

Über das 2,4-Dimethylphloroglucin

von

H. Weidel und F. Wenzel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1898.)

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem symmetrischen Triamidobenzol und dem 1,3,5-Triamido-2-Methylbenzol die entsprechenden Hydroxyderivate (Phloroglucine) gewonnen werden können, veranlassten uns, auch das 1,3-Dimethyl-2,4,6-Triamidobenzol in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Wir wollen gleich vorausschicken, dass aus demselben mit allergrösster Leichtigkeit in sehr glatter Weise und in quantitativ glänzender Ausbeute Dimethylphloroglucin erhalten werden konnte.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Amidoverbindung haben wir uns aus reinem Metaxylyl (Siedepunkt 139°) durch die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von Luhmann¹ selbst dargestellt. Dass das bei dieser Reaction entstehende Trinitroxylyl als 1,3-Dimethyl-2,4,6-Trinitrobenzol zu betrachten ist, wurde von Grevink² nachgewiesen. Das reine, bei 176—177° schmelzende Nitroproduct haben wir nicht, wie Grevink,³ mit Zinnchlorür reducirt, sondern mit Zinn und Salzsäure nach Luhmann⁴ in das Triamidoxylyl übergeführt.

Um das Ausfällen der grossen Massen von Zinn mit Schwefelwasserstoff wenigstens theilweise zu umgehen, haben

¹ Ann., 144, 276.

² Ber., 17, 2424.

³ L. c. S. 2427.

⁴ L. c. S. 277.

wir zwei Drittel des in Lösung befindlichen Zinnchlorürs durch Zugabe von Chlorammonium in die Doppelverbindung $\text{SnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ verwandelt und sind weiter so vorgegangen, wie dies in der Abhandlung über das Methylphloroglucin beschrieben ist. Das Salmiakdoppelsalz konnte in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol von der in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen Zinnchlorürdoppelverbindung des salzsauren Triamidometaxylois durch Absaugen leicht getrennt werden. Nach Entfernung des Alkohols wurde der gelblichroth gefärbte Rückstand in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn ablaufende, fast farblose Flüssigkeit wurde nun im Vacuum abdestillirt und so lange erhitzt, bis der Trockenrückstand die freie Salzsäure vollständig abgegeben hatte.

Ohne dass diese Masse eine weitere Reinigung erfuhr, wurden je 100 g derselben in 5 l Wasser, das vorher ausgekocht war und während des Einleitens von Kohlensäure erkalten gelassen wurde, gelöst. Die Lösung, welche eine schwach gelblichrothe Farbe besass, wurde unter Rückfluss längere Zeit im Sieden erhalten; dabei leiteten wir einen schwachen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, um das Eindringen der äusseren Luft zu verhindern, welche allzu leicht eine Verfärbung hervorrufen würde. Während des Kochens nimmt die Lösung einen helleren Farbenton an, und schon nach wenigen Stunden geben Proben derselben mit Äther geschüttelt an denselben ein schön krystallisirendes Product ab. Sowie diese Ausschüttelungsproben zeigten, dass eine wesentliche Vermehrung des Umsetzungsproductes nicht mehr eintritt, was in der Regel nach 18—24 Stunden der Fall war, wurde die Lösung im Vacuum auf circa 1 l concentrirt. Durch zwei- bis dreimaliges Ausschütteln dieser concentrirten Lösung mit grösseren Quantitäten Äther gelingt es leicht, die ganze Menge des Productes, welches wir als

2, 4-Dimethylphloroglucin

bezeichnen wollen, zu gewinnen. Während des Ausschüttelns der wässerigen Lösung mit Äther scheiden sich allmählig feine, ziegelroth gefärbte Krystallnadeln (*A*) aus, welche wir von

der viel Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit (*B*) durch Filtration getrennt haben.

