

Über einige Derivate des Brenzcatechins

von

Oscar Wisinger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Angesichts des Umstandes, dass die physiologische Wirkung mancher Arzneimittel durch den Eintritt einer Methoxyl- oder Äthoxygruppe oder eine Alkylgruppe allein in mannigfacher Weise variiert wird, schien es von großem Interesse, derartige Substitutionsproducte des Phenacetins zu studieren und einen Weg zur Darstellung derselben zu finden. Über die zu diesem Ende führenden Versuche sei im nachstehenden berichtet, obwohl die physiologische Untersuchung am Thiere kein befriedigendes Resultat lieferte.

Als Ausgangsmaterial gelangte das käufliche Guajacol und Guäthol zur Verwendung, und wurde zunächst aus dem ersteren der Methyläthyläther des Brenzcatechins gewonnen. Derselbe ist nach Tiemann und Koppe¹ folgendermaßen dargestellt worden:

1 Molecül Guajacol wurde in äthylalkoholischer Lösung mit 1 Molecül Kalihydrat versetzt und durch 6 Stunden mit etwas mehr als 1 Molecül Jodäthyl am Rückflusse digeriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser bis zur Lösung des gebildeten Jodkalis verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und schließlich eventuell unverändert gebliebenes Guajacol durch alkoholisches Kali entfernt. Das beim Abdunsten des Äthers zurückbleibende Öl wird im Vacuum getrocknet und destilliert. Übereinstimmend mit den Angaben

¹ B., XIX, 2017.

von Tiemann und Koppe wurde es als farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 213° erhalten. Aus 50 g Guajacol wurden 59 g Methyläthyläther erhalten, d. i. 96% der theoretischen Ausbeute.

Das Diäthylbrenzcatechin ist bisher nur von Kölle¹ durch Destillation von Diäthylprotocatechusäure mit Kalk und von Herzig und Zeisel² durch Alkylierung von Brenzcatechin dargestellt worden. Letztere Autoren haben den Äther sehr schön krystallisiert (Schmelzpunkt 43 bis 45°) erhalten, während Kölle ihn als flüssig beschreibt.

In unserem Falle wurde der Diäthyläther aus dem neuesten technisch gewonnenen Äthyläther des Brenzcatechins, dem Guäthol, dargestellt. Die Alkylierung wurde genau nach der beim Methyläthyläther angewendeten Methode durchgeführt, und zeigte der Äther ebenfalls schöne Krystallisation und den von Herzig und Zeisel gefundenen Schmelzpunkt. Aus 50 g Guäthol wurden 57 g Diäthyläther gewonnen, d. i. 95% der theoretischen Ausbeute.

Mononitrobrenzcatechindiäthyläther.

Zur Darstellung des Mononitroproductes des Diäthyläthers wurde die Nitrierung in Eisessigverdünnung als passendster Weg gewählt. Und zwar wurden 50 g des sorgfältig getrockneten Äthers mit der vier- bis fünffachen Menge Eisessig versetzt und die zur Einführung einer Nitrogruppe ausreichende Menge 75-procentiger Salpetersäure, mit der drei- bis vierfachen Menge Eisessig verdünnt, unter Umschütteln zugesetzt. Der Eintritt der Reaction ist an der heftigen Erwärmung und dem Auftreten einer tief dunkelrothen Färbung kenntlich. Man beobachtet nun an möglichst rasch in Wasser gegossenen Proben der Mischung, ob eine ölige oder krystallinische Fällung entsteht. Im ersteren Falle ist noch einige Secunden unter Umschütteln zuzuwarten, im letzteren Falle sofort der ganze Inhalt des Kolbens unter Umrühren in ein mit 4 bis 5 l Wasser gefülltes Becherglas zu gießen. Bei zu langem Warten läuft

¹ A., 159, 246.

