 2 l Wasser 14 Stunden lang hydrolysiert, wodurch noch weitere Mengen

des Körpers erhalten wurden. Die ätherische Lösung wurde vollständig eingedampft. Dabei blieb die Substanz als gelbe Masse zurück, die nur geringe Chlorreaktion gab. Die so vorgereinigte Verbindung wurde nun in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst und mit der 5 bis 8fachen Menge heißen Xylols gefällt. Dabei schied sich sofort ein dunkles Öl ab, von dem rasch abgegossen wurde. Die Lösung schied beim Erkalten das Phloroglucin in hellgelben Nadeln ab, die oft büschelförmig verwachsen waren. Durch fraktioniertes Krystallisieren, wobei immer von den zuerst sich ausscheidenden Verunreinigungen rasch abgegossen wurde, erhielt ich endlich das reine Produkt in fast farblosen Krystallen. Der Schmelzpunkt lag bei 213 bis 215°. Der erhaltene Stoff ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Essigsäure, wenig oder nicht in Benzol, Ligroin, Toluol, Xylol. Ein mit der wässerigen Lösung befeuchteter Fichtenspahn gibt mit Salzsäure bei geringer Konzentration (1 : 100) eine rosenrote, bei stärkerer (1 : 10) eine tief blauviolette Färbung. Eine wässrige Eisenchloridlösung färbt sich auf Zusatz des Körpers braunviolett; die Farbe geht rasch in ein tiefes Braun über. Die Lösung, mit Silbernitrat versetzt, gab beim Zusatz von Ammoniak und schwachem Erwärmen einen Silberspiegel. Die Verbindung ist nicht sehr beständig; beim längeren Liegen an der Luft und auch in Lösungen nimmt sie leicht eine dunklere Färbung an.

Zur Analyse wurde die aus Eisessig und Xylol umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Paraffin, Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Die Analysen ergaben Werte, die in Übereinstimmung mit den für das Methylphloroglucin berechneten stehen.

I. 0·1700 g Substanz ergaben 0·3728 g CO₂ und 0·0904 g H₂O.

II. 0·1709 g Substanz ergaben 0·3760 g CO₂ und 0·0896 g H₂O.

		Berechnet für	
		$\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_3(\text{OH})_3$	$\text{C}_6\text{H}\cdot\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}_3(\text{OH})_3$
I.	II.		
C	59·81	60·01	60·00
H	5·95	5·87	5·76
			8·22

Damit stimmen auch alle anderen Eigenschaften des Hydrolysenproduktes überein. Auch die Bestimmung des Krystallwassers zeigt, daß die Verbindung $C_7H_5(OH)_3 + 3H_2O$ vorliegt.

0.2790 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.0772 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_3 + 3H_2O$
H_2O	27.67	27.83

Acetylierung des Hydrolysenproduktes.

Zur näheren Charakterisierung der vorliegenden Substanz wurde eine Acetylierung, und zwar durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, nach der Angabe von Weidel¹ versucht. Es gelang jedoch nicht ein krystallisierbares Produkt zu erhalten, obwohl die Erhitzungszeit verschieden variiert wurde. Mit gutem Erfolg wurde dagegen die Acetylierung mit Zusatz von Natriumacetat vorgenommen. Die Substanz wurde mit der gleichen Menge Natriumacetat und der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, die Lösung in Wasser gegossen und stehen gelassen. Dabei blieb die acetylierte Substanz als dunkles Öl am Boden liegen. Das Wasser wurde abgegossen und der trockene Rückstand mit etwas Methylalkohol angerührt. Nach 12stündigem Stehen schieden sich aus der dunklen Lauge Krystalle aus. Sie wurden auf eine Tonplatte gestrichen und mit einigen Tropfen Methylalkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei zirka 50° . Die Substanz wurde bei mäßiger Temperatur in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 54 bis 56° aus (Weidel 52°). Die geringe Menge des vorhandenen Produktes ging bei einer mißglückten Analyse verloren. Bei der Wiederholung der Acetylierung wurde ein leicht und schön in derben Körnern krystallisierendes Produkt erhalten, welches nicht wie das erste bei 54° sondern erst bei 76° schmolz. Die Analysen zeigten aber auf die Triacetylverbindung des Methylphloroglucins hin.

