

Über die Darstellung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols

von

Heinrich Brunnmayr.

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

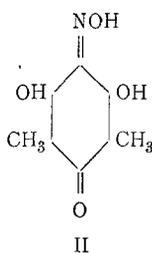
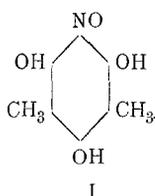
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1899.)

Von den Phentetrolen sind, abgesehen von ihren zahlreichen Derivaten, nur zwei bekannt, nämlich das 1,2,4,5-Phentetrol, welches Nietzki und Schmidt¹ durch Reduction aus *p*-Dioxychinon dargestellt haben, und das 1,2,3,5-Phentetrol, welches Öttinger² aus dem symmetrischen Triamidophenol gewann. Von den Homologen des Phentetrols war bisher überhaupt keines erhalten worden, was wohl in der schwierigen Beschaffung eines passenden Ausgangsmaterials seinen Grund haben mag. Seitdem jedoch die Phloroglucine nach dem Verfahren von Weidel in so einfacher Weise sich darstellen lassen, schien es leichter möglich, an das Studium der Homologen des Phentetrols heranzutreten. Ich wählte als Ausgangsmaterial das Dimethylphloroglucin, da sich dieses vor den anderen Phloroglucinen durch eine grössere Stabilität auszeichnet, und es daher wahrscheinlich war, dass es hier auch ohne Esterificirung der Hydroxylgruppen gelingen werde, direct zu einem Homologen des Phentetrols zu kommen.

Der Gang meiner Arbeit war kurz folgender: Aus dem Dimethylphloroglucin wurde durch Einwirkung von Salpetersäure, die mit salpetriger Säure gesättigt war, das Nitrosodimethylphloroglucin (I oder II)

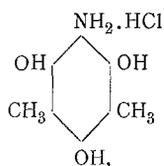
¹ Berl. Ber., 21, S. 2377.

² Monatshefte, 16, S. 248.



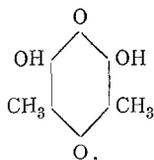
dargestellt.

Dieses liess sich, wie alle Nitrosophenole, leicht reduciren und lieferte bei der Behandlung mit Zinnchlorür das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat



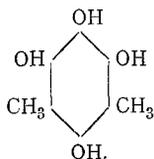
zu dessen Charakterisirung ein Pentaacetylderivat dargestellt und analysirt wurde.

Es war vorauszusehen, dass sich dieser Körper, da er eine Amidogruppe zu einer Hydroxylgruppe in der *p*-Stellung enthält, leicht zu einem Chinon wird oxydiren lassen. In der That lieferte das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat, mit Eisenchlorid behandelt, ein Dioxy-*m*-Xylochinon



welches sich von dem von Nölting und Baumann¹ aus Mesidin dargestellten *m*-Xylochinon ableitet.

Dieses Chinon gibt bei der Reduction mit Zinnchlorür das entsprechende Hydrochinon, welches das Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol darstellt.



¹ Berl. Ber., 18. 1151.

Die Constitution dieser Verbindung als Tetraoxybenzol wurde durch die Darstellung eines Tetraacetylderivates verificirt. Dass die vier Hydroxylgruppen die Stellung 1,2,3,5 tatsächlich einnehmen, ist durch den synthetischen Aufbau dieses Körpers aus dem Dimethylphloroglucin unzweifelhaft und eindeutig ersichtlich und bedarf keines weiteren Beweises.

In den folgenden Blättern soll nun über die Darstellung und die Eigenschaften der einzelnen Körper Näheres mitgetheilt werden.

Das Dimethylphloroglucin wurde nach der von Weidel und Wenzel angegebenen Methode dargestellt. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dimethylphloroglucin ging nicht in besonders glatter Weise vor sich. Die Versuche, die Nitrosirung in alkoholischer oder wässriger Lösung mit Kaliumnitrit und Eisessig oder Salzsäure vorzunehmen, hatten trotz der verschiedenen Modificationen theils ein ganz negatives Resultat, theils lieferten sie nur sehr schlechte Ausbeuten. Auch der Versuch, die Nitrosirung mit einer ätherischen Lösung von salpetriger Säure vorzunehmen, hatte keinen Erfolg.