Die ätherische Lösung des Dimethylphloroglucins hinterlässt nach dem Abdestilliren einen schwach gelblichroth gefärbten Syrup, der nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallisirenden Masse erstarrt. Beim Erwärmen im Wasserbade schmilzt dieselbe unter Abschäumen und wird dann wieder fest; es scheint demnach, dass die Substanz die Eigenschaft hat, Äther (Krystalläther) ausserordentlich hartnäckig zurückzuhalten. Nach dem beschriebenen Verfahren erhält man 81 bis 83% der theoretischen Ausbeute an unreinem Dimethylphloroglucin.

Die Reinigung dieses Rohproductes ist nicht ganz leicht, zumal die kleinen Quantitäten harziger Zersetzungsproducte, welche demselben anhaften, schwer abzutrennen sind. Ein Umkrystallisiren des Dimethylphloroglucins aus Wasser kann nicht mit Vortheil durchgeführt werden, da sich wässrige Lösungen desselben schon bei längerem Stehen verfärben. Nach einigen Versuchen haben wir gefunden, dass es am zweckmässigsten erscheint, das Rohproduct aus Xylol umzukrystallisiren. Dasselbe wird in fein zerriebenem Zustande von Xylol in der Siedehitze allmähig gelöst. Nachdem durch Filtration eine kleine Quantität von humösen Substanzen abgetrennt worden war, scheidet sich beim Abkühlen der Lösung das Dimethylphloroglucin in durchsichtigen, schwach gelblichbraun gefärbten Nadeln ab. Man muss aber die Lauge noch warm abgiessen, weil später die Abscheidung der harzigen Verunreinigungen erfolgt. Dieses so vorgereinigte Product wird nun in Eisessig gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Xylol trifft man leicht den Punkt, bei welchem die Abscheidung einer geringen Menge einer gelblichroth gefärbten öligen Flüssigkeit (*a*) eintritt. Wird nun rasch abgegossen und zu der fast farblosen Lösung nun weiter Xylol zugegeben, so tritt sehr bald die Ausscheidung von Krystallnadeln ein, die fast ungefärbt erscheinen. Diese Substanz enthält Krystallessigsäure.¹ Beim

¹ Nach der vorgenommenen Bestimmung beträgt der Essigsäuregehalt 38·76%. Eine Verbindung von der Formel $C_8H_{10}O_3 + 1\frac{1}{2}A$ würde 37·30%

Umkrystallisiren dieser Ausscheidung aus siedendem Xylol verflüchtigt sich die Essigsäure, und man erhält endlich das Dimethylphloroglucin in schwach gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln, die von Wasser, Alkohol, Essigäther und Eisessig in der Kälte aufgelöst werden; Äther nimmt die Substanz in der Wärme leicht auf, siedendes Benzol löst nur geringe, Xylol dagegen reichliche Mengen der Verbindung auf. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 163° C. (uncorr.). In besonders schönen Krystallen kann man das Dimethylphloroglucin gewinnen, wenn man eine gesättigte Lösung desselben in Eisessig im Vacuumexsiccator über Kalk langsam abdunsten lässt; es scheiden sich nun dicke Krystalle ab, die bis $1\frac{1}{2}$ cm lang werden. Dieselben besitzen eine schwach gelbliche Farbe und zeigen lebhaften Glasglanz. Auffallender Weise krystallisirt dabei das Dimethylphloroglucin ohne Krystallessigsäure. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, dieselben einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilt Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1.0942 : 1 : 0.3656$.

$ac = 106^{\circ} 47'$.

An den Krystallen werden Combinationen der Formen (100), (001), (110) beobachtet, wozu noch untergeordnete Flächen der Formen (310), (302), 312 treten. Manche Krystalle sind nur Combinationen der Form (110) mit einer Fläche der Hemipyramide (111). Das optische Verhalten und die gleich gute Spaltbarkeit nach den beiden Flächen des Prismas (110) sprechen aber doch für den monoklinen Charakter dieser Substanz.«

Die Verbrennungen der bei 100° im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0.2966 g Substanz gaben 0.6767 g Kohlensäure und 0.1741 g Wasser.

verlangen. Die Essigsäure entweicht beim Erhitzen. Der Schmelzpunkt der Essigsäureverbindung lässt sich nicht scharf ermitteln, da die Substanz bereits bei 80° zu erweichen beginnt und bei 132° endlich vollkommen geschmolzen ist.