¹ l. c.

- I. 0·1881 g Substanz ergaben 0·4058 g CO₂ und 0·0892 g H₂O.
 II. 0·1791 g Substanz ergaben 0·3876 g CO₂ und 0·0864 g H₂O.
 III. 0·1808 g Substanz ergaben 0·3906 g CO₂ und 0·0852 g H₂O.
 IV. 0·1879 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 21·44 cm³ KOH (Titre 0·00558 KOH).
 V. 0·2021 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 22·63 cm³ KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	58·84	59·02	58·92	—	—
H.....	5·33	5·40	5·27	—	—
Ac.....	—	—	—	48·88	47·98

Berechnet für

	$C_6H_2 \cdot CH_3(OAc)_3$	$C_6H \cdot C_4H_9 \cdot CH_3(OAc)_3$
C	58·62	63·32
H	5·30	6·88
Ac	48·49	40·04

Es schien sich hier um eine Dimorphie zu handeln und darum wurde eine Acetylierung des reinen aus Triaminotoluol erhaltenen Methylphloroglucins genau nach den Angaben Weidels vorgenommen. Während dieser jedoch ein Produkt erhielt, dessen ätherische Lösung beim Abdunsten einen Syrup hinterließ, der erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte und, aus Ligroin umkrystallisiert, büschelförmig verwachsene Nadeln bildete, erhielt ich ein Acetylprodukt, das sich schon beim Abdunsten der ätherischen Lösung sofort in derben Krystallkörnern ausschied, die auch beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder auftraten. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der zuerst erhaltenen Substanz lagen bei 76°. Es scheint hier also tatsächlich eine Dimorphie vorzuliegen, die jedoch nicht sicher nachgewiesen werden konnte, da nach dem Auftreten der stabileren hochschmelzenden Form die niederschmelzende nicht mehr zu erhalten war. Immerhin bilden die erhaltenen Resultate aber einen genügenden Beweis dafür, daß bei der Hydrolyse des Chlorhydrats des Triaminotert.-Butyltoluols nicht das erwartete Tertiärbutylmethylphloroglucin, sondern unter Abspaltung der Tertiärbutylgruppe das Methylphloroglucin entsteht.

II. Über das 2.4.6-Trinitro-tert.-Butylxylo! von A. Kichler.

Reduktion der Nitroverbindung.

Die Reduktion wurde direkt mit dem käuflichen Trinitro-tert.-Butylxylo! ausgeführt, welches den Schmelzpunkt von 105 bis 107° besaß und bei der Stickstoffbestimmung folgende Daten lieferte:

0.1493 g Substanz ergaben 17.7 cm³ N; $t = 12^\circ$, $B = 748$ mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4H_9(CH_3)_2(NO_2)_3$
N	13.97	14.14

Zur Reduktion wurden 30 g des Nitroproduktes vorsichtig fein pulverisiert, mit 300 cm³ konzentrierter Salzsäure gut durchgeschüttelt und unter fortwährendem Schütteln und Erwärmen langsam mit 150 g Zinnspähnen versetzt. Der Eintritt der Reaktion erfolgte erst bei höherer Temperatur und war durch Gelbfärbung der Lösung und des noch ungelösten Nitroproduktes zu erkennen. Allmählich ging dann die Färbung des letzteren in ein schmutziges Rotbraun über. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ziemlich dunkle, gelbrote Flüssigkeit zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, mit 2 bis 3 l Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn ablaufende farblose Flüssigkeit wurde unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure im Vakuum zur Trockene destilliert, wobei ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Rückstand blieb. Dieses Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und unter Eiskühlung durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt.

