

Über Amidoderivate des Methylphloroglucins

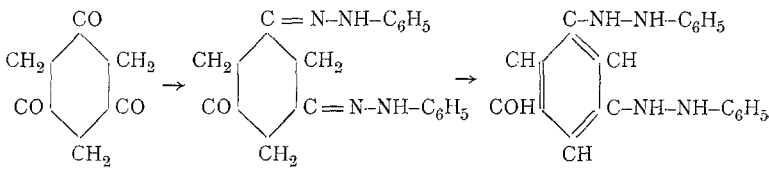
von

Arthur Friedl.

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

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

Die Arbeiten von Hlasiwetz¹ und Pollak² über das Phloramin hatten das Resultat ergeben, dass Ammoniak und Äthylamin mit großer Leichtigkeit auf das Phloroglucin einwirken. Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur in nahezu quantitativer Weise, eine Thatsache, die überraschen muss, wenn man bedenkt, dass Phenol mit Chlorzink- oder Chlorcalciumammoniak behandelt, erst bei 300° Anilin liefert, und dass selbst die Bildung von Metaamidophenol aus Resorcin bei Einwirkung von Ammoniak und Chlorammonium nach Ikuta³ erst bei 200° vor sich geht. Dieses exceptionelle Verhalten des Phloroglucins schrieb Pollak der Ketonfunction dieser Verbindung zu und verglich speciell die Einwirkung von Äthylamin mit der des Phenylhydrazins, bei welcher Baeyer⁴ Disphenylhydrazophenol erhielt und intermediäre Bildung eines Disphenylhydrazons annahm.



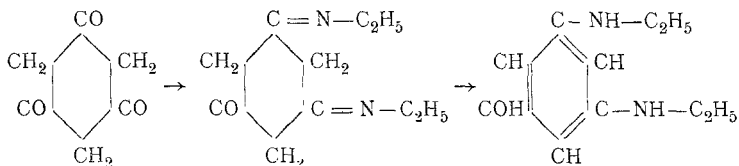
¹ Hlasiwetz, Ann., 119, 202.

² J. Pollak, Monatsh., 14, 401.

³ Ikuta, Ber., 26, R. 378.

⁴ A. Baeyer und Kochendoerfer, Ber., 22, 2189.

Ganz analog konnte der Reaktionsverlauf zwischen Phloroglucin und Äthylamin gedacht werden.



Von einschlägigen Studien bei den homologen Phloroglucinen war eine Erweiterung unserer Kenntnisse in Bezug auf diese Reaction zu erwarten. Ich unterzog daher das Methylphloroglucin der Einwirkung von Ammoniak und Äthylamin und erhielt Amidophenole, die ausgesprochene Analogie zeigten mit dem Phloramin und Bisäthylaminophenol. Ein entscheidendes Moment in der Discussion der Frage nach dem Wesen der Reaction ließ sich von dem Studium der Einwirkung des Diäthylamins auf das Methylphloroglucin erhoffen. Hierbei könnte unmöglich ein Substitutionsproduct entstehen, wenn das Methylphloroglucin als Keton in die Reaction eintritt. Bei Ausführung des Versuches erhielt ich zwar kein rein negatives Resultat, indem eine Umsetzung stattfand, sie erreichte aber — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — mit der Bildung eines Bisdiäthylammoniumsalzes ihr Ende.

Der Umstand, dass Diäthylamin nicht substituierend einzugreifen vermag, scheint wohl, für sich betrachtet, die Annahme zu bestätigen, dass bei der Bildung von Amidophenolen Methylphloroglucin in der secundären Form fungiert. Nach dieser Auffassung würde Diäthylamin, da es mit der Carbonylgruppe sich nicht umzusetzen vermag, die pseudomere Enolform in Reaction ziehen. Doch dürfte die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes eine andere Beleuchtung erfahren durch das Auftreten eines löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol, dessen Existenz durch eine Beobachtung von Pollak wahrscheinlich gemacht wird. Aus einer Lösung von Phloroglucin in wässrigem Ammoniak wird primär Phloramin abgeschieden, das sich wieder löst, worauf Diamidophenol auskrystallisiert.¹ Die Schwerlöslichkeit der

¹ J. Pollak, Monatshefte für Chemie, 14, 419.

