

# Studien über die Alkyläther der Phloroglucine

von

J. Herzig.

I. Abhandlung:

## Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins

von

F. Aigner.

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

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

Alle bisher untersuchten symmetrischen salzsauren Triamidoderivate des Benzols und seiner Homologen haben durch Kochen mit Wasser sehr leicht und glatt Körper geliefert, die durch Austausch der drei Amidogruppen gegen Hydroxylreste entstanden sind.

Auf diesem Wege wurden ja in der letzten Zeit viele Homologe des Phloroglucins dargestellt.<sup>1</sup>

In derselben Weise gelang es Kohner,<sup>2</sup> durch Reduction des Pikrinsäuremethyläthers zum salzsauren Triamidoanisol und durch Hydrolyse des letzteren zu dem Methyläther des Phentetrols von der Stellung 1, 2, 3, 5 zu gelangen. Dieser Äther erwies sich, wie aus den Arbeiten von de Laire und Tiemann<sup>3</sup> vorausgesehen werden konnte, als identisch mit dem von besagten Autoren als Spaltungsproduct des Irogenins erhaltenen Iretol.

<sup>1</sup> Flesch, M. 18, 755.

Weidel, M. 19, 223.

Weidel und Wenzel, M. 19, 236, 249.

Weisweiler, M. 21, 39.

<sup>2</sup> M. 20, 926.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 26, 2015.

Bei dieser Gelegenheit hat es sich gezeigt, dass die Reduction des Nitrokörpers zum Amidoderivat ganz leicht so geleitet werden kann, dass dabei eine Entmethylierung nicht stattfindet.

Betrachtet man die bereits angeführten Thatsachen etwas genauer, so könnte man daraus schließen, dass für die leichte Hydrolysierbarkeit einer Amidoverbindung die Anwesenheit dreier Amidogruppen in symmetrischer Stellung absolut nothwendig wäre.

Andererseits gelang es aber Pollak<sup>1</sup> durch Hydrolyse des symmetrischen Diamidophenols Phloroglucin darzustellen.

Für die leichte Hydrolysierbarkeit sind also durchaus nicht drei symmetrische Amidogruppen erforderlich, sondern dieselbe kann auch bei einem Diamidooxyderivat statthaben, wenn nur die Bedingung erfüllt wird, dass die drei substituierenden Gruppen die Stellung 1, 3, 5 innehaben.

Combinirt man nun die von Kohner einerseits und Pollak andererseits gemachten Beobachtungen, so muss es wahrscheinlich erscheinen, dass man von den Alkyläthern des symmetrischen Diamidophenols durch Hydrolyse zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins gelangen wird können.

Von diesen Gesichtspunkten aus habe ich es unternommen, die Reduction des symmetrischen Dinitroanisols und Dinitrophenetols, sowie die Hydrolyse der dabei entstehenden Amidokörper zu untersuchen, um so zu den Monoalkyläthern des Phloroglucins zu gelangen.

Die Darstellung dieser Alkyläther erschien schon deshalb sehr angezeigt, weil bisher aus dem Phloroglucin direct die Monoäther nur als Nebenproduct bei der Darstellung der Dialkyläther erhalten wurden.<sup>2</sup>

Die Monoäther entstehen bei dieser Gelegenheit nur in sehr geringer Menge, und abgesehen davon ist die Reinigung und Trennung derselben von den gleichzeitig entstandenen Dialkyläthern so complicirt, dass die Ausbeute dadurch nur noch verringert wird.

<sup>1</sup> M. 14, 414.

<sup>2</sup> Pollak, M. 18, 736; Weidel und Pollak, M. 18, 357; M. 21, 22.

Auf dem von mir eingeschlagenen Wege hingegen entstehen die Monoäther des Phloroglucins ganz glatt und rein, so dass jede weitere Trennung von Nebenproducten entfallen kann.

### Phloroglucinmonomethyläther.

Im folgenden möchte ich vorerst über die Darstellung und Hydrolyse des Dinitroanisols berichten und daran die Beobachtungen anschließen, welche ich an dem auf diesem Wege erhaltenen Monomethyläther des Phloroglucins gemacht habe.

Als Ausgangsmaterial diente mir das käufliche symmetrische Trinitrobenzol, welches nach der so überaus einfachen Methode von Lobry de Bruyn<sup>1</sup> in das Dinitroanisol übergeführt wurde. Nach der Reinigung dieses Productes durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurde dasselbe der Reduction unterworfen.

Dabei sind nun gewisse Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, da das Reductionsproduct ziemlich empfindlich ist und die Reaction sehr leicht einen stürmischen Verlauf nimmt.