² Monatshefte für Chemie, X, 152.

man Gefahr, dass das Product verharzt; bei zu frühem Ein-
gießen hingegen, dass eine ölige Ausscheidung erfolgt. Hat
sich der krystallinische Niederschlag zu großen Flocken zu-
sammengeballt und die Flüssigkeit geklärt, so saugt man ab
und krystallisiert das Rohproduct aus 95-procentigem Alkohol
um. Der Nitrokörper scheidet sich in schönen hellgelben Nadeln
ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten
Schmelzpunkt 73 bis 75° besaßen.

- I. 0·2073 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben
0·4348 g Kohlensäure und 0·1147 g Wasser.
II. 0·2002 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben
0·4168 g Kohlensäure und 0·1122 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Beréchnet für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot (OC_2H_5)_2$
	I	II	
C	57·2	56·78	56·87
H	6·15	6·22	6·16

50 g Diäthyläther gaben 59 g Nitrokörper, d. i. 92% der
theoretischen Ausbeute.

Während diese Arbeit im Gange war, wurden die Ver-
suche von Cousin¹ über nitrierte Guajacole publiciert, wobei
ein Mononitroguajacol von unbekannter Stellung dargestellt
wurde.

α - und β -Mononitrobrenzcatechinmethyläthyläther.

Die Nitrierung des Methyläthyläthers wurde auf genau
gleiche Weise ausgeführt, und die Reaction zeigte denselben
Verlauf. Nur beobachtete man in diesem Falle das Auftreten
zweier stellungsisomerer Nitrokörper, die durch den Schmelz-
punkt unterschieden waren und durch fractionierte Krystalli-
sation aus Alkohol getrennt werden konnten. Die β -Verbindung
krystallisierte bei Anwendung von viel Alkohol zuerst aus und
zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren den constanten
Schmelzpunkt 100 bis 102°. Lange, hellgelbe, durchsichtige
Nadeln.

¹ Chem. Centralblatt, 1899, I. 878.

- I. 0·2115 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4238 *g* Kohlensäure und 0·1030 *g* Wasser.
 II. 0·3154 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 20·0° und 752·5 *mm* Druck 20·1 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5$
	I	II	
C	54·65	—	54·80
H	5·41	—	5·58
N	—	7·21	7·10

Dieser in Alkohol schwer lösliche Körper entsteht nur in sehr geringer Menge, etwa 10%, Die Hauptmenge (α -Verbindung) des gebildeten Nitrokörpers ist in Alkohol leichter löslich und zeigt den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°. Kleine hellgelbe Nadeln.

- I. 0·2023 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4054 *g* Kohlensäure und 0·1056 *g* Wasser.
 II. 0·3837 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 18° und 750·7 *mm* Druck 25 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5$
	I	II	
C	54·65	—	54·80
H	5·80	—	5·58
N	—	7·43	7·10

Aus 50 *g* Äther wurden 5 *g* des höher schmelzenden und 48 *g* des niedriger schmelzenden Nitrokörpers gewonnen, d. i. 81% der theoretischen Ausbeute.

Reduction der Nitroderivate.

Je 30 *g* der erwähnten Nitrokörper wurden mit ungefähr 50 *g* concentrirter Salzsäure aufgeschlemmt und allmählich 60 *g* Zinn zugesetzt unter fortwährendem Umschütteln und Kühlen. Nach Verlauf von zwei bis drei Stunden ist der anfänglich gelbe Nitrokörper vollständig in eine homogene

weiße Masse übergegangen. Das Ende der Reduction ist daran kenntlich, dass eine herausgenommene Probe vollständig in Wasser löslich ist, und somit keinen unveränderten Nitrokörper mehr enthält. Die ganze Masse wird nunmehr in der nöthigen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit vom überschüssigen Zinn abfiltriert und zur Entfernung der Salzsäure im Vacuum eingedampft. Das zurückbleibende Zinndoppelsalz wird in viel Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und sorgfältig gewaschen, die Flüssigkeit neuerdings im Vacuum bis zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende salzsaure Amidoprodukt ist anfänglich weiß, verfärbt sich aber bald bei Luftzutritt. Dergleichen nimmt die anfänglich farblose wässerige Lösung bald eine dunkelviolette Farbe an. Aus 30 g Nitrokörper wurden bis zu 25 g Chlorhydrat erhalten, d. i. 80% der theoretischen Ausbeute.