beiden Amidophenole macht deren Identität mit dem löslichen Übergangsstadium unwahrscheinlich. Ein Blick auf die Tatsache, dass unter gleichen Reactionsbedingungen bei meinen Versuchen mit Diäthylamin ein Ammoniumsalz entsteht, lässt nun den Gedanken aufkommen, dass in dem Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins jenes Übergangsstadium fixiert ist, dessen Vorhandensein die Bildung eines leicht löslichen Zwischenproductes beim Übergange von Phloramin in Diamidophenol andeutet. Die Annahme, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Reaction einleitet, macht auch das stufenweise Absetzen der Reaction mit Ammoniak besser verständlich. Aus dem Phloroglucin entstünde dann primär ein Monoammoniumsalz, welches in das Phloramin übergeht. Das Phloramin wäre wieder imstande, Ammoniak anzulagern, um Diamidophenol zu liefern. Auf die Reaction mit Äthylamin ist dann die Annahme intermediärer Salzbildung umso leichter anwendbar, als in dem Entstehen eines gleich zweifach substituierten Productes eine gewisse Analogie sich bemerkbar macht mit der Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes. Daraus ergibt sich, dass auch die Enolform der Phloroglucine zur Deutung der Reaction mit Ammoniak und Äthylamin herangezogen werden kann.

In diesem Falle würde das Verhalten von Phenol, Resorcin und Phloroglucin Ammoniak gegenüber nur als graduell verschieden betrachtet werden müssen, während man durch die Annahme, dass bei dem Phloroglucin Carbonylgruppen mit Ammoniak reagieren, eine principielle Scheidewand zieht zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Anilin aus Phenol. Man kann nun in der diesbezüglichen größeren Reactionsfähigkeit der Phloroglucine ganz gut eine einfache Function des symmetrischen Baues sehen, besonders wenn man eine ganz analoge Abstufung in der Reactionsfähigkeit von Aminen in Bezug auf den Austausch der Amido- durch die Hydroxylgruppe berücksichtigt. Nach einer Beobachtung von J. Meyer¹ sind Amine mit unsymmetrischer Substituentenstellung nur schwer hydrolysierbar, während, wie es jetzt bekannt

¹ J. Meyer, Ber., 30, 2568.

ist, diese Umsetzung bei symmetrischer Constitution äußerst leicht schon beim Kochen mit Wasser erfolgt.

Die Hydrolysierbarkeit symmetrischer Amidophenole wirkt der Phloraminbildung entgegen. Da man mit Ammoniak und Äthylamin zugleich Wasser in Reaction setzt, durch die Aminbildung Ammoniak gebunden, Wasser frei und die Lösung stufenweise verdünnter wird, so erlahmt die Aminbildung allmählich infolge hydrolytischer Gegenwirkung des Wassers und erreicht mit der Bildung eines Diamidophenols aus Phloroglucin zum Beispiel ihre Grenze.

Zur Erklärung dieser Thatsache kann man aber auch die Ammoniumsalze, die hypothetischen sowohl wie das Bisdiäthylammoniumsalz von einer Ketohydrophenolform der Phloroglucine derivieren lassen, eine Annahme, die man nicht ganz von sich weisen darf. Man muss bedenken, dass Hantzsch,¹ um das abnorm starke Wachstum der Affinitätsconstanten des Resorcins mit der Temperatur zu erklären, die Vermuthung ausspricht, dass selbst das Resorcin schon bei 25 bis 40° nicht nur als Dioxybenzol, sondern auch als Ketohydrophenol in Lösung vorhanden ist. Diese Annahme wird man auf das eminent desmotrope Phloroglucin ausdehnen dürfen, und mit umso größerer Berechtigung, als die Alkylierungen von Herzig und Zeisel² und von Reich³ es erwiesen haben, dass die Phloroglucine in einer Lösung von alkoholischem Kali zum größten Theile als Ketohydrophenole gegen Jodalkyl in Reaction treten. Es entstehen neben wenig hexa-, viel penta- und tetraalkylierte Producte, die von einer biscundären Phloroglucinformel derivieren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch bei Gegenwart von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak bei Phloroglucinen die Tendenz vorhanden ist, Ketohydrophenolform anzunehmen. Diese Constitution würde den Körpern aciden Charakter geben, der die Bildung des Bisdiäthylammoniumsalzes gut erklären und fast voraussetzen würde, dass die Amidophenole aus primär gebildeten Ammoniumsalzen

¹ Hantzsch, Ber., 32, 3070.

² Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 9, 217, 382; 10, 735; 14, 376.

³ Reich, Monatshefte für Chemie, 20, 488.

entstehen. Schließlich erführe auch die gradweise Differenz in der Leichtigkeit, mit welcher sich Phenol, Resorcin und Phloroglucin mit Ammoniak umsetzen, eine entsprechende Deutung. Man könnte das diesbezügliche Verhalten der Körper dann an dem Grade messen, in welchem sie die Erscheinung der Desmotropie zeigen. Die Gewissheit über das Vorhandensein und die Constitution der hypothetischen Zwischenproducte ließe sich freilich erst durch die Untersuchung von Ammoniumsalzen der Phloroglucine erbringen. Indes sei wenigstens die Vermuthung erlaubt, dass die Phloroglucine mit wässerigem Ammoniak oder Äthylamin nicht in der vollkommen secundären Configuration, sondern entweder in der tertiären oder in der Ketohydrophenolform in Reaction treten, dass die Bildung von Ammoniumsalzen die Umsetzung einleitet, als deren Endproducte die Amine auftreten, so dass eine entfernte Analogie vorläge zwischen der Phloraminbildung und dem Entstehen von Säureamiden aus Säureammonsalzen.

Experimenteller Theil.

Methylphloramin.

Da nach den von Pollak bei der Phloramindarstellung gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, dass auch die Homologen sich als luftempfindlich erweisen werden, so war ich bestrebt, sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Methylphloroglucin, als auch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches die Luft auszuschließen. Aus diesem Grunde wurde die Umsetzung in einem Einschmelzrohre mit beiderseitigen Capillaren vorgenommen, welches mit 5 g Methylphloroglucin und 20 *cm*³ einer bei 0° gesättigten Ammoniaklösung — in einer Eprouvette eingeschmolzen — beschickt war. Durch einen Wasserstoffstrom wurde die Luft aus dem Rohre verdrängt, dann das Rohr geschlossen, die Eprouvette zerbrochen und durch kräftiges Schütteln Lösung herbeigeführt, wobei mäßige Wärmeentwicklung stattfand. Die Flüssigkeit zeigte gelbbraune Farbe und begann nach mehrstündigem Stehen in der Kälte Krystalle auszuscheiden, die in Form von scharf ausgebildeten Rhomboedern oder prismatischen Nadeln auftraten. Nach

zwanzigstündiger Reaktionsdauer konnte die Umsetzung für beendet gelten, da die Ausscheidung nicht mehr sichtlich zunahm. Nun ließ ich die über den Krystallen stehende Lösung in eine Glocke fließen, und zwar durch Vermittelung eines Hahntrichters, in den das Rohr durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der den Trichter abschloss, hineinragte. Die Glocke war evacuiert und blieb während des Einfließens mit der in Gang befindlichen Pumpe verbunden. Unter lebhaftem Aufkochen entwich das überschüssige Ammoniak, und die wässrige Lösung hinterließ nach raschem Abdunsten Krystallblätter, gemengt mit einer luftempfindlichen klebrigen Masse, die, in Wasser leicht löslich, sich durch Waschen des Rückstandes am Saugfilter entfernen ließ. Die Krystallblätter, sowie die im Rohre hinterbliebene prismatische Ausscheidung werden schon beim Evacuieren opak und färben sich, an die Luft gebracht, ungemein rasch dunkel. Beim Erhitzen in Lösungsmitteln scheint auch eine geringe Zersetzung einzutreten, wenigstens deutet die Entwicklung alkalisch reagierender Dämpfe darauf hin. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 146° . Beim Umkrystallisieren aus Essigäther wurde der Körper in rosettenförmig angeordneten Blättchen von gelblicher Farbe erhalten, die einen Schmelzpunkt von 149 bis 150° besaßen und sich bei der Analyse als reines Methylphloramin erwiesen.

0.2029 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 17.5 cm^3 Stickstoff bei 751.5 mm und 19° C .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$
N	9.79	10.07

Auch mit alkoholischem Ammoniak gibt Monomethylphloroglucin dasselbe Reactionsproduct. Das Methylphloramin tritt in diesem Falle erst nach dreimal vierundzwanzig Stunden auf in Form einer Krystallmasse, die aus lichten feinen Blättchen besteht und sich selbst bei monatelanger Berührung mit alkoholischem Ammoniak nicht weiter verändert. Die längere

Dauer der Reaction ist offenbar durch den geringeren Gehalt der alkoholischen Lösung an Ammoniak bedingt (0·1 g Ammoniak im Cubikcentimeter alkoholischen Ammoniaks gegen 0·26 bis 0·3 g im Cubikcentimeter einer wässerigen Lösung).