Folgende Methode der Darstellung des Nitrosokörpers ergab 40% der theoretischen Ausbeute. Je 4 g Dimethylphloroglucin werden in 130—150 cm^3 trockenen Äther gelöst. In diese Lösung werden unter guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über -5° steigt, tropfenweise 5·5 cm^3 concentrirter Salzsäure, welche vorher mit salpetriger Säure in der Kälte völlig gesättigt wurde, unter stetem Umschütteln einfließen gelassen. Eine Entwicklung von Stickoxydgasen wurde hiebei nicht bemerkt. Schon während des Eintragens der ersten Tropfen färbt sich die Anfangs schwach gelbe Lösung roth und wird endlich tief dunkelroth. Nachdem die ganze Salpetersäure eingetragen ist, wird die ätherische Lösung noch 10 bis 15 Stunden stehen gelassen, wobei zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Obwohl theoretisch 4 g Dimethylphloroglucin 8·2 cm^3 der verwendeten Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure verlangen, war doch, wie oben bemerkt, schon nach Verbrauch von 5·5 cm^3 das Ende der Reaction erreicht.

Es ist daher anzunehmen, dass auch die Salpetersäure durch den Äther theilweise zu salpetriger Säure reducirt wird und sodann auf das Dimethylphloroglucin einwirkt. In der That wurden nur Spuren unverbrauchten Dimethylphloroglucins gefunden. Auch aus einem anderen Grunde empfiehlt es sich, nur 5.5 cm^3 dieser Lösung in Anwendung zu bringen; wird nämlich mehr hinzugefügt, so färbt sich die ätherische Lösung wieder lichter und wird endlich wieder ganz gelb, indem wahrscheinlich das Nitroproduct entsteht. Dies zu isoliren gelang nicht, da es sich nach dem Waschen und Abdunsten des Äthers als gelbe, plastische Masse abschied, in welcher beständige Gasentwicklung wahrgenommen wurde. Dasselbe gelbe Zerstellungsproduct wurde erhalten, wenn die Temperatur zu hoch stieg.

Die ätherische Lösung wird mit Eiswasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und somit alle Salpetersäure aus der ätherischen Lösung entfernt ist. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Äthers krystallisirt eine dunkelrothe dickliche Krystallmasse aus. Ist der Äther nahezu ganz abgedunstet, so wird die Ausscheidung auf ein Saugfilter gebracht und von der Mutterlauge scharf getrennt. Dieses Rohproduct kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Da die ätherische Lösung fünf- bis achtmal mit Wasser gewaschen werden muss, so nimmt das Waschwasser immerhin nicht unbedeutliche Mengen des Nitrosokörpers auf. Um auch dieses in der wässrigen Lösung enthaltene Product zu gewinnen, wird dieselbe mit kohlen-saurem Natron bis zur schwach sauren Reaction versetzt und sodann neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, bis der Äther nichts mehr aufnimmt. Es ist nicht vortheilhaft, beide ätherische Lösungen zu vereinigen, da die zweite Ausschüttlung ein wesentlich unreineres Product enthält.

Das völlig gereinigte Nitrosodimethylphloroglucin stellt eine orangerothe, aus feinen Krystallblättchen bestehende Masse dar, welche in kaltem Wasser nahezu unlöslich ist, dagegen leichte Löslichkeit in heissem Wasser zeigt; sehr leicht wird

es gleichfalls von Äther, Alkohol und Essigäther aufgenommen, ziemlich leicht wird es endlich von Benzol, Toluol und Xylol in der Siedehitze gelöst. Diese Verbindung zeigt eine sehr charakteristische Reaction mit concentrirter Salzsäure, von der es mit bleibender, intensiv violetter Farbe gelöst wird, gibt jedoch die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht.

