

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins

von

J. Herzig und **Franz Theuer.**

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

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

So klar und den früheren Versuchen in dieser Richtung vollkommen entsprechend einerseits die Resultate bei der Einwirkung von Jodalkyl und Kali auf die Homologen des Phloroglucins sich gestalten, so wenig befriedigend sind andererseits die Ergebnisse, die Reisch¹ seinerzeit bei der Alkylierung der Äther des Mono-, Di- und Trimethylphloroglucins erhalten hat.

Durch diese Beobachtungen, welche mit denen anderer Forscher nicht immer in Einklang zu bringen sind, war der Autor genöthigt, Annahmen zu machen, die nicht nur nicht bewiesen, sondern auch zum Theile a priori unwahrscheinlich sind. Insbesondere trat der merkwürdige Umstand ein, dass der Dimethyläther des Methylphloroglucins sich beim weiteren Alkylieren so ganz anders verhielt, als man es erwarten sollte.

Bekanntlich ist die dritte Hydroxylgruppe im Phloroglucin durch den Eintritt zweier Alkylgruppen derart fixiert, dass man bei der weiteren Behandlung mit Kali und Jodalkyl ganz glatt und in guter Ausbeute die echten Trialkyläther erhält.

Bei der gleichen Behandlung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins erhielt nun Reisch ein in Alkali

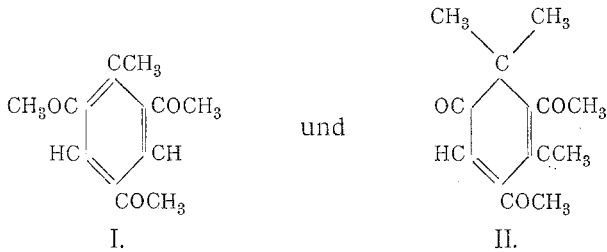
¹ Monatshefte, XX, 488.

unlösliches Product, welches einen genügend constanten Siedepunkt besaß; aber trotzdem waren die bei der Analyse erhaltenen analytischen Daten derart, dass man daraus nur auf Gemische verschiedener Körper schließen konnte. Reisch erhielt folgende Analysenzahlen:

In 100 Theilen:

C	66·62	67·29
H	7·90	7·96
OCH ₃ . . .	36·67	37·53

und glaubte daraus das Vorhandensein der Verbindungen



folgern zu können. Für diese Verbindungen berechnen sich die Zahlen in 100 Theilen:

	für	
	I	II
C	65·93	67·35
H	7·69	8·16
OCH ₃	51·10	31·63

Für die Annahme der Anwesenheit der Verbindung II liegt wohl gar kein triftiger Grund vor, zumal, wie schon Reisch selbst die Bemerkung macht, diese Pseudof orm von allen abweicht, die bisher bei den Phloroglucinderivaten beobachtet wurden.

Ganz abgesehen davon, ist es aber immerhin auffallend, dass der Dimethyläther des Monomethylphloroglucins sich so ganz anders verhalten sollte, wie die entsprechenden Dialkyläther des Phloroglucins selbst.

Außer den von Reisch berücksichtigten sind übrigens noch eine Reihe von Möglichkeiten vorhanden, wenn man die Verseifbarkeit der Methoxylgruppen in dem Dimethyläther annehmen könnte.

Bevor nun zur Wiederholung der Reisch'schen Versuche geschritten werden konnte, musste dementsprechend das Verhalten des Dimethyläthers gegen alkoholisches Kali untersucht werden.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf den Dimethyläther des Methylphloroglucins.

4 g Dimethyläther wurden in 200 cm^3 einer 5procentigen alkoholischen Kalilösung eingetragen, auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und dann Kohlensäure bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein krystallinischer, seidenglänzender Kuchen, der den Schmelzpunkt $60^\circ C.$ zeigte; also unveränderter Dimethyläther. Derselbe wurde quantitativ zurückgewonnen.

Es waren also durch die constatierte Nichtverseifbarkeit der Alkylgruppen die Resultate von Reisch nur noch unwahrscheinlicher geworden und die Versuche mussten daher direct wiederholt werden.

Unser Hauptaugenmerk lenkte sich vorerst auf die Reindarstellung des Ausgangsmateriales.