Das Methylphloramin stimmt mit dem Anfangsgliede der homologen Reihe nicht nur in Bezug auf die Bildungsweise überein, sondern auch, was die Fähigkeit betrifft, ein Chlorhydrat und ein Triacetylproduct zu liefern. Die Analogie erstreckt sich sogar bis auf die Löslichkeitsverhältnisse dieser Derivate.

Das salzsaure Salz kann durch Auflösen von Methylphloramin in verdünnter Salzsäure erhalten werden, wobei man zweckmäßig so verfährt, dass man die Base frisch darstellt und, ohne sie an die Luft zu bringen, mit Salzsäure behandelt. Dies gelingt, wenn man das Methylphloramin in einem Fractionierkolben bei Luftausschluss darstellt und nach beendeter Reaction das nicht umgesetzte wässerige Ammoniak unter vermindertem Drucke abdestilliert. Zum Rückstande wird durch einen Tropftrichter verdünnte Salzsäure (1:1) hinzugefügt und die salzsaure Lösung durch abermalige Destillation im Vacuum eingeeengt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich dann beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum das Chlorhydrat in Krusten aus. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure (1:1) schwer löslich, verfärbt sich in Lösung beim Erhitzen oder Stehen an der Luft, kann aber unter Zusatz von Thierkohle aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Beim Erkalten der heißgesättigten Lösung krystallisiert das Salz oft in Drusen von prächtigen langen Prismen von lichtgelber Farbe, die Herr Hofrath v. Lang so liebenswürdig war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle, lange honiggelbe Nadeln, gehören in das monokline System. Vorherrschend ist das Prisma (110), dessen Seitenkanten durch die schmalen Flächen (100) und (010) gerade abgestumpft sind. Die Prismen sind geschlossen durch die Endflächen (001) und die ganz untergeordnet auftretenden Flächen (101) und ($\bar{1}$ 11). Die Elemente sind:

$$a : b : c = 0.9229 : 1 : 0.8815$$

$$ac = 111^{\circ} 58'.\llcorner$$

Besonders charakteristisch ist für das salzsaure Methylphloramin der scharfe Schmelz- und Zersetzungspunkt von 202° . Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure mit einem Molecüle Krystallwasser. Wie Analysen zeigten, ist dieses Molecül Wasser in der im Vacuum getrockneten Substanz noch vorhanden. Dieselben ergaben Werte, die mit den aus der Formel $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$ gerechneten übereinstimmen.

- I. 0.2379 g Substanz lieferten 0.3774 g Kohlensäure und 0.1350 g Wasser.
 II. 0.2187 g Substanz gaben 0.1655 g Chlorsilber.
 III. 0.1960 g Substanz gaben 0.1470 g Chlorsilber.
 IV. 0.2011 g Substanz lieferten 13 cm^3 Stickstoff bei 744 mm und 12° C .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$
C.....	43.14	—	—	—	43.43
H.....	6.31	—	—	—	6.20
N.....	—	—	—	7.51	7.24
Cl.....	—	18.71	18.55	—	18.34

Eine directe Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2536 g Substanz verlieren bei 100 bis 105° 0.0220 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$
H_2O	8.67	9.30

Um das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde das Methylphloramin noch acetyliert. Der Körper wurde mit der fünfzehnfachen Menge von Essigsäureanhydrid fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde das Essigsäureanhydrid unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb eine zähe, durchsichtige

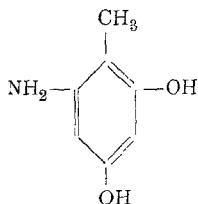
Masse zurück, die in Benzol aufgenommen wurde. Beim Versetzen mit Ligroin schied sich aus der benzolischen Lösung ein braungefärbter Krystallkuchen ab, der aus Alkohol umkrystallisiert und so in kurzen farblosen Nadeln erhalten werden konnte, die einen Schmelzpunkt von 165 bis 166° C. aufwiesen. Der Körper wird in der Kälte von Essigäther, in der Hitze von Wasser und Benzol leicht gelöst. Aus warm gesättigten wässerigen, alkoholischen und benzolischen Lösungen krystallisiert der Körper beim Erkalten aus. Die Analysen zeigten, dass diese Verbindung als das Triacetylproduct des Methylphloramins aufzufassen ist.