Acetylierung der Amidverbindungen.

Behufs Überführung der Amidkörper in die Acetylderivate wurde das frisch bereitete Chlorhydrat in einem Überschusse von Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst, das Anhydrid sodann im Vacuum abdestilliert, bis absolut nichts mehr übergieng, der syrupartige Rückstand keinen Geruch nach Anhydrid mehr zeigte und beim Auskühlen erstarrte. Derselbe wurde nun in Benzol unter Erwärmen gelöst, mit wenig Ligroin versetzt und der Krystallisation überlassen. Auf diesem Wege wurden reine Diacetylproducte erhalten, während bei früheren Versuchen, wo Wasser als Lösungsmittel des Rohproductes verwendet wurde, durch die außerordentlich leicht eintretende Verseifung der Diacetylkörper stets Gemische von Mono- und Diacetylverbindungen entstanden, was zunächst durch sehr unregelmäßige Schmelzpunkte zum Ausdrucke kam. Dank dieser Beobachtung war jedoch gleichzeitig ein Weg gewiesen, um von den leicht darstellbaren Diacetylkörpern zu den verhältnismäßig schwer zugänglichen Monoacetylderivaten durch partielle Rückverseifung zu gelangen. Dies wurde auch tatsächlich durch anhaltendes Kochen der Diacetylproducte des Methyläthyläthers mit Wasser erreicht; beim Diäthylderivate

gelang es hingegen nur bei Gegenwart von wenig Calciumcarbonat.

Diacetyl- α -Amidobrenzcatechinmethyläthyläther.

Aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, zeigt diese Verbindung den constanten Schmelzpunkt 117 bis 119°. Die Analysen lieferten folgende Werte:

- I. 0·2503 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·5730 g Kohlensäure und 0·1441 g Wasser.
- II. 0·2009 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4583 g Kohlensäure und 0·1184 g Wasser.
- III. 0·2909 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 15° und 740 mm Druck 13·7 cm³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3 \cdot CO)_2$
C	62·43	62·43	—	62·15
H	6·39	6·55	—	6·76
N	—	—	5·46	5·58

- I. 0·2132 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 16·6 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.
- II. 0·2561 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 20·6 cm³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$CH_3CO \cdot C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N \cdot (CH_3 \cdot CO)_2$
CH_3CO	33·48	34·59	34·26

Dieses Diacetylproduct wurde in viel kochendem Wasser gelöst und am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht, sodann eingengt und der Krystallisation überlassen. Kleine weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 133 bis 135°.

Die Acetylbestimmung lieferte 24·4⁰/₀ CH_3CO gegen 20·57 für das Monoacetylderivat.

Hiedurch war erwiesen, dass dem Producte noch Diacetylkörper beigemischt war. Nach weiterem Kochen und wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Wasser wurden schöne, weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 136 bis 138° erhalten.

- I. 0·1803 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 8·9 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.
 II. 0·1779 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 8·7 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO$
CH ₃ CO	21·23 21·03	20·57

Bei neuerlicher Darstellung wurde eine Spur Calciumcarbonat zugesetzt und auch sechs Stunden gekocht, worauf sich dreimaliges Umkrystallisieren aus Wasser als ausreichend erwies, um den obigen Schmelzpunkt 136 bis 138° zu erreichen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1908 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben 0·4410 *g* Kohlensäure und 0·1219 *g* Wasser.
 II. 0·4555 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben bei 20·0° und 747·4 *mm* Druck 26·8 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO$
C	63·03 —	63·16
H	7·10 —	7·22
N	— 6·61	6·70

Diacetyl- β -Amidobrenzcatechinmethyläthyläther.