II. 0·2121 g Substanz gaben 0·4835 g Kohlensäure und
0·1236 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------|----------|-------|----------------------|
| | I | II | $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ |
| C..... | 62·22 | 62·17 | 62·33 |
| H..... | 6·52 | 6·41 | 6·49 |

Aus wässrigen Lösungen krystallisirt das Dimethylphloroglucin beim Stehen im Exsiccator in sehr schön ausgebildeten, glänzenden wasserhältigen Krystallen, die an der Luft äusserst rasch opak werden.

Die von Herrn Hofrath v. Lang an denselben ausgeführte Untersuchung ergab:

»Die Krystalle gehören wahrscheinlich in das monoklinische System; sie bilden Prismen (110), deren Seitenkanten durch das Orthopinakoid (100) und das Klinopinakoid (010) gerade abgestumpft sind und deren Enden symmetrisch durch das Brachypinakoid (001) begrenzt werden. Die Messungen sind nur approximativ, da die Krystalle sogleich durch und durch verwittern und die Endfläche (001) noch dazu schuppig ist. Es wurde gefunden:

$$100.001 = 83^\circ 40'$$

$$100.110 = 54^\circ 20'$$

Die Wasserbestimmung, welche in einer durch Pressen zwischen Papier rasch getrockneten Probe vorgenommen wurde, ergab:

3·9969 g Substanz verloren bei 100° 1·0419 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für |
|----------|-------------------------------|
| Gefunden | $C_6H(CH_3)_2(OH)_3 + 3 H_2O$ |
| 26·07 | 25·96 |

Besonders charakteristisch für das Dimethylphloroglucin ist die Fähigkeit, gleich dem Phloroglucin und Methylphloroglucin eine Fichtenspahnreaction zu geben. Dieselbe ist je nach

der Concentration der Lösung verschieden intensiv. Verdünnte Lösungen (1:200) geben schwach rosenrothe Färbungen, während concentrirtere Lösungen (1:20) den damit befeuchteten Fichtenspahn nach Behandlung mit Salzsäure dunkel blauviolett färben. Die wässrige Lösung des Dimethylphloroglucins wird durch Zusatz von Eisenchlorid rothviolett, verblasst bald und nimmt schliesslich eine kirschrothe Farbe an. Dabei tritt Reduction des Eisenchlorids ein, und daher gibt die Flüssigkeit nach Zugabe von Natriumcarbonat oder Ammoniak eine Ausscheidung von Eisenoxydul. Silbernitrat ruft keine Fällung hervor; beim Erwärmen der Lösung wird Silber spiegelnd abgeschieden. Die Reduction einer mit Silbernitrat versetzten Lösung tritt bei Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte ein. Die wässrige Lösung wird weder durch Bleiessig, noch durch Bleizucker gefällt.

Die wässrige Lösung des Dimethylphloroglucins reagirt gegen Phenolphthaleïn sauer, und braucht ein Molekül desselben bis zum Eintritte des Neutralpunktes ein Molekül Natronhydroxyd. Da aber die dabei entstehende Natriumverbindung sehr zersetzlich ist, so kann die Titration nur in der Weise vorgenommen werden, dass das gewogene Dimethylphloroglucin in concentrirter Natronhydroxydlösung von bestimmtem Gehalte¹ aufgenommen und mit $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure zurücktitrirt wird. Der Versuch ergab:

0·1032 g Substanz verbrauchten 0·0228 g NaOH, entsprechend 0·01312 g Na.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2ONa$ |
|--------------|----------|--|
| Na | 12·71 | 13·07 |

Wir haben eine Reihe von Derivaten des Dimethylphloroglucins hergestellt, um einerseits die angegebene Formel zu

¹ 0·18 cm^3 NaOH (1 $cm^3 = 36·5 cm^3 \frac{1}{10}$ -Normalkali), zurücktitrirt wurde mit 0·8 $cm^3 \frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure.

verificiren, andererseits um Unterschiede im Verhalten dieses Körpers gegenüber dem Phloroglucin und Methylphloroglucin festzustellen.