Die heisse, concentrirte, alkoholische Lösung gibt mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumäthylat einen rothvioletten Niederschlag eines Kalisalzes, welches sich jedoch schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Nitrosoprodukt und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verpuffung. Der Schmelzpunkt liegt bei 158° (uncorr.). Für die Analysen wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die aus der Elementaranalyse, welche im geschlossenen Rohre mit Bleichromat gemacht werden musste, erhaltenen Daten rechtfertigen die Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$.

- I. 0·1950 g Substanz gaben 0·3738 g Kohlensäure und 0·0987 g Wasser.
 II. 0·2303 g Substanz gaben 0·4402 g Kohlensäure und 0·1107 g Wasser.
 III. 0·3111 g Substanz gaben $20\cdot7\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei $14\cdot7^{\circ}\text{ C.}$ und $743\cdot3\text{ mm}$ Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$
C.	52·28	52·13	—	52·45
H	5·62	5·34	—	4·92
N.	—	—	7·63	7·65

Das Nitrosodimethylphloroglucin lässt sich durch die Einwirkung von Zinnchlorür mit grösster Leichtigkeit und quantitativer Ausbeute in das

Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat

überführen. Wird zu der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung des Nitrosoproductes Zinnchlorür, welches in verdünnter Salzsäure gelöst ist, zugegeben, so verändert sich die dunkelrothe Lösung in der Kälte nicht; erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit heller und nimmt schliesslich eine lichtgelbe Farbe an. Wird nun die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelzinns eine völlig farblose Flüssigkeit, welche ihrer Luftempfindlichkeit wegen im partiellen Vacuum unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes abdestillirt werden muss. Die entsprechend concentrirte Lösung scheidet beim Stehen schön entwickelte, schwach gelbe Prismen ab, die sehr zerfliesslich sind und bei Einwirkung von Luft sich bald rosa färben. Zur Reinigung wurde die Substanz in wenig kaltem Wasser gelöst, filtrirt und unter Zugabe von wenig concentrirter Salzsäure im Vacuumexsiccator abdunsten gelassen; es schied sich bald die Verbindung als ein dichtes Gewebe feiner farbloser Krystallnadeln ab, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction; beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen. Die Analysen der krystallwasserhaltigen Substanz ergaben Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl + H_2O$ gerechnet wurden, in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2211 g Substanz gaben 0·3453 g Kohlensäure und 0·1249 g Wasser.
- II. 0·3103 g Substanz gaben $18\cdot2\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff bei 17° und $739\cdot2\text{ mm}$ Barometerstand.
- III. 0·3556 g Substanz gaben 0·2321 g Chlorsilber.
- IV. 0·2046 g Substanz verloren bei 70° im Vacuum 0·0166 g Wasser.¹
- V. 0·2153 g Substanz verloren bei 70° im Vacuum 0·0172 g Wasser.

¹ Bei 100° konnte die Bestimmung nicht bewerkstelligt werden, da die Substanz sich dabei verfärbt.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl + H_2O$
C	42·59	—	—	—	—	42·95
H	6·28	—	—	—	—	6·26
N	—	6·61	—	—	—	6·26
Cl	—	—	16·15	—	—	15·88
H ₂ O	—	—	—	8·11	7·99	8·05

Zur grösseren Sicherheit wurde ausserdem die krystallwasserfreie Substanz analysirt, und die dabei gefundenen Daten stimmen mit der oben gegebenen Formel völlig überein.

0·1981 g Substanz gaben 0·3390 g Kohlensäure und 0·1043 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 \cdot HCl$
C	46·67	46·71
H	5·85	5·84

Dieser Körper liefert, mit Essigsäureanhydrid behandelt, in quantitativer Ausbeute das

Pentaacetylamidodimethylphloroglucin.