Obwohl ich bestrebt war, immer unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, waren die Resultate der Reduktion nicht immer die gleichen. In einzelnen Fällen erhielt ich als erste Fraktion das reine Diaminooxyxylo!chlorhydrat, in anderen Fällen das Triamino-tert.-Butylxylo!chlorhydrat. Wenn nicht die eine oder die andere dieser Verbindungen im Rohprodukt der

Reaktion stark prävaliert, so ist vorläufig die Trennung nicht möglich, da beim Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure immer Gemische dieser beiden Stoffe auskrystallisieren.

Wenn als erste Fraktion das Diaminooxyxylochlorhydrat erhalten wurde, konnte ich in der Regel aus den Mutterlaugen ein zweites Produkt rein darstellen, das Triaminooxylochlorhydrat.

Trat hingegen Triamino-tert.-Butylxylochlorhydrat als erstes Produkt auf, so war eine brauchbare zweite Fraktion nicht zu erhalten.

Ich beginne mit der Beschreibung der erhaltenen Körper und werde zuerst die Nebenprodukte abhandeln, während das Chlorhydrat des Triamino-tert.-Butylxylols zusammen mit der Hydrolyse desselben erst zuletzt betrachtet werden soll.

Chlorhydrat des Diaminooxyxylols.

Das ausgeschiedene Aminochlorhydrat war ziemlich grob krystallinisch und glanzlos. Es wurde abgesaugt, mit wenig konzentrierter Salzsäure gewaschen, auf Tonplatten gestrichen und im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet. Es war nicht rein weiß, sondern besaß einen schwach rötlich-braunen Stich, der sich auch bei wiederholtem Lösen und Fällen nicht veränderte. Auch die Resultate der Analysen blieben unverändert.

Die Analysen ergaben Zahlen, die auf das Vorhandensein eines Körpers von der Zusammensetzung $C_8H_{14}ON_2Cl_2$, also eines Diaminooxyxylochlorhydrats schließen lassen.

- I. 0.1210 g Substanz ergaben 0.1907 g CO_2 und 0.0680 g H_2O .
- II. 0.1218 g Substanz ergaben 0.1918 g CO_2 und 0.0693 g H_2O .
- III. 0.1489 g Substanz ergaben 15.9 cm^3 N; $t = 17^\circ$, $B = 748$ mm.
- IV. 0.1512 g Substanz ergaben 15.9 cm^3 N; $t = 16^\circ$, $B = 751$ mm.
- V. 0.1504 g Substanz ergaben 0.1922 g AgCl.
- VI. 0.1424 g Substanz ergaben 0.1812 g AgCl.

	Berechnet für <u>C₆H(CH₃)₂(OH)(NH₂.HCl)₂</u>						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	42·98	42·95	—	—	—	—	42·66
H	6·29	6·37	—	—	—	—	6·27
N	—	—	12·37	12·27	—	—	12·45
Cl....	—	—	—	—	31·61	31·48	31·51

Dieses Oxydiaminochlorhydrat ist bedeutend beständiger als die beiden Triaminochlorhydrate, die isoliert werden konnten. Während sich diese selbst beim Aufbewahren im Vakuum nach einiger Zeit verfärbten, blieb jenes durch Wochen hindurch unverändert. Beim Abdunsten einer wässrigen Lösung im Vakuum schied es sich in langen, glänzenden Nadeln aus, die an der Luft fast augenblicklich matt wurden.

Acetylierung des Diaminooxyxylolchlorhydrates.

Die analysenreine Substanz wurde mit der 10- bis 15fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden auf den Siedepunkt desselben erhitzt, wobei alsbald vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit. Hierbei ging die Färbung allmählich in ein dunkles Smaragdgrün über. Der schließlich verbleibende zähe Rückstand wurde unter schwachem Erwärmen in Essigäther gelöst. Beim langsamen Abdunsten schied sich das Acetylprodukt in drusenförmig verwachsenen Krystallnadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther und Benzol gelang es, rein weiße, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 122 bis 123° zu erhalten. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, weniger in siedendem Wasser und Äther.

Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die in ziemlich guter Übereinstimmung mit den für ein Pentaacetylprodukt des Diaminooxyxylols berechneten stehen.

- I. 0·1400 g Substanz ergaben 0·2918 g CO₂ und 0·0782 g H₂O.
- II. 0·1481 g Substanz ergaben 0·3081 g CO₂ und 0·0800 g H₂O.
- III. 0·1206 g Substanz ergaben 0·2519 g CO₂ und 0·0662 g H₂O.
- IV. 0·1197 g Substanz ergaben 8·2 cm³ N; $t = 20^{\circ}$, $B = 749$ mm.
- V. 0·1997 g Substanz ergaben 13·8 cm³ N; $t = 22^{\circ}$, $B = 747$ mm.
- VI. 0·1783 g Substanz neutralisierte nach Wenzel 22·54 cm³ KOH (Titre 0·005667 KOH).
- VII. 0·1852 g Substanz neutralisiert nach Wenzel 23·10 cm³ KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.....	56·84	56·73	56·94	—	—	—	—
H.....	6·25	6·05	6·14	—	—	—	—
N.....	—	—	—	7·87	7·86	—	—
Ac.....	—	—	—	—	—	55·01	54·28

Berechnet für
 $C_6H_7(CH_3)_2(OAc)(NAc)_2 + H_2O$

C.....	56·84
H.....	6·31
N.....	7·36
Ac.....	56·57

Triaminoxylolchlorhydrat.

Die von dem Diaminoxylolchlorhydrat abgesaugte Flüssigkeit wurde im Vakuum unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Trockene destilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und wieder unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gefällt. Die so erhaltene zweite Fraktion war im Aussehen von der ersten wohl unterschieden. Es waren ganz feine, rein weiße Krystalle.

Eine damit ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigte, daß ein Triaminoxylolchlorhydrat vorlag.

0·1481 g Substanz ergaben $20·1 \text{ cm}^3 \text{ N}$; $t = 12^\circ$, $B = 752 \text{ mm}$.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7(CH_3)_2(NH_2 \cdot HCl)_3$
N	16·08	16·13

Zur näheren Charakterisierung wurde eine

Acetylierung

vorgenommen. Sie wurde gerade so ausgeführt wie die Acetylierung des Diaminoxylolchlorhydrats; beim Abdestillieren im Vakuum schieden sich Krystalle aus, der Hauptsache nach blieb aber ein braunroter zäher Rückstand. Beim Anrühren mit Essigäther fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, welche abgesaugt und mit wenig Essigäther gewaschen wurden. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, wurde die Substanz in blendend weißen, glänzenden, kleinen

Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 194° erhalten. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Alkohol, Benzol und Wasser.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lassen auf die Bildung eines Hexaacetylproduktes $C_{20}H_{25}O_6N_3$ schließen.

- I. 4·238 mg Substanz ergaben 9·275 mg CO_2 und 2·35 mg H_2O .
 II. 4·415 mg Substanz ergaben 9·735 mg CO_2 und 2·465 mg H_2O .
 III. 4·388 mg Substanz ergaben 9·655 mg CO_2 und 2·39 mg H_2O .
 IV. 0·1491 g Substanz ergaben 13·3 cm^3 N; $t = 11^\circ$, $B = 751$ mm.
 V. 0·1494 g Substanz ergaben 13·45 cm^3 N; $t = 11^\circ$, $B = 741$ mm.
 VI. 4·537 mg Substanz ergaben 0·424 cm^3 N; $t = 19^\circ$, $B = 730$ mm.
 VII. 0·2173 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 31·67 cm^3 KOH (Titre wie oben).
 VIII. 0·1857 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 26·75 cm^3 KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	59·69	60·14	60·01	—	—	—	—	—
H	6·21	6·25	6·10	—	—	—	—	—
N	—	—	—	10·59	10·55	10·49	—	—
Ac	—	—	—	—	—	—	63·42	62·68