Triacetyldimethylphloroglucin.

Dasselbe bildet sich beim mehrstündigen Kochen des Dimethylphloroglucins mit Essigsäureanhydrid, welches in 10—15 fachem Überschusse in Anwendung gebracht wird. Beim Eintragen findet ohne Erwärmung Auflösung der Substanz statt. Beim längeren Erhitzen, wobei die Flüssigkeit eine bräunlichgelbe Farbe annimmt, tritt Bildung des Acetylproductes ein. Nachdem das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt worden war, blieb eine zähe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Mit Essigäther kann man das noch anhaftende Essigsäureanhydrid entfernen. Schliesslich wird das Rohproduct aus siedendem Essigäther unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich kleine, schwach glänzende, dünne Krystallnadeln ab, die sich ausserordentlich rasch vermehren und meist drusenförmig verwachsen sind. Im getrockneten Zustande ist das Product rein weiss und bildet ein lockeres Haufwerk von wollig aussehenden Kryställchen. Die Substanz ist in Äther schwer, leicht in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 123° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel $C_6(CH_3)_2H(OC_2H_3O)_3$ hinweisen.

0·2070 g Substanz gaben 0·4542 g Kohlensäure und 0·1112 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6(CH_3)_2H(OC_2H_3O)_3$ |
|-------------|----------|---|
| C | 59·84 | 60·00 |
| H | 5·97 | 5·71 |

Die Acetylbestimmung endlich zeigt, dass, wie zu erwarten, ein Ersatz der drei Hydroxylwasserstoffe durch die Acetylreste eingetreten war.

0·2794 g Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation $30\cdot1\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·1290 g Acetyl.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$ |
|------------------------------------|----------|---|
| $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$... | 46·19 | 46·07 |

Kohlensäureäther.

Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Dimethylphloroglucin, wie gezeigt wurde, genau so wie das Phloroglucin und das Methylphloroglucin als dreiverthiges Phenol und liefert dementsprechend ein Triacetylderivat. Gegen Chlorkohlensäureäther aber lässt sich eine Differenz im Verhalten erkennen, da bei Behandlung des Dimethylphloroglucins mit diesem Reagens nur ein Dikohlensäureäther entsteht, während das Methylphloroglucin unter denselben Umständen einen Triäther bildet. Die Darstellung dieser Verbindung haben wir in folgender Weise durchgeführt.

5 g des reinen Dimethylphloroglucins wurden in 20 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Natronlauge (in welchen 3·9 g NaOH enthalten waren) gelöst. Hierauf wurde in die Flüssigkeit Chlorkohlensäureäther ($10\cdot6\text{ g}$) unter Kühlung und fortwährendem Schütteln so lange eintropfen gelassen, bis die wässrige Flüssigkeit von völlig neutraler Reaction war. Schon während des Eintragens schied sich ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das nach beendeter Reaction in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten desselben haben wir eine zähflüssige, durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Masse erhalten, die nun mehrmals im Vacuum rectificirt wurde. Schon bei der ersten Destillation ging fast die ganze Masse bei einem Drucke von 16 mm bei $242\text{--}243^\circ\text{ C.}$ über. Dieser Siedepunkt blieb unverändert bei den folgenden Destillationen. Das Destillat stellt eine durchsichtige, fast farblose Masse dar, die eine terpeninartige Consistenz besitzt, beim längeren Stehen, namentlich wenn man die Masse durch Reiben in Bewegung bringt, allmähig krystallinisch erstarrt und beim Erwärmen

erweicht, um bei 35—40° wieder völlig durchsichtig zu werden. Die Verbindung ist in Äther und Alkohol fast in jedem Verhältnisse löslich, in Benzol löst sie sich etwas schwerer, in Ligroin nur in der Siedehitze. Alle diese Lösungen scheiden beim Stehen die Verbindung wieder ölig aus.