- I. 0·2115 g Substanz lieferten 0·4556 g Kohlensäure und 0·1082 g Wasser.
 II. 0·4256 g Substanz lieferten 19·4 cm^3 Stickstoff bei 755·5 mm und 16° C.
 III. 0·1875 g Substanz verbrauchten 21·1 cm^3 Kalilauge ($\frac{1}{10}$ normal), welche entsprechen 0·09073 g Acetyl.

In 100 Theilen:

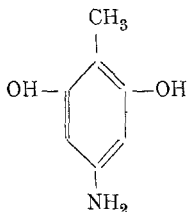
	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_3$
	I	II	III	
C	58·75	—	—	58·86
H	5·67	—	—	5·66
N	—	5·27	—	5·28
C_2H_3O	—	—	48·39	48·68

Die Bildung eines Triacetylderivates und dessen Verseifbarkeit erlauben, das Methylphloramin als Amidomethylresorcin anzusehen, d. h. ihm die tertiäre Form zuzusprechen. Fraglich bleibt nur die Stellung der Amidogruppe, von der es abhängt, ob dem Methylphloramin die Constitution eines



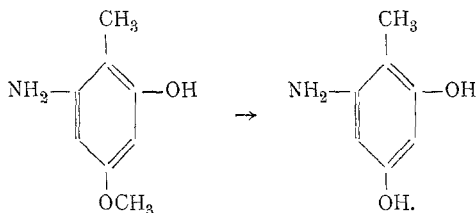
Methyl-1-Dioxy-2, 4-Amino-6-Benzens (Amidokresorcin)

oder die Formel eines



Methyl-1-Dioxy-2, 6-Amino-4-Benzens (symmetrisches Amidomethylresorcin)

zukommt. Diese Frage musste leider offen gelassen werden, da Versuche, sie zu entscheiden, resultatlos verliefen. Bei einem dieser Versuche gieng ich vom Monomethyläther des Methylphloroglucins aus, den ich nach der Vorschrift von Weidel¹ darstellte, und unternahm es, ihn zu amidieren. Gestützt auf Erwägungen, die ich hier nicht näher erörtern will, die es aber sehr wahrscheinlich machen, dass in diesem Äther der zur Methylgruppe paraständige Hydroxylrest esterificiert ist, erwartete ich, zu einem Monomethyläther eines Methylphloramins zu gelangen, der bei der Entmethoxylierung in das erwähnte Amidokresorcin hätte übergehen müssen.



Sowohl die Identität, als auch die Nichtübereinstimmung des zu erhaltenden Körpers mit dem beschriebenen Methylphloramin hätte dann die Frage nach der Constitution meines Methylphloramins entschieden. Doch misslangen alle Versuche, den Monomethyläther des Methylphloroglucins zu amidieren, da wässriges Ammoniak selbst bei achtstündigem Erhitzen auf Temperaturen von 150, 200, 250 und 300° nicht einwirkte. Auch ein Zusatz von Chlorammonium, der beim Resorcin die Amidierung erleichtert, war nicht von Erfolg begleitet.

¹ M. 18, 745.

Die Frage nach der Stellung der Amidogruppe im Methylphloramin musste sich auch beantworten lassen durch Abbau des Körpers mit Benützung der Griess'schen Reaction. Hierbei hätte entweder Kresorcin oder Methyl-1-Dioxy-2, 6-Benzen entstehen müssen. Doch haben Diazotierungsversuche vorläufig kein Resultat ergeben.

Bezüglich der Fähigkeit, ein Monamin zu bilden, zeigt Methylphloroglucin Übereinstimmung mit dem Phloroglucin. Während aber bei dem letzteren die Reaction mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Bildung eines Disubstitutionsproductes weitergeht, war ich nicht imstande, aus dem Methylphloroglucin selbst in der Wärme einen Körper von der Zusammensetzung eines Diamins zu erhalten. Zwar löst sich das primär gebildete Phloramin beim Erhitzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur wieder auf, doch lässt sich das aus der Lösung als Chlorhydrat isolierte Product nicht in Componenten spalten, obwohl es nach den Analysenzahlen ein Gemisch von Mono- und Diamin hätte sein können. Der Umstand, dass bei dem Methylphloroglucin eine Diaminbildung anscheinend schwer oder gar nicht erfolgt, ist umso überraschender, als die Umsetzung mit Äthylamin wie bei dem Phloroglucin zu einem zweifach substituierten Körper führt.