Berechnet für
 $C_6H(CH_3)_2(NAc)_3$

C	59·52
H	6·25
N	10·42
Ac	63·99

Um das Acetylprodukt wieder zu verseifen und zu dem Chlorhydrat zurückzukommen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure aufgeköcht, im Vakuum abdunsten gelassen und dies so lange wiederholt, bis der Rückstand sich leicht in Wasser löste. Da aber bei diesen Operationen teilweise Zersetzung eintritt, die Reinigung große Schwierigkeiten bereitet und namentlich ziemlich große Substanzmengen erfordert, mußte darauf verzichtet werden, die Analysen mit ganz reiner Substanz zu machen. Es wurde daher mit dem zur Gewichtskonstanz gebrachten, ungereinigten Verseifungsprodukt eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die immerhin darauf schließen

läßt, daß durch die Verseifung wieder das Triaminoxylolchlorhydrat erhalten worden war.

0·1195 g Substanz ergaben $16·1\text{ cm}^3$ N; $t = 22^\circ$, $B = 749\text{ mm}$.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3$
N.....	15·37	16·13

Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat.

Diese Verbindung habe ich zufällig bei der ersten Reduktion ohne weiteres erhalten.

I. 0·1497 g Substanz ergaben $17·4\text{ cm}^3$ N; $t = 20^\circ$, $B = 747\text{ mm}$.

II. 0·1514 g Substanz ergaben 0·2078 g AgCl.

	I.	II.	Berechnet für $\text{C}_6\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3$
N	13·31	—	13·27
Cl.....	—	33·95	33·60

Um es noch einmal darzustellen, bedurfte es einiger Versuche, bei denen die bereits geschilderten Chlorhydrate erhalten wurden.

Schließlich gelang es aber doch, es wieder zu isolieren. Die Reinigung wurde wie in den vorhergegangenen Fällen vorgenommen. Das dabei erhaltene Aminochlorhydrat unterschied sich dem Aussehen nach nicht von dem Triaminoxylolchlorhydrat. Es bestand wie dieses aus rein weißen feinen Kryställchen.

I. 0·1424 g Substanz ergaben $16·6\text{ cm}^3$ N; $t = 17^\circ$, $B = 742\text{ mm}$.

II. 0·1504 g Substanz ergaben 0·2056 g AgCl.

	I.	II.	Berechnet für $\text{C}_6\text{C}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2\cdot\text{HCl})_3$
N	13·39	—	13·27
Cl.....	—	33·82	33·60

Die Darstellung einer reinen zweiten Fraktion gelang nicht. Die Mutterlauge wurde zwar abdestilliert und die Reinigung versucht, beim Lösen in Wasser trat aber eine dunkelblaue Färbung ein; beim Einleiten von Chlorwasserstoff

ging diese zwar wieder in eine gelbe über, aber es schied sich nur eine ganz geringe Menge orangegelber Krystalle ab. Nochmaliges Abdestillieren und Wiederholen des Versuches ergaben dasselbe Resultat.

Mit dem analysierten Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat wurde eine

Hydrolyse

ausgeführt. 8g des Chlorhydrates wurden mit 0.75l in Kohlendioxydstrom ausgekochten Wassers 36 Stunden unter Einleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Mehrere Versuche mit nicht analysiertem Chlorhydrat hatten ergeben, daß bei kürzerer Kochdauer nur ganz wenig Phloroglucin erhalten wird. Bei Verwendung von rohem Amin nahm die Flüssigkeit eine braunrote Färbung an, während bei Verwendung von gereinigter Substanz nur ein rötlichgelber Farbton auftrat. Die Hydrolysenflüssigkeit wurde im Vakuum unter Einleiten von Kohlendioxyd abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit gereinigtem aber feuchtem Äther in einem Soxhlet-Clausnitzer Apparat extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbrauner krystallisierter Rückstand. Bei Verwendung von nicht gereinigtem Äther hat sich der Extrakt etwas verschmiert. Durch Umkrystallisieren aus Xylol und Eisessig nach der Methode von Weidel und Wenzel¹ wurde das Phloroglucin rein erhalten. Es zeigte den Schmelzpunkt 163° (W. u. W. 163°) und auch die Analyse sprach für die Identität.