Der isomere, bei 100 bis 102° schmelzende Nitrokörper ist ebenfalls in das Amidoprodukt und dieses sodann auf die gleiche Weise in das Diacetylproduct übergeführt worden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol wurden kleine weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 135 bis 137° erhalten.

- I. 0·2170 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4934 *g* Kohlensäure und 0·1357 *g* Wasser.

II. 0·2315 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 18·4 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3CO)_2$
C	62·01	—	62·15
H	6·95	—	6·76
CH ₃ CO	—	34·17	34·26

Durch sechsständiges Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumcarbonat und nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde das Monoacetylproduct in prachtvollen silberglänzenden Blättchen erhalten, und zeigte dasselbe den constanten Schmelzpunkt 142 bis 143°.

Diacetylamidobrenzcatechindiäthyläther.

In der bereits erwähnten Weise dargestellt, krystallisiert dieser Körper in großen durchsichtigen Blättchen von glimmerartigem Glanze und dem constanten scharfen Schmelzpunkte 120 und 121°.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

- I. 0·2245 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·5209 *g* Kohlensäure und 0·1347 *g* Wasser.
- II. 0·2056 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4768 *g* Kohlensäure und 0·1343 *g* Wasser.
- III. 0·2324 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 14° und 746 *mm* Druck 11 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H_3(OC_2H_5)_2N(CH_3 \cdot CO)_2$
C	63·28	63·24	—	63·39
H	6·66	7·21	—	7·16
N	—	—	5·55	5·28

- I. 0·1937 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 14·3 *cm*³ $\frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

- II. 0·2012 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $15\cdot2\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3\text{CO})_2$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots$	31·74	32·49	32·45

Das Monoacetylderivat erhält man in Form schöner, weißer, durchsichtiger Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 125 bis 126°.

Die Analysen lieferten folgende Daten:

- I. 0·2553 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $11\cdot5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Kalilauge.
- II. 0·2505 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·5172 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}\cdot\text{CH}_3\text{CO}$
$\text{CH}_3\text{CO} \dots$	19·37	—	19·28
$\text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	—	39·57	40·34

Stellungsnachweis.

Der Umstand, dass in beiden Fällen die Nitrierung, unter denselben Bedingungen eingeleitet, ganz gleichartig verläuft, gestattet den Schluss, dass die Nitrogruppe bei beiden Äthern an dieselbe Stelle tritt; und die Isomerie beim Methyläthyläther ist wohl nur durch die verschiedene Stellung der Nitrogruppe zum Methoxyl-, respective Äthoxylrest zu erklären. Es wäre daher als mögliche Stellung für den Eintritt der Nitrogruppe nur 3 und 6 oder 4 und 5 anzunehmen, d. h. sie tritt zu den vorhandenen Substituenten entweder in die Ortho- oder in die Metastellung. Die Constitution der ganzen Körperreihe ist demnach entweder eine vicinale oder eine asymmetrische, und

der Stellungsnachweis ist geliefert, wenn es durch Eliminierung der Nitrogruppe und Ersatz derselben durch die Hydroxylgruppe gelingt, zu dem vicinalen (Pyrogallol) oder asymmetrischen (Oxyhydrochinon) Typus des Trioxybenzols zu gelangen. Da vom Pyrogallol und Oxyhydrochinon die Triäthyläther, von ersterem auch der Diäthyläther bekannt sind, so konnte durch Überführung des Nitroproductes in einen dieser Äther bekannter Stellung die Constitution des Körpers selbst aufgeklärt werden. Aus diesem Grunde wurden die nachfolgenden Versuche nur mit dem Nitroderivate des Diäthyläthers ausgeführt.

Da das salzsaure Amidoprodukt sich zur Diazotierung als wenig geeignet erwies (schon infolge seiner geringen Haltbarkeit), so wurde dasselbe zunächst in das Sulfat übergeführt. Dabei musste vor allem darauf Bedacht genommen werden, die außerordentlich empfindliche freie Base möglichst vor Oxydation zu schützen; nach zahlreichen Versuchen hat sich der nachfolgende Weg als der sicherste und in Bezug auf Ausbeute beste erwiesen.