Es ergab sich das nach den bisherigen bei den Phloroglucinderivaten gemachten Erfahrungen nicht sehr überraschende Resultat, dass die Methoxylzahl des mit großer Sorgfalt gereinigten Dimethyläthers mit der theoretisch berechneten nicht gut stimmen wollte; wir erhielten als bestes Resultat $35 \cdot 42\%$ Methoxyl, während die Theorie $36 \cdot 90\%$ verlangt.

Der so erhaltene Äther wurde als rein angenommen und der weiteren Behandlung mit Kali und Jodmethyl unterworfen. Dabei wurde genau nach den Angaben von Reisch vorgegangen.

Methylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

5 g Dimethyläther wurden mit 2 Molekülen Natrium und 2 Molekülen Jodmethyl behandelt. Als kaliunlösliche Substanz resultierte, nachdem der ätherische Auszug solange mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen worden war, als überhaupt noch eine Färbung des Waschwassers wahrzunehmen war, ein Öl, das bei 18 *mm* den Siedepunkt von 140 bis 142° C. zeigte.

Die Analysen, welche mit diesem Öle vorgenommen wurden, ergaben Werte, aus welchen sich der Trimethyläther des Methylphloroglucins mit hinreichender Genauigkeit rechnen ließ, wenn auch die erhaltene Methoxylzahl von der gerechneten um Geringes abweicht.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0·1931 g des Öles gaben 0·4674 g Kohlensäure und 0·1310 g Wasser.
 II. 0·1330 g des Öles gaben nach Zeisel 0·4770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$
C	66·01	—	65·93
H	7·54	—	7·69
OCH ₃	—	47·33	51·10

Der Trimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem, fruchtartigen Geruche dar, das, in eine Kältemischung gebracht, bei circa -13° zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt, die aber schon bei +10 bis 13° C. wieder schmilzt.

Äthylierung des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins.

In der Hoffnung, durch Behandlung des Dimethyläthers mit Jodäthyl und Kali statt mit Jodmethyl zu einem Körper mit höherem Schmelzpunkte zu gelangen, wurde der Dimethyläther

in ganz analoger Weise, wie dies für die Darstellung des Trimethyläthers des Methylphloroglucins angegeben ist, mit Jodäthyl und Kali behandelt. Die Reaction war nach circa 7 bis 8 Stunden beendet. Der Alkohol wurde abdestilliert, das Reactionsgemisch mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wiederholt mit alkoholischem Kali und hierauf mit Wasser gewaschen.

Nach dem Abdestillieren hinterblieb ein Öl von sehr angenehm fruchtartigem Geruche, das alsbald krystallinisch erstarrte. Nach Absaugen und Waschen mit 30procentigem Alkohol konnte der Körper durch Umkrystallisieren aus 75procentigem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Der Monoäthyl dimethyläther des Methylphloroglucins stellt ein asbestartiges Gefüge kleiner, feiner, seidenglänzender Krystalle dar, die constant bei 38° C. schmelzen und unter einem Drucke von 16 *mm* bei 149 bis 151° unzersetzt destillieren.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben folgende, mit den theoretisch geforderten ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen:

- I. 0·1994 *g* Substanz gaben 0·4932 *g* Kohlensäure und 0·1436 *g* Wasser.
 II. 0·1427 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4933 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$
C	67·45	—	67·34
H	8·00	—	8·16
$2OCH_3 + OC_2H_5$	—	52·46	54·58
OC_2H_5	—	22·06	22·95
$2OCH_3$	—	30·40	31·63

Aus den vorliegenden Versuchen ist also zu ersehen, dass im Monomethylphloroglucin beim Eintritte von zwei Alkylgruppen die dritte Hydroxylgruppe in der That genau so fixiert wird, wie im Phloroglucin selbst.

Dafür konnte übrigens noch vor Wiederholung der Reischen Versuche ein anderer Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht

werden, indem man vom Bromderivate des Dimethyläthers des Methylphloroglucins ausging.

Alle Versuche, die bis jetzt im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind, haben gezeigt, dass die Phloroglucin-derivate, welche zur Bildung der Pseudoäther nicht mehr befähigt sind, beim Bromieren in Eisessig Verbindungen liefern, deren Bromatome gegen verdünnte Alkalien vollkommen resistent sind, während sich umgekehrt aus den Bromderivaten derjenigen Körper, welche in Pseudoverbindungen übergehen, das Brom quantitativ mit verdünntem Kali abspalten ließ.