Die Darstellung desselben führt man in der Weise durch, dass man das Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat mit der zeh- bis fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade tritt Lösung ein. Es wird sodann die Flüssigkeit noch zwei Stunden lang auf 100° erhitzt, wobei sie eine schwach braune Farbe annimmt. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids hinterbleibt eine Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Benzol von den färbenden Bestandtheilen und noch anhaftendem Essigsäureanhydrid leicht befreit wird. Schliesslich wird das Rohproduct aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, schwach glänzende Krystallwürfel ab, die einen Schmelzpunkt von 169° (uncorr.) besitzen. Im

trockenen Zustand ist das Product rein weiss; es ist in Äther, Benzol und Essigäther in der Siedehitze leicht löslich. Für die Analysen habe ich die Substanz über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator zur Gewichtskonstanz gebracht.

- I. 0·2046 g Substanz gaben 0·4256 g Kohlensäure und 0·1018 g Wasser.
 II. 0·4413 g Substanz gaben 14·1 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14° und 764·4 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	
I.	II.	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3 \cdot NH \cdot C_2H_3O$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3 \cdot N(C_2H_3O)_2$
C .. 56·73	—	56·98	56·99
H .. 5·43	—	5·64	5·54
N .. —	3·69	4·17	3·69

Die analytischen Daten geben, wie obige Zusammenstellung zeigt, über die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen keinen Aufschluss.

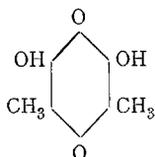
Die Acetylbestimmung aber, die nach der Methode von Wenzel ausgeführt wurde, zeigt, dass ein Ersatz der drei Hydroxyl- und der zwei Amidowasserstoffatome stattgefunden hat.

0·2744 g Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 36·5 cm^3 Zehntelnormalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·15695 g Acetyl.

In 100 Theilen:

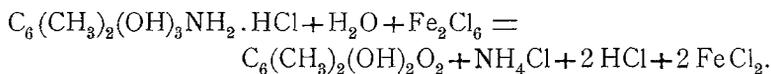
Gefunden	Berechnet für	
C_2H_3O ..	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3 \cdot NHC_2H_3O$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3 \cdot N(C_2H_3O)_2$
57·19	51·38	56·73

Durch Oxydation des Amidodimethylphloroglucins kann man mit nahezu quantitativer Ausbeute zum Dioxy-*m*-Xylochinon



gelangen.

5 g des salzsauren Amidodimethylphloroglucins wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst und auf 80° erwärmt. In diese Lösung wurde dann in der Wärme in Wasser gelöstes Eisenchlorid einfließen gelassen, bis sich keine violette Farbenreaction mehr zeigte; hiemit ist das Ende der Oxydation gegeben, da die violette Färbung für die Gegenwart unveränderten Amido-productes beweisend ist. Hiezu war in der Regel ein Verbrauch von 60 cm^3 Eisenchloridlösung, von der 1 cm^3 0.145 g Eisenchlorid enthielt, erforderlich. Die Lösung zeigte auch sodann ganz deutlich die Eisenchloridreaction mit Rhodankalium. Es wurden also im Ganzen 8.7 g Eisenchlorid verbraucht, und es ist in Folge dessen, anzunehmen, dass folgende Gleichung statt hat:



Theoretisch werden nach dieser Gleichung 7.3 g Eisenchlorid gefordert, eine Menge, welche von der thatsächlich verbrauchten unbedeutend abweicht. Diese Gleichung wird auch dadurch bestätigt, dass nur eine ganz unbedeutende Gasentwicklung stattfand, und sich nach der Reaction in der Lösung Salmiak qualitativ nachweisen liess.

Nach beendeter Einwirkung wurde die warme Flüssigkeit erkalten gelassen; hiebei vermehrte sich die schon früher eingetretene Abscheidung rother Krystallnadeln ganz beträchtlich. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Abfließende keine Eisenreaction mehr zeigte. Die Mutterlaugen wurden wegen des Gehaltes an Eisenchlorid nicht mit Äther, sondern mit Chloroform ausgeschüttelt und lieferten noch geringe Mengen des Oxydationsproductes. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Benzol wurde das Dioxy-*m*-Xylochinon in hochrothen, lebhaft glänzenden Blättchen erhalten.