30 g frisch bereitetes Chlorhydrat wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung in der Schüttelflasche mit Äther überschichtet, hierauf die zur Freimachung der Base genau berechnete Menge verdünnter Kalilauge langsam unter Umschütteln zugesetzt. Die freie Base fällt in weißen Flocken aus der wässrigen Lösung aus, löst sich aber beim Durchschütteln sofort in Äther, der dann sorgfältig von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Zu der ätherischen Lösung der Base wird nun tropfenweise concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln so lange zugesetzt, bis keine Fällung mehr beobachtet wurde. Der schön weiße, voluminöse Niederschlag wird nun sofort von der ätherischen Lauge abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Aus 30 g Chlorhydrat wurden auf diese Art bis zu 28 g Sulfat gewonnen, d. i. 73% der theoretischen Ausbeute.

Die Zersetzung des auf gewöhnliche Weise dargestellten Diazokörpers bereitete nun mannigfache Schwierigkeiten. Die Versuche, die Zersetzung durch einfaches Aufkochen der Lösung mit Wasser, durch Zutropfenlassen zu siedendem Wasser und

Destillation mit Wasserdampf, schließlich selbst bei Gegenwart von frisch bereitetem Kupferpulver, herbeizuführen, ergaben sämtlich ein negatives Resultat. Endlich wurde ein Versuch gemacht, das neuestens in der Technik zur Darstellung von Guajacol aus Orthoanisidin verwendete Kalle'sche Patentverfahren,¹ wonach trockenes Glaubersalz und concentrirte (2:1) Schwefelsäure bei 135 bis 145° zugegen sind, auf den vorliegenden Fall anzuwenden.

9 g Sulfat wurden in 26 *cm*³ Wasser gelöst, unter Zusatz von 9 g 50-procentiger Schwefelsäure, in Eis gekühlt und langsam mit einer Lösung von 2·2 g Natriumnitrit in 6 *cm*³ Wasser diazotiert und 3 bis 4 Stunden in der Kälte stehen gelassen.

Dann wurde die Lösung durch einen Tropftrichter langsam in eine große Retorte eintropfen gelassen, in der ein Gemisch von 100 g entwässertem Glaubersalz und 135 g concentrirter Schwefelsäure mit 75 g Wasser sich befand. Diese Retorte wurde im Ölbade erwärmt, bis innen eine Temperatur von 135 bis 145° herrschte, und dann Wasserdampf durchgeleitet. So wird jeder einfallende Tropfen der Diazolösung sofort zersetzt und der gebildete Phenoläther von den Wasserdämpfen übergeführt. In die Vorlage war ein gelb gefärbtes Öl übergegangen, allerdings in sehr geringer Menge, das dann in Äther aufgenommen wurde, und nach dem Abdunsten desselben langsam zu schönen, kleinen, weißen Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe im Vacuum destilliert (200 bis 220° bei 15 *mm* Druck) und zeigten die Krystalle nach dem Umkrystallisieren sowohl aus Benzol, als auch aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 65 bis 67°.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

- I. 0·1461 g im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben 0·3538 g Kohlensäure und 0·1062 g Wasser.
- II. 0·1586 g im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·4071 g Jodsilber.

¹ Kalle & Co., Biebrich am Rhein. Friedländer, Theerfarbenfabrication, S. 124.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$
	I	II	
C	66·04	—	65·93
H	8·07	—	7·69
OC_2H_5	—	49·31	49·45