Ich möchte daher einiges über die Art der Reduction an dieser Stelle mittheilen.

25 g Dinitroanisol werden fein gepulvert mit 150 g 33procentiger Salzsäure in einem Kolben vereinigt und dann unter Schütteln allmählich 100 g Zinn eingetragen, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur nicht über 50° C. steige, da sonst die Reaction sehr heftig vor sich geht und die Ausbeute bedeutend verschlechtert wird. Es ist daher angezeigt, den Kolben stets in Wasser zu kühlen und erst, wenn alles Zinn eingetragen und bis auf geringe Reste aufgebraucht ist, etwa eine halbe Stunde lang auf 50 bis 60° C. zu erwärmen. Hierauf wird der ganze Kolbeninhalt, welcher nunmehr das Zinndoppelsalz des salzsauren Diamidoanisols enthält, im Vacuum abdestilliert, um den Überschuss an Salzsäure zu entfernen. Die trockene Masse wird sodann in 2 l destilliertem Wasser gelöst und das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Vom Schwefelzinn wird abfiltriert, der Niederschlag gut gewaschen und dann die ganze Flüssigkeitsmenge im Vacuum unter Durchleiten von

<sup>1</sup> Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 9. 208.

Kohlensäure zur Trockene abdestilliert. Es hinterbleibt nun im Kolben das salzsaure Diamidoanisol als weiße, krystallinische Masse, die sich an der Luft rasch röthlich färbt. Auf der Thonplatte abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bleibt das Product fast rein weiß und kann ohne weiteres zu Analysen verwendet werden. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern verfärbt und zersetzt sich bei etwa 220° C.

Die Analysen dieser Verbindung ergaben Resultate, wonach die Reduction ohne jede secundäre Reaction vor sich gieng, so dass die Verbindung thatsächlich als salzsaures Diamidoanisol angesprochen werden kann.

- I. 0·2068 g Substanz gaben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·2215 g Jodsilber.  
 II. 0·2130 g Substanz lieferten 25 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 16·5° C. und 748·1 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OCH_3)(NH_2HCl)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . .	14·13	—	14·69
N . . . . .	—	13·42	13·27

Entsprechend den besonderen Umständen, welche in diesem Falle vorlagen, musste die Methode der Hydrolyse etwas abgeändert werden.

Es ist fürs erste absolut nothwendig, mit ausgekochtem, und unter Einleiten von Kohlensäure wieder erkalteten gelassenem Wasser zu arbeiten. Außerdem muss man in einer viel verdünnteren Lösung hydrolysieren, als es bis jetzt der Fall war. Die Mengenverhältnisse waren derart, dass auf 10 g salzsaures Salz 4 bis 5 l des ausgekochten Wassers kamen. Die Lösung wurde im Kolben unter Einleiten von Kohlensäure 8 bis 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Sie färbt sich sehr schwach röthlich, ohne aber während der Hydrolyse wesentlich nachzudunkeln.

Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln nicht, so färbt sich die Lösung sofort dunkel, wird schließlich ganz braun, und die Ausbeute ist bedeutend schlechter.

Nach der Hydrolyse wurde die gesammte Flüssigkeit im partiellen Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure bis auf 1 l eingeengt und nach dem Erkalten drei- bis viermal mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Extract hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbe, syrupdicke Flüssigkeit, welche nur langsam zu einem Krystallbrei erstarrt.

Zur weiteren Reinigung wurde das Product im Vacuum unter Einleiten von Kohlensäure destillirt. Die Destillation gieng unter circa 12 mm Druck bei 188 bis 189° C. vor sich, und das Destillat krystallisierte sofort in der Vorlage zu einer schwach gelbgefärbten Masse, welche einen Schmelzpunkt von 75° C. zeigte, der mit dem von Weidel und Pollak angegebenen (75 bis 78°) genügend übereinstimmt. Die Ausbeute an Äther betrug 70—80% der theoretisch geforderten, während, wie schon erwähnt, der Monoäther nach der anderen Darstellungsmethode nur unter großen Schwierigkeiten und mit einer nur 12- bis 14procentigen Ausbeute erhalten werden konnte.

Dass thatsächlich der Phloroglucinmonomethyläther vorlag, zeigten die ausgeführten Analysen.