Die Verbrennung der wiederholt rectificirten Substanz ergab die mit der Formel $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$ übereinstimmenden Werthe.

0·2462 g Substanz gaben 0·5110 g Kohlensäure und 0·1335 g Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$ |
|-------------|----------|---|
| C | 56·60 | 56·37 |
| H | 6·03 | 6·04 |

Dass das Product ein Diäther ist, wird durch die Äthoxylbestimmung unwiderleglich festgestellt. Dieselbe ergab:

0·2543 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·3981 g Jodsilber, entsprechend 0·0764 g OC_2H_5 .

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$ |
|---------------------|----------|---|
| OC_2H_5 | 30·06 | 30·20 |

Das Dimethylphloroglucin kann zwei Monoäther liefern. Wir haben bis nun nur den einen erhalten können, welchen wir als

Dimethylphloroglucin- α -Monomethyläther

bezeichnen wollen.

Wie bekannt wird bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf das Phloroglucin¹ als Hauptproduct der Dimethyläther des Phloroglucins gebildet, daneben eine geringe Menge des Monomethyläthers. Das Methylphloroglucin liefert bei der gleichen Behandlungsweise als Hauptproduct den

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 750.

Monomethyläther und nur geringe Quantitäten des Dimethyläthers. Es war deshalb von Interesse, zu untersuchen, wie sich das Dimethylphloroglucin bei der analogen Behandlungsweise verhält.

Leitet man in die Lösung dieser Substanz in der zehnfachen Menge von absolutem Methylalkohol Salzsäuregas ein, so scheidet sich in gleicher Weise, wie dies beim Methylphloroglucin beschrieben ist, ein krystallinisches Product ab, welches sich indess beim weiteren Einleiten rasch wieder löst. Wird, nachdem die mit Salzsäure gesättigte Lösung 4 bis 5 Stunden gestanden hat, der Überschuss des Alkohols und der Salzsäure im Vacuum abdestillirt, so erhält man ein dickliches, röthlichgelb gefärbtes Öl, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Lösung des Rückstandes in Äther wurde mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vacuum getrocknet und der Destillation unterworfen. Bei 21 *mm* Druck siedet die Substanz constant bei 188°. Das Destillat erstarrt und bildet eine strahlig krystallisirte Masse, die in Benzol aufgelöst, beim langsamen Abdunsten farblose Krusten des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers abscheidet, die aus kleinen, zu Drusen verwachsenen Krystallblättchen bestehen. Die Substanz wird von Alkohol leicht aufgenommen und ist auch in heissem Wasser ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 100—101° C. Die wässerige Lösung gibt weder eine Spahn-, noch eine Eisenreaction.

Die Analyse der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit denen, die für den Monomethyläther gerechnet sind, in naher Übereinstimmung stehen.

0·2659 *g* Substanz gaben 0·6215 *g* Kohlensäure und 0·1657 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$ |
|-------------|----------|--|
| C | 63·74 | 64·28 |
| H | 6·93 | 7·14 |

Der Unterschied im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zwischen einem Mono- und Dimethyläther ist kein sehr bedeutender, und auch hier wurde durch die Methoxylbestimmung eindeutig festgestellt, dass ein Monomethyläther vorliegt. Das Resultat war:

0·2492 g Substanz lieferten 0·3509 g Jodsilber, entsprechend 0·0463 g Methoxyl.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$ |
|-----------------|----------|--|
| OCH_3 | 18·58 | 18·45 |

Verhalten des Dimethylphloroglucins gegen schmelzendes Kali.