Dadurch war der Körper als Trioxybenzoldiäthyläther ausreichend identifiziert und konnte derselbe sonach nur Diäthylpyrogallol- oder Diäthylhydrochinonäther sein. Der erstere ist aus den Arbeiten von Benedict¹ und Hofmann² bekannt, und hat Hofmann für denselben durch die Cedriretreaction nachgewiesen, dass er die Äthoxygruppen in vicinaler Stellung enthält. Dieser Äther wäre also nach Hofmann an dem Schmelzpunkte (79°) und an der auch mit geringen Mengen ausführbaren Coerulignonreaction leicht kenntlich. Es wurde versucht, diese letztere genau nach den Angaben von Hofmann auszuführen, jedoch mit negativem Resultate. So wäre aus dem Ausbleiben der Kriterien des Pyrogalloldiäthers (Schmelzpunkt und Cedriretreaction) mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass man es in diesem Falle mit dem bisher noch nicht dargestellten Oxyhydrochinondiäther zu thun habe. Da sowohl der Pyrogalloltriäther (Hofmann), als auch der Oxyhydrochinontriäther (Will, Pukall;³ Will, Albrecht⁴) bekannt und durch den Schmelzpunkt unterschieden sind, wurde versucht, aus dem vorliegenden Diäther den Triäther zu gewinnen.

Die zur Verfügung gestandene Substanzmenge (ungefähr 1 g) wurde in Alkohol gelöst, mit einem Überschusse von alkoholischem Kali versetzt und durch sechs Stunden am Rückflusse mit einem Überschusse von Jodäthyl digeriert. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung bis

¹ B., IX, 125.

² B., XI, 798.

³ B., XX, 1133.

⁴ B., XVII, 2108.

zur Entfernung von allem kalilöslichen Diäther mit Kali geschüttelt und der Äther abgedunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte, und die Krystallmasse zeigte den Schmelzpunkt 32 bis 33°. Da nun der Oxyhydrochinontriäther den Schmelzpunkt 34° besitzt (Will), so wäre wohl die Identität festgestellt, wenn nicht das geringe Intervall gegenüber dem Schmelzpunkte des Pyrogalloltriäthers (39°, Hofmann) einen Zweifel als berechtigt erscheinen ließe.

Um dieses Bedenken zu entkräften, wurde versucht, von dem vorliegenden Triäther zu dem Bromproducte zu gelangen, welches neuestens im hiesigen Laboratorium von Herrn Brezina¹ dargestellt wurde. Dasselbe wurde durch Bromieren des Oxyhydrochinontriäthers in ätherischer Lösung gewonnen und besaß den Schmelzpunkt 50 bis 52° und die Zusammensetzung eines Monobromderivates.

Zu diesem Behufe wurde genau nach den Angaben Brezinas die vorhandene Menge Triäther in Äther gelöst und tropfenweise die für Einführung von einem Bromatom ausreichende Menge Brom zugesetzt, ein eventueller Überschuss durch Schütteln mit schwefliger Säure entfernt, der Äther mit Wasser gewaschen und verdunstet. Das zurückgebliebene Öl erstarrte zu einer Krystallmasse, die sich aus Alkohol gut umkrystallisieren ließ und thatsächlich den von Brezina gefundenen Schmelzpunkt von 51 bis 52° besaß.

0·1877 g im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·4559 g Jodsilber.

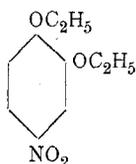
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2 \cdot Br \cdot (OC_2H_5)_3$
$OC_2H_5 \dots$	46·66	46·71

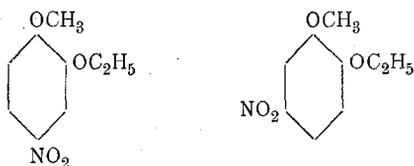
Hiedurch ist bewiesen, dass die ganze Körperreihe nach dem asymmetrischen Typus constituirt ist, und dass die Nitrogruppe zu den vorhandenen Substituenten in die Metastellung

¹ Diese Beobachtung soll nächstens in einer größeren Arbeit publicirt werden.

getreten ist. Es ergibt sich demnach für den Nitrokörper des Diäthyläthers folgendes Schema:



und für die beiden isomeren Nitrokörper des Methyläthyläthers:



Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Herzig für all seine Mühe, Freundlichkeit und Umsicht herzlichst zu danken, mit der er diese Arbeit geleitet hat.