- I. 0.2224 g Substanz gaben 0.4864 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser.
- II. 0.2147 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.3525 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$
	I.	II.	
C.....	59.64	—	60.00
H.....	5.36	—	5.71
OCH <sub>3</sub> ....	—	21.65	22.14

### Tribromphloroglucinmonomethyläther.

Beim Tribromphloroglucin konnte Herzig<sup>1</sup> beobachten, dass mit verdünnten Alkalien das gesammte Brom glatt abge-

<sup>1</sup> M. 6, 884.

spalten werden kann, ohne aber über den eigentlichen Mechanismus dieser Reaction vorläufig Anhaltspunkte zu gewinnen.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, dass dieser Reaction der Übergang des tertiären Tribromphloroglucins in die secundäre Form vorausgeht, wurde das Tribromdiäthyl- und Tribromtriäthylphloroglucin<sup>1</sup> in Bezug auf leichte Abspaltbarkeit des Broms durch verdünnte Alkalien untersucht. Dabei zeigte sich, dass in diesen Körpern das Brom vollkommen widerstandsfähig und sogar bei Anwendung von concentrirter alkalischer Lösung nicht abspaltbar ist. Es war daher durch diese Beobachtungen bis zu einem gewissen Grade die bereits erwähnte Vermuthung als wahrscheinlich erkannt worden, da ja bekanntermaßen der Diäthyläther des Phloroglucins einer Umwandlung in die secundäre Form nicht mehr fähig ist, wie die glatte Darstellung des Triäthyläthers aus demselben beweist.

Andererseits war es durch Versuche von Pollak<sup>2</sup> beim Monoäthyläther als erwiesen zu betrachten, dass derselbe noch Pseudoäther zu liefern imstande ist. Es war daher von Interesse, zu eruieren, ob in der That auch hier die Correspondenz der leichten Abspaltbarkeit des Broms mit der leichten Bildung tautomerer Formen zu beobachten wäre.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen habe ich nun die Darstellung des Bromderivates des Phloroglucinmonomethyläthers unternommen und gleichzeitig die Einwirkung verdünnter Alkalien auf dasselbe untersucht.

Bei der Bromierung wurden folgende Mengenverhältnisse gewählt:

1 g Monoäther wurde in 8 bis 10  $cm^3$  Eisessig gelöst und sodann tropfenweise eine Lösung von 4 g Brom in 10  $cm^3$  Eisessig unter Kühlung eingetragen. Das Ende der Reaction kann an der deutlich braungelben Farbe der Flüssigkeit erkannt werden. Die Lösung wurde ins Vacuum über Kalk gestellt, wobei schon nach kurzer Zeit lange, durchsichtige Nadeln auszukrystallisieren begannen, welche nach dem Absaugen und

<sup>1</sup> Herzig und Pollak, M. 15. 701.

<sup>2</sup> M. 18. 745.

Umkristallisieren aus heißem Benzol analysenrein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten.

In Wasser, Alkohol und Chloroform ist das Product ungewein leicht löslich. Der Schmelzpunkt der trockenen Substanz liegt bei 123° C.

Eine Methoxylbestimmung und eine Elementaranalyse, welche mit dem im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Producte vorgenommen wurden, ergaben folgende Zahlen.

- I. 0·2224 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1348 g Jodsilber.  
 II. 0·2495 g Substanz gaben 0·2051 g Kohlensäure und 0·0277 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_3(OCH_3)(OH)_2$
	I.	II.	
OCH <sub>3</sub> . . . .	7·99	—	8·28
C . . . . .	—	22·42	22·28
H . . . . .	—	1·23	1·33

Zur Charakterisierung dieser Verbindung wurde außerdem das Acetylderivat derselben hergestellt.

Zu diesem Behufe wurde das Bromproduct in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Eintragen in Wasser schied sich eine Krystallmasse aus, welche abgesaugt und gut gewaschen wurde. Die Verbindung kann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden und scheidet sich aus diesem Solvens beim Erkalten in Form von schönen, langen, weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag constant bei 112 bis 114° C.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·2067 g Substanz im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1012 g Jodsilber.  
 II. 0·2018 g Substanz gaben 0·2134 g Kohlensäure und 0·0380 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6Br_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
$OCH_3$ . . . .	6·46	—	6·72
C . . . . .	—	28·84	28·63
H . . . . .	—	2·09	1·95

Der Verlauf der Bromierung des Monoäthers und der Acetylierung des erhaltenen Bromproductes hat aber noch in einer anderen Beziehung Interesse, insoferne als man aus demselben ersehen kann, dass sich der Monoäther in jeder Hinsicht normal verhält, ein Umstand, der von Wichtigkeit ist, wenn man die Beobachtungen berücksichtigt, welche Rohm einerseits bei der Acetylierung des Tribromtrimethylphloroglucins, andererseits bei der Bromierung des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins machen konnte.

#### Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Bromproduct.