Beim Dimethyläther des Monomethylphloroglucins erwies sich nun das von uns dargestellte Bromderivat gegen verdünntes Kali als vollkommen widerstandsfähig und somit stehen die Resultate der Bromierung und Alkylierung in vollkommenem Einklange miteinander.

Bromierung des Monomethylphloroglucindimethyläthers.

5 g Dimethyläther wurden in Eisessig gelöst und das mit Eisessig verdünnte Brom langsam unter Schütteln eingetragen. Nach Abdunsten des überschüssigen Eisessigs über Kalk schieden sich Krystallnadeln aus, welche, aus Ligroin wiederholt umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 73° bis 74° C. zeigten.

Die Substanz stellt zierliche, büschelförmig angeordnete Nadeln dar, die in fast allen Solventien ziemlich leicht löslich sind. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1448 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2109 g Jodsilber.
 II. 0·3465 g Substanz gaben 0·3988 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6OH(CH_3)(OCH_3)_2Br_2$
	I	II	
OCH_3	19·20	—	19·02
Br	—	48·97	49·08

Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Bromproduct des Dimethyläthers.

0·5854 g über Öl zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz wurden mit der vierfachen der theoretisch geforderten Menge alkoholischen Kalis versetzt und $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salpetersäure angesäuert.

Es schied sich dabei ein ziemlich reichlicher, weißer Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt 73 bis 74° C. zeigte. Im Filtrate wurde durch Silbernitrat nur eine ganz schwache Trübung hervorgerufen.

Es ist also durch die Behandlung mit alkoholischem Kali keine Abspaltung von Brom eingetreten und wurde das Bromproduct unverändert zurückgewonnen.

Durch die eben erwähnten Versuche war das Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins vollkommen klargestellt insoferne, als die Fixierung der dritten Hydroxylgruppe bei dieser Verbindung genau so constatirt werden konnte, wie bei den Dialkyläthern des Phloroglucins selbst. Übrigens sind unterdessen durch weitere Versuche¹ beim Diäthyläther des Dimethylphloroglucins die gleichen Eigenschaften nachgewiesen worden.

Ein zweiter merkwürdiger Umstand tritt beim kritischen Lesen der Arbeit von Reisch² auffallend hervor.

In zwei Fällen hat der Autor ein öliges Product erhalten, welches er als ein Gemenge von Penta- und Tetramethylphloroglucinmonomethyläther ansieht, obwohl beim Entmethoxylieren dieses angeblichen Gemenges bloß Tetra- und Hexamethylphloroglucin erhalten werden konnte.

Diesen Widerspruch hat Reisch dadurch zu erklären versucht, dass er die Umwandlung des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers in das secundäre Hexamethylphloroglucin

¹ Herzig und Hauser, Monatshefte, XXI.

² L. c.

bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure annimmt, obgleich eine derartige Wanderung der Methylgruppe bei den bisher untersuchten Phloroglucinderivaten nicht constatirt werden konnte.

Mit Rücksicht auf die theoretische Wichtigkeit der hiebei in Betracht kommenden Umstände haben wir den Versuch unternommen, das von Reisch erhaltene Öl näher zu studieren. Man konnte erwarten, dass sich möglicherweise dieses Product durch Darstellung krystallisierter Derivate in die Componenten werde zerlegen lassen, und es kamen hiefür hauptsächlich die Bromproducte in Betracht, da dieselben in dieser Körperklasse durch große Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnen. Das bereits erwähnte Öl bildet sich neben den Krystallen des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers und wird davon durch Absaugen getrennt; es ließ sich daher vermuthen, dass in demselben noch namhafte Mengen dieser Verbindung vorhanden wären. Mit Rücksicht darauf war das Studium des Verhaltens des bereits dargestellten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers gegen Brom in essigsaurer Lösung von großer Wichtigkeit.