Bisäthylaminokresol.

Bei zweistündigem Erhitzen von (5 g) Methylphloroglucin mit (14 g) 33% igem, wässrigem Äthylamin im Einschmelzrohre unter Luftausschluss auf 130° ist die Abscheidung eines lichten, schweren, öligen Körpers zu beobachten. Bei dreistündigem Erhitzen hingegen bildet sich eine lichtgelbe Krystallmasse. Auch bei gewöhnlicher Temperatur gieng die Reaction vor sich, und es trat nach sechs Tagen das Öl auf, welches bei längerem Liegen endlich krystallinisch erstarrte. Ebenso verwandelt sich die ölige Abscheidung in einen Krystallkuchen, wenn man den Röhreninhalt in einen Destillationskolben einsaugt und vom Überschusse an wässrigem Äthylamin durch Destillation unter vermindertem Drucke befreit. Sowohl in Form des Öles, wie in fester Form färbt sich der Körper, an die Luft gebracht, fast

momentan dunkelgrün und zeichnet sich durch einen widrigen Geruch aus, der an Pyridin und an Knoblauch erinnert. Im Inneren eines derartig verfärbten Krystallkuchens konnten einige noch gut erhaltene Krystalle beobachtet werden, welche den Schmelzpunkt 124 bis 130° zeigten, aber ein Umkrystallisieren infolge von Luftempfindlichkeit nicht gestatteten. Infolge dieser Umstände war es nicht möglich, die Base selbst näher zu charakterisieren, und wurde daher durch Lösen in verdünnter Salzsäure das salzsaure Salz dargestellt. Für diesen Zweck verwendet man die Base besser in Form des Öles, das sich aus dem Einschmelzrohre in den Destillationsapparat einsaugen lässt und, ohne an die Luft gebracht werden zu müssen; in der Weise, wie das bei der Gewinnung von salzsaurem Methylphloramin beschrieben wurde, auf das Chlorhydrat verarbeitet werden kann. Die Substanz wurde in Form feiner Nadeln erhalten, die sich als keineswegs luftempfindlich erwiesen und aus verdünnter Salzsäure (1:1) mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisiert werden konnten. Die Ausbeute betrug 85% der theoretischen Menge. Der Schmelzpunkt des Chlorhydrats liegt bei 226 bis 228° C., bei welcher Temperatur auch schon Zersetzung eintritt. Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol kaum löslich und krystallisiert aus einer alkoholischen Lösung, wenn man sie bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt, in Büscheln von grünlich gefärbten Nadeln aus.

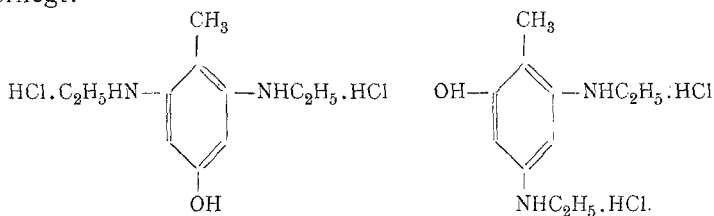
Die Verbindung besitzt an sich keinen Geruch, liefert aber vermöge ihrer leichten Dissociierbarkeit schon beim Verreiben mit Wasser den Geruch der freien Base. Da die durch dreistündiges Erhitzen erhaltenen Krystalle ein salzsaures Salz gaben, das in derben Nadeln krystallisierte und sich durch größere Krystallisationsfähigkeit auszuzeichnen schien, wie das aus dem Öle dargestellte, so hatte es den Anschein, als ob die beiden Chlorhydrate verschieden wären. Die Schmelzpunkte erwiesen sich aber als identisch, und nachdem überdies ein Gemisch der beiden Stoffe denselben Schmelzpunkt aufwies und einheitlich in Form der feinen Nadeln krystallisierte, so unterließ ich es, die beiden Partien getrennt zu untersuchen und analysierte das über Schwefelsäure getrocknete Gemisch derselben.