Das Studium der Einwirkung verdünnter Kalilauge auf das Bromproduct sowohl, als wie auf das Acetylderivat desselben erwies, dass in der That der Monoäther eine Zwischenstellung einnimmt zwischen dem Phloroglucin und dessen Di- und Triäther.

Während, wie schon erwähnt, das Tribromphloroglucin das Brom quantitativ abspaltet, die Bromderivate des Phloroglucindi- und -triäthers hingegen vollkommen widerstandsfähig sind, konnte ich beim Tribromphloroglucinmonomethyläther zwar die Abspaltung von Brom nachweisen, allein es zeigte sich, dass, wenn man die Verhältnisse in Bezug auf Concentration noch so sehr variiert, die Ausbeute an Brom weit hinter der theoretischen für drei Bromatome geforderten zurückbleibt. Ich erhielt bei der Zersetzung des Bromproductes selbst statt 63·66% nur 22·66% Brom, bei der Zersetzung des Acetylproductes statt 52·06% 18·58%, respective 26·43% Brom.

#### Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther.

Skraup,<sup>1</sup> der zuerst das Tribenzoylphloroglucin dargestellt hat, konnte beobachten, dass bei der Verseifung des-

<sup>1</sup> M. 10, 721.

selben zwar Benzoesäure fast quantitativ nachweisbar ist, Phloroglucin hingegen nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann.

Bei der Möglichkeit, dass auch beim Benzoylieren in alkalischer Lösung Pseudoäther entstehen könnten, habe ich die Gelegenheit zur Darstellung des Benzoylderivates des Monoäthers benutzen zu müssen geglaubt, und zwar mit dem Vorsatze, das so erhaltene Benzoylproduct gleichzeitig in Bezug auf die Rückgewinnung des Monoäthers zu studieren.

1 g Äther wurde in 80  $cm^3$  Kalilauge (specifisches Gewicht 1.13) gelöst und nach und nach 10 g Benzoylchlorid unter Schütteln eingetragen. Es schied sich alsbald ein krystallinischer Körper aus, der in Wasser vollständig unlöslich ist. Nach dem Abfiltrieren und Waschen wurde die Verbindung aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch feine, farblose Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 96° C. lag. Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass thatsächlich, wie zu erwarten war, zwei Benzoylreste eingetreten sind.

0.1987 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0.1332 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . .	8.84	8.91

Zum Behufe des Nachweises der Benzoylreste habe ich versucht, ob nicht die Acetylbestimmungsmethode von Wenzel<sup>1</sup> auch hier anwendbar wäre.

Während nämlich R. und H. Meyer<sup>2</sup> die Verseifung in alkalischer Lösung vornahmen, kann man, wie es sich zeigte, genau wie bei der vorerwähnten Acetylbestimmungsmethode in saurer Lösung verseifen. Auch kann man nach der Methode von Wenzel die Benzoesäure leicht überdestillieren, wenn man mehrmals Wasser aufgießt und kein zu großes Vacuum

<sup>1</sup> M. 18, 660.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 28, 2965.

anwendet. Die Titration habe ich nach R. und H. Meyer vorgenommen.

0·2507 g Substanz verbrauchten 14·4  $cm^3$   $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$
$COC_6H_5$ ..	60·03	60·35

Die Verseifung zum Zwecke der Rückgewinnung des Äthers habe ich mit Ätzkali vorgenommen, und zwar auf folgende Art. 2 g Substanz wurden in 200  $cm^3$  Alkohol gelöst und 4 g Ätzkali (in 20  $cm^3$  Wasser gelöst) hinzugefügt. Diese Mischung wurde dann 1 Stunde gekocht, nach dem Erkalten stark verdünnt und weiterhin in die Lösung durch mehrere Stunden Kohlensäure eingeleitet. Sodann wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, wobei eine dickflüssige Masse zurückblieb, die im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure destilliert wurde. Bei 30 mm Druck und 210° C. gieng ein hellgelb gefärbter Körper über, der in der Vorlage bald zu krystallisieren begann.

Um aber das Product, welches infolge der geringen Mengen noch unrein war, völlig rein zu erhalten, habe ich es aus heißem Toluol umkrystallisiert, worauf sein Schmelzpunkt zwischen 78 und 81° C. lag.

Mit Rücksicht auf die Differenz im Schmelzpunkte gegen die früheren Beobachtungen wurde eine Methoxylbestimmung der gereinigten Substanz vorgenommen.

0·2165 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·3515 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2OCH_3$
$OCH_3$ . . . .	21·41	22·14

Wie man sieht, ist also der Körper thatsächlich Phloroglucinmonomethyläther und die Differenz im Schmelzpunkte lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die früheren Bestim-

mungen des Schmelzpunktes mit Substanzen vorgenommen wurden, die nach dem Destillieren keine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren erfahren haben.