Wird Dimethylphloroglucin mit etwa der fünffachen Menge Ätzkali verschmolzen, so findet lebhafte Einwirkung statt. Dabei stellt sich sehr bald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und nimmt die Schmelze eine bräunliche Farbe an. Sowie der Schaum einzusinken beginnt, unterbricht man das Erhitzen. Schon beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure verflüchtigt sich Essigsäure. Äther entzieht der Lösung die Zersetzungsproducte und hinterlässt nach dem Abdunsten eine stark sauer riechende Flüssigkeit, die die charakteristischen Reactionen der Essigsäure besitzt. Nach Verflüchtigung derselben bleibt eine sehr kleine Quantität einer braunen schmierigen Masse zurück, in welcher nur etwas unzersetztes Dimethylphloroglucin aufgefunden werden konnte. Phloroglucin tritt unter den Producten der Einwirkung des Ätzkalis auf das Dimethylphloroglucin nicht auf.

Untersuchung von A.

Die mit *A* bezeichnete krystallinische Ausscheidung ist in siedendem Wasser nur sehr schwierig löslich und wird aus dieser Lösung beim Abkühlen in feinen, ziemlich langen Krystallnadeln erhalten, die stickstoffhaltig und salzsäurefrei sind. Dieses Product entsteht in ausserordentlich kleinen Quantitäten, und wir erhielten, trotzdem wir mehrere 100 g salzsaures Triamidometaxylool verarbeitet haben, nicht die zu einer Analyse

nothwendigen Mengen. Diese Verbindung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach ein Condensationsproduct darstellen, welches sich aus dem Dimethylphloroglucin und dem Triamidometaxylo gebildet hat. Ein Versuch ergab nämlich, dass beim längeren Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Triamidometaxylo mit Dimethylphloroglucin die Abscheidung eines rothgefärbten, krystallinischen Productes eintritt. Wir werden in späterer Zeit über derartige Condensationsproducte berichten.

Untersuchung von *B*.

Die mit *B* bezeichnete, viel Chlorammonium enthaltende Flüssigkeit besitzt eine rothbraune Farbe und wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Derselbe löst die Substanz so leicht auf, dass die wässrige Lösung fast vollständig entfärbt wird. Die mit einem gleichen Volumen Wasser vermischte amylnalkoholische, röthlichbraune Flüssigkeit wird im Dampfstrom destillirt. Die rückbleibende wässrige Lösung wird mit etwas Salzsäure angesäuert und hierauf im Vacuum auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Stehen scheiden sich nun nadelförmige seidenglänzende Krystalle ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten ist, von der dicklichen dunkelgefärbten Mutterlauge abgesaugt werden. Diese Rohkrystallisation haben wir mehrmals aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisirt und auch mit Thierkohle entfärbt. Nach erfolgter Concentration schieden sich aus der Flüssigkeit lange, fast farblose Nadeln ab, die jedoch sehr bald eine rosenrothe Farbe annahmen, allmählig dunkler wurden und im trockenen Zustande eine zart bräunliche Farbe zeigen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt sie eine grünlichbraune, anfänglich verblässende Farbreaction. Die Substanz ist stickstoffhältig und lieferte bei der Stickstoff- und Chlorbestimmung Zahlen, aus welchen die Formel $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NH_2HCl$ gerechnet wurde.

I. 0·3319 g Substanz gaben bei $B = 732\cdot8$ mm und $t = 16^\circ$ $19\cdot5cm^3$ Stickstoff.

II. 0·3108 g Substanz lieferten 0·2347 g Chlorsilber, entsprechend 0·0581 g Chlor.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NH_2HCl$ |
|--------------|----------|-------|--|
| | I. | II. | |
| N. | 7·38 | — | 7·39 |
| Cl | — | 18·68 | 18·74 |

Wird die wässrige Lösung dieser Substanz (1:50) gekocht, so findet Bildung von Dimethylphloroglucin nicht statt, und daher ist anzunehmen, dass dieselbe ihre Entstehung einem Triamidodimethylbenzol verdankt, welches dem Dimethylphloroglucin liefernden Amidoproducte beigemischt war. Es bilden sich offenbar beim Nitriren des Metaxylois kleine Quantitäten der beiden Isomeren Trinitroverbindungen, welche dann beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Amidoverbindungen übergehen, die aber nicht befähigt sind, ihre NH_2 -Reste bei der Hydrolyse vollständig abzuspalten.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung des Dimethylphloroglucins vor.