Das Dioxy-*m*-Xylochinon ist in Äther, Essigäther und Alkohol löslich, wird von Benzol und Chloroform in der Siedehitze ziemlich leicht gelöst und lässt sich mit Wasserdämpfen nur schwierig übertreiben.

Es ist gleich dem von Nietzki und Schmidt dargestellten *p*-Dioxychinon eine starke Säure und löst sich durch Zusatz eines alkalisch reagirenden Körpers mit intensiv blauvioletter Farbe auf. Das Dioxy-*m*-Xylochinon schmilzt bei 167° (uncorr.) unter Sublimation.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit denen für das Dioxy-*m*-Xylochinon in guter Übereinstimmung stehen.

0·1982 g Substanz gaben 0·4133 g Kohlensäure und 0·0847 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2O_2(OH)_2$
C	56·87	57·14
H	4·74	4·76

Eine quantitativ ausgeführte Stickstoffbestimmung hatte ein negatives Resultat.

Das Dioxy-*m*-Xylochinon wurde nach dem beim *p*-Dioxychinon von Nietzki und Schmidt beschriebenen Verfahren mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung zu

1, 2, 3, 5-Tetraoxydimethylbenzol

reducirt. Das fein zerriebene Dioxy-*m*-Xylochinon wird in wenig Wasser suspendirt, mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und sodann bis zum Kochen erhitzt. Es tritt hiebei bald vollständige Lösung ein, und die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb. Nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhält man eine farblose Lösung, welche sehr luftempfindlich ist. Es wird daher diese Lösung unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes im partiellen Vacuum abdestillirt. Bei entsprechender Concentration krystallisirt eine verfilzte Masse kleiner Kryställchen aus. Diese

wurden von der Mutterlauge abgesaugt und sofort zwischen Filtrirpapier abgepresst. Die weitere Reinigung des sehr leicht oxydablen Productes war ziemlich complicirt. Vor Allem will ich bemerken, dass es nicht gelang, dieses Dioxyhydrochinon aus Wasser unter Zugabe von schwefeliger Säure rein zu erhalten, obwohl diese Methode bei den meisten Hydrochinonen mit Erfolg angewandt wird. Im Gegentheile wurde die anfangs lichtgelbe, wässerige Lösung bei Zugabe von schwefeliger Säure sofort gelbroth gefärbt. Mit Rücksicht auf dieses Verhalten wurde folgende Reinigung versucht. Aus einer farblosen Lösung des Reductionsproductes, welche soeben von Schwefelzinn abgesaugt war, wurde der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure quantitativ vertrieben, und die Lösung blieb hiebei nahezu farblos. Der Äther, mit welchem das Product der wässerigen Flüssigkeit entzogen werden sollte, wurde, um allenfalls in demselben vorhandene Superoxyde zu reduciren, mit schwefeliger Säure gesättigt, und trotzdem zeigte sich sofort nach einmaligem Umschütteln eine intensive Gelbfärbung sowohl der wässerigen, als auch der ätherischen Lösung. Es hat daher den Anschein, dass dieses Dioxyhydrochinon mit schwefeliger Säure sehr leicht eine Doppelverbindung liefert, wie ja auch beim Hydrochinon eine gelbrothe Verbindung von der Zusammensetzung $3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ bekannt ist, welche sich aber erst bei Zugabe eines grossen Überschusses von schwefeliger Säure zu der concentrirten Lösung abscheidet.

Zwar nicht chemisch rein, aber für die Darstellung von Derivaten ganz brauchbar, kann die Substanz erhalten werden, wenn man sie unter Zugabe einiger Tropfen salzsaurer Zinnchlorürlösung in siedendem Wasser löst und im Vacuumexsiccator abdunsten lässt. Es fällt hiebei die Substanz in grossen, schwach gelblichen Blättchen aus, die drüsenförmig verwachsen sind. Nach dem Absaugen stellt dies eine wenigstens von Oxydationsproducten freie Substanz dar; freilich wird ganz wenig Zinnchlorür beim Auskrystallisiren mitgerissen.