Von diesem so gereinigten Äther erhielt ich 71% der theoretisch geforderten Menge, so dass man wohl das Benzoyl-derivat als echten Benzoyläther des Phloroglucinmonomethyläthers ansehen kann. Allerdings kann ich mir nicht verhehlen, dass bei der leichten Abspaltbarkeit sauerstoffhaltiger Seitenketten aus dem Phloroglucin diese glatte Verseifung nicht absolut als beweisend betrachtet werden kann.

### Diacetylphloroglucinmonomethyläther.

Der Vollständigkeit halber habe ich auch das Acetylderivat des Äthers dargestellt, wobei der vollkommen normale Verlauf der Reaction unter Bildung eines Diacetylproductes constatirt werden konnte. Die Acetylierung wurde auf gewöhnliche Weise unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat vorgenommen. Das Acetylproduct lässt sich am besten aus heißem Alkohol umkrystallisieren und bildet farblose, lange Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt von 74° C. aufweisen. Die Analysen des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers lieferten die theoretisch für das Diacetylderivat geforderten Werte.

- I. 0·2062 g Substanz gaben 0·4485 g Kohlensäure und 0·0970 g Wasser.  
 II. 0·2044 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2052 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$
C . . . . .	59·32	—	58·93
H . . . . .	5·23	—	5·36
OCH <sub>3</sub> . . . .	—	13·24	13·83

### Phloroglucinmonoäthyläther.

Da die von mir eingangs beschriebene Darstellung des Phloroglucinmonomethyläthers ein so befriedigendes Resultat

lieferte, so habe ich auch versucht, den von Weidel und Pollak<sup>1</sup> mit nur 12procentiger Ausbeute gewonnenen Monoäthyläther auf dieselbe Weise darzustellen.

Die Methode hat sich auch hier ganz gut bewährt und die Ausbeute, auf das Dinitrophenetol gerechnet, ist auch eine quantitativ ziemlich gute. Allerdings ist hier ein Umstand nicht zu übersehen, nämlich der, dass die Darstellung des Dinitrophenetols nach Lobry de Bruyn<sup>2</sup> weitaus umständlicher und quantitativ viel schlechter vor sich geht, als die des Dinitroanisols.

Bei der Darstellung des Dinitrophenetols konnte außerdem die Beobachtung gemacht werden, dass beim Umkrystallisieren des Rohproductes sich anstatt des von Lobry de Bruyn selbst angegebenen Chloroforms die Anwendung von Alkohol besser empfiehlt. Man erhält dann ein schwach gelbgefärbtes Product, dessen Schmelzpunkt constant bei 97° C. lag, während Lobry de Bruyn denselben bei 90° C. angibt.

Die Reduction des Nitrokörpers führte ich ganz analog aus, wie ich sie beim Dinitroanisol angegeben habe. Eine Äthoxylbestimmung bestätigte die Bildung des salzsauren Diamidophenetols ohne jede secundäre Reaction.

0·2025 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2075 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2HCl)_2$
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	19·62	20·00

Die Hydrolyse lässt sich auch auf ganz dieselbe Art ausführen, wie früher angegeben wurde. Nach dem Ausschütteln mit Äther destillierte das erhaltene Product im Vacuum unter 15 mm Druck bei 220° C. Aus heißem Wasser krystallisierte der Äther in lichtgelben Blättchen, welche ich zunächst lufttrocken werden ließ. In diesem Zustande enthält die Verbindung, wie weitere Untersuchungen gezeigt haben, noch 2 Moleküle

<sup>1</sup> M. 18, 357.

<sup>2</sup> Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 13, 153.

Krystallwasser, eine Thatsache, die mit den Beobachtungen von Weidel und Pollak<sup>1</sup> übereinstimmt. Das Krystallwasser lässt sich durch Trocknen der Verbindung über Schwefelsäure vollständig vertreiben.

Der wasserfreie Äther zeigt den Schmelzpunkt von 84° bis 86° C. Der bisher beobachtete Schmelzpunkt lag etwas tiefer, offenbar weil bei der Bestimmung desselben die Hygroscopicität nicht genügend berücksichtigt wurde.

Zur weiteren Identificierung wurde noch eine Äthoxylbestimmung ausgeführt, welche folgendes Resultat lieferte:

0·2267 g wasserfreie Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3312 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$
$OC_2H_5 \dots$	27·98	29·22

Es ist also in der That auch hier die Reduction des Nitro-körpers und die Hydrolyse des Amidoderivates glatt und ohne Schwierigkeit gelungen.

---

<sup>1</sup> L. c.