4.218 mg Substanz ergaben 9.66 mg CO₂ und 2.445 mg H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H(CH ₃) ₂ (OH) ₃
C	62.46	62.33
H	6.49	6.54

Um ganz sicher zu gehen, wurden noch Acetylprodukt und Methyläther dargestellt.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 236 (1898).

Die Schmelzpunkte, respektive Siedepunkte stimmten vollkommen überein und auch die Analysen ergaben das geforderte Resultat.

Der Schmelzpunkt des Acetylproduktes lag bei 126 bis 127° (W. u. W. 123°) und die Analyse lieferte folgende Daten:

- I. 4·216 *mg* Substanz ergaben 9·345 *mg* CO₂ und 2·17 *mg* H₂O.
- II. 4·360 *mg* Substanz ergaben 9·66 *mg* CO₂ und 2·21 *mg* H₂O.
- III. 0·2300 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 24·23 *cm*³ KOH (Titre wie oben).
- IV. 0·2237 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 23·62 *cm*³ KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OAc)_3$
C	60·45	60·43	—	—	60·00
H	5·76	5·66	—	—	5·76
Ac	—	—	45·88	45·95	46·07

Der Äther wurde mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Schmelzpunkt 102 bis 103° (W. u. W. 100 bis 101°) Siedepunkt 190° (W. u. W. 188°).

Die Werte die bei den Analysen desselben erhalten wurden, sind:

- I. 0·1217 *g* Substanz ergaben 0·2836 *g* CO₂ und 0·0826 *g* H₂O.
- II. 0·2016 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·2845 *g* AgJ.

	I.	II.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2(OCH_3)$
C	63·56	—	64·24
H	7·59	—	7·20
OCH ₃	—	18·63	18·45

Triacetylprodukt des Aminodioxxyxylols.

Schließlich wurde noch der nach der Extraktion des Phloroglucins in der Soxlethhülle verbleibende Rückstand einer Acetylierung unterworfen und dabei entstand außer wenig braunen Schmierem nur das Triacetylaminodioxxyxylol. Die Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit allmählich eine braune

Färbung annahm. Hierauf wurde von dem ungelöst gebliebenen Salmiak abfiltriert und das Filtrat noch 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids, Auflösen des zähen braunen Rückstandes in Essigäther und langsamen Abdunsten desselben schied sich das Acetylprodukt in großen glashellen rhombischen Krystallen aus. Durch Auskochen mit Wasser wurde es von den Schmieren getrennt und schmolz, nachdem es mehrmals aus Äther umkrystallisiert worden war, bei 113 bis 114°.

Zu den Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 4·388 *mg* Substanz ergaben 9·70 *mg* CO₂ und 2·385 *mg* H₂O.
 II. 4·451 *mg* Substanz ergaben 9·84 *mg* CO₂ und 2·43 *mg* H₂O.
 III. 0·2019 *g* Substanz ergaben 7·9 *cm*³ N; *t* = 21°, *B* = 751 *mm*.
 IV. 0·2017 *g* Substanz ergaben 7·6 *cm*³ N; *t* = 10°, *B* = 742 *mm*.
 V. 0·2484 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 25·92 *cm*³ KOH (Titre wie oben).
 VI. 0·2291 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 24·13 *cm*³ KOH (Titre wie oben).

							Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OAc})_2(\text{NHAc})$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C . . .	60·29	60·29	—	—	—	—	60·18
H . . .	6·08	6·11	—	—	—	—	6·14
N . . .	—	—	4·49	4·44	—	—	5·02
Ac . .	—	—	—	—	45·41	45·83	46·22