- I. 0·2010 g Substanz ergaben 0·3636 g Kohlensäure und 0·1372 g Wasser.
 II. 0·2126 g Substanz lieferten 0·2300 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2O \cdot Cl_2$
	I	II	
C	49·33	—	49·43
H	7·58	—	7·49
Cl	—	26·75	26·59

Auf Grund dieser Zahlen und der Analogie mit dem entsprechenden Phloroglucinderivat ist der Körper als das Chlorhydrat eines Bisäthylaminokresols aufzufassen. Doch bleibt auch hier die Frage unentschieden, ob ein symmetrisch oder unsymmetrisch constituirtes Derivat des Methylphloroglucins vorliegt:



Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins.

5 g Methylphloroglucin wurden in einem mit Wasserstoff gefüllten Destillationsapparate mit 11 cm^3 Diäthylamin versetzt, welche durch Wasser auf 20 cm^3 verdünnt waren. Zunächst trat unter Wärmeentwicklung Lösung ein, gleich darauf aber schieden sich Krystalle aus, die sich im Verlaufe weniger Stunden so rasch vermehrten, dass schließlich die ganze Masse erstarrt schien. Nun wurde rasch abgesaugt und mit etwas Diäthylamin nachgewaschen. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 86 bis 87° C. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther leicht löslich und wird von Benzol und Xylol in der Wärme aufgenommen. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Essigäther zeigen rosenrothe Farbe, alle Solventien scheiden beim Abdunsten die Substanz grün und violett verfärbt aus.

Mit Rücksicht auf diese Zersetzlichkeit musste ich mich mit Analysen des Rohproductes begnügen.

I. 0·2074 g Substanz gaben 0·4740 g Kohlensäure und 0·1876 g Wasser.

II. 0·2001 g Substanz lieferten 14·8 cm^3 Stickstoff, bei 748·5 mm und 14° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für			
			Diäthylammoniumsalze		Diäthylaminophenole	
	I	II	Bis-	Mono-	Bis-	Mono-
C	62·32	—	62·93	61·97	72·00	67·69
H	10·05	—	10·48	8·92	10·40	8·71
N	—	8·56	9·79	6·57	11·20	7·18

Diese Werte durften im Hinblick auf den Umstand, dass der Körper als Rohproduct analysiert wurde und dass sie jede andere Formel absolut ausschließen, die Annahme rechtfertigen, dass der Körper ein Bisdiäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins ist. Um diese Annahme zu stützen, untersuchte ich das Verhalten der Substanz gegen verdünnte Salzsäure. Die Versuche ergaben, dass dieselbe durch verdünnte Salzsäure fast quantitativ gespalten wird. Von den Spaltungsproducten wurde das Diäthylaminchlorhydrat nachgewiesen.

1·2 g Substanz wurden in verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Beim Hinzufügen von Platinchlorid schied sich das Platinchloriddoppelsalz des Diäthylamins in Krystallkörnern aus. Schon die erste Krystallisation wog 1·9 g, während die angegebene Menge eines Monodiäthylammoniumsalzes höchstens 1·5 g an dem Doppelsalze hätte liefern können. Aus ganz verdünnter Salzsäure krystallisierte das Product in goldgelben Blättern, für die durch Analysen die Zusammensetzung eines Platinchloriddoppelsalzes des Diäthylamins erwiesen wurde.

I. 0·2971 g Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, lieferten 0·1903 g Kohlensäure und 0·1145 g Wasser.

II. 0·3025 g Substanz gaben 0·1065 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{Pt Cl}_4 \{ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl} \}_2$
C	17·46	—	17·26
H	4·28	—	4·31
Pt	—	35·20	35·07

Das Verhalten gegen kalte verdünnte Salzsäure macht es gewiss, dass der Körper ein Diäthylammoniumsalz darstellt. Wie die Bildung eines solchen Salzes zu deuten und welche Schlüsse daraus zu ziehen wären, habe ich in der Einleitung erörtert und dort die Salzbildung als die erste Phase der Aminbildung aufgefasst. Der Umstand, dass selbst bei monatelanger Einwirkung nur das Bisdiäthylammoniumsalz erhalten werden konnte, schließt nicht aus, dass die Aminbildung auch hier bei höherer Temperatur doch eintritt, da ich Versuche in dieser Richtung nicht unternehmen konnte.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Anregung des verehrten Herrn Prof. Weidel begonnen und unter Leitung des Herrn Prof. Herzig ausgeführt.