Um eine analysenreine Substanz zu erhalten, wird das so erhaltene Product noch einmal aus ausgekochtem Wasser umkrystallisirt, sodann in ziemlich viel Äther gelöst und diese Lösung mit Ligroïn versetzt. Es scheidet sich hiebei die Substanz

in feinen, sehr schwach rosa gefärbten Krystallnadeln ab, welche sofort abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet werden müssen, da die Substanz nur im trockenen Zustande beständig ist. Die so gereinigte Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 189° (uncorr.).¹ Das Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther, absolut unlöslich in Ligroin und wird von Benzol und Xylol in der Siedehitze in grosser Menge aufgenommen. Der Körper zeigt auch die von Öttinger² für das 1, 2, 3, 5-Phentetrol angegebene charakteristische Reaction mit Kalilauge; von mässig concentrirter Kalilauge wird derselbe nämlich schmutzigrün gefärbt, beim Verdünnen mit Wasser geht diese Farbe in eine blauviolette über. Eisenchlorid, zur Lösung dieser Substanz zugegeben, bewirkt eine zwiebelrothe Färbung.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_2(OH)_4$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

0·1641 g Substanz gaben 0·3384 g Kohlensäure und 0·0897 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_4$
C	56·24	56·47
H	6·07	5·88

Zur Charakterisirung des Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrols und um die vier Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde noch ein Acetylderivat dargestellt, welches sich als

Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol

erwies. Das Dimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol wurde mit der zehnbis fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt; dabei trat ohne Erwärmung vollkommene Auflösung ein; die Lösung

¹ Man hat den Schmelzpunkt so zu machen, dass man die Substanz in den schon auf 180° vorgewärmten Schmelzpunktsapparat gibt, da sonst beim zu langen Erhitzen schon früher Oxydation eintritt.

² Monatshefte für Chemie, 16, 257.

wurde zwei Stunden lang am Wasserbade erhitzt und endlich während $\frac{1}{4}$ Stunde im Ölbade zum Kochen gebracht. Nachdem das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt worden war, blieb eine zähe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther wurde diese Krystallmasse von dem anhaftenden Essigsäureanhydrid befreit. Durch weiteres Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol kann das Acetylproduct in durchsichtigen farblosen Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkt 154° C. (uncorr.) erhalten werden. Im getrockneten Zustande bildet es ein lockeres Haufwerk feiner glänzender Krystallnadeln. Die Substanz ist in Äther leicht löslich, in kaltem Wasser und Alkohol nahezu unlöslich; in der Siedehitze wird sie von den genannten Solventien, sowie von Benzol und Essigäther leicht aufgenommen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0·2081 g Substanz gaben 0·4322 g Kohlensäure und 0·1048 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(CH_3)_2(OH)(OC_2H_5O)_3$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_5O)_4$
C	56·64	56·76	56·80
H	5·59	5·45	5·33

Wie ersichtlich, ist aus dem Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff über die Zahl der Acetylgruppen kein Schluss ermöglicht.

Diese Zahl lässt sich aber leicht durch die Acetylbestimmung ermitteln. Die Acetylbestimmung, welche nach der Methode von Wenzel ausgeführt wurde, zeigte, dass ein Tetraacetyldimethyl-1, 2, 3, 5-Phentetrol vorliegt.

0·3004 g Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation $35\cdot8\text{ cm}^3$ Zehntelnormalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·15394 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
Gefunden	$C_6(CH_3)_2OH.(OC_2H_5O)_3$	$C_6(CH_3)_2(OC_2H_5O)_4$
$C_2H_5O \dots 51 \cdot 24$	43 \cdot 58	50 \cdot 89

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung meines nunmehr verewigten Lehrers, Prof. H. Weidel, ausgeführt. Die Liebenswürdigkeit, mit der er mir mit Rath und That beizustehen die Güte hatte, wird mir unvergesslich bleiben.