Den Tetramethylphloroglucinmonomethyläther stellten wir genau nach den Angaben von Reisch¹ dar und erhielten ihn in schönen Krystallen, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt von 63° C. zeigen (Reisch 63°). Die relative Reinheit dieser Verbindung mag durch folgende Bestimmung illustriert werden:

0·1876 g vacuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·2388 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_4O_2(OCH_3)$
OCH_3	16·78	15·81

Bromirung des Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers.

3 g Äther wurden in 10 *cm*³ Eisessig gelöst und 7·3 g Brom, mit Eisessig verdünnt, nach und nach hinzugefügt.

¹ L. c.

Die Reaction verlief ganz normal, ohne jede Erwärmung und aus der Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Kalk große, farblose, bis 7 *cm* lange Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol den constanten Schmelzpunkt bei 95° C. zeigten.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab sich das bemerkenswerte Resultat, dass die Methoxylbestimmung rein negativ ausfiel.

Es lag also anscheinend hier ein Fall vor, welcher mit der zuerst von Rohm¹ ganz vereinzelt beobachteten Reaction des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins in Relation zu bringen wäre.

Sowie dort, hat auch hier schon in der Kälte durch die Einwirkung des Broms eine Entmethoxylierung stattgefunden und in der That ist die Übereinstimmung in Bezug auf den Bromgehalt mit dem für das Dibromtetramethylphloroglucin geforderten eine ziemlich genaue.

0·3127 *g* Substanz gaben 0·3429 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_4Br_2$
Br	46·65	47·05

Mit Rücksicht auf diese, vom theoretischen Standpunkte aus wichtige Beobachtung haben wir es für nöthig erachtet, die Identität des aus dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther erhaltenen Körpers mit dem Dibromtetramethylphloroglucin auch durch Darstellung dieser Verbindung aus dem bereits wiederholt erhaltenen Tetramethylphloroglucin selbst zu stützen.

4·5 *g* Tetramethylphloroglucin wurden in 40 *cm*³ Eisessig vertheilt und hierauf 10·2 *g* Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, nach und nach eingetragen. Unter mäßiger Entwicklung von Bromwasserstoff, die von einer gelinden Erwärmung begleitet war, löste sich das Tetramethylphloroglucin. Schon nach mehrstündigem Stehen über Kalk schied die dunkelrothe Lösung

¹ Monatshefte, XXI, 498.

prächtig ausgebildete, farblose Nadeln aus, welche durch Absaugen von den Mutterlaugen getrennt und mit wenig Eisessig gewaschen wurden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol zeigte der Körper den constanten Schmelzpunkt 95° C.

Die Analysen, welche mit der über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ließen dieselbe als ein Dibromtetramethylphloroglucin erkennen.

I. 0·2221 g Substanz gaben 0·2866 g Kohlensäure und 0·0677 g Wasser.

II. 0·3116 g Substanz gaben 0·3458 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6O_3(CH_3)_4Br_2$
	I	II	
C	35·15	—	35·29
H	3·38	—	3·52
Br	—	47·20	47·05

Es ist also als sicher festgestellt zu betrachten, dass wir in der That in Bezug auf das Verhalten gegen Brom in essigsaurer Lösung im Tetramethylphloroglucinmonomethyläther das erste Analogon des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers anzusehen haben, insoferne, als in beiden Fällen bei dieser Reaction schon in der Kälte eine Entmethoxylierung stattfindet. Die theoretischen Deductionen aus diesen beiden Analogiefällen liegen wohl sehr klar; trotzdem möchten wir es vorläufig noch vermeiden, eine vollkommen analoge Constitution beider Verbindungen anzunehmen, bevor nicht durch weiter ausgedehnte Versuche, sowohl auf Seite der Äther, welche sich glatt, ohne Nebenreaction bromieren lassen, als auch auf Seite der nur unter Entmethoxylierung zu bromierenden Körper mehr Beobachtungsmaterial vorliegt.

Bei Gelegenheit des Studiums des Dibromtetramethylphloroglucins war es von Interesse, zu untersuchen, ob diese Verbindung sich gegen Essigsäureanhydrid genau so verhalten

würde, wie das seinerzeit von Herzig und Zeisel¹ beschriebene Dibromtetraäthylderivat des Phloroglucins.

Letztere Verbindung liefert bekanntlich beim Acetylieren ein Acetylmonobromtetraäthylphloroglucin und die Beobachtung der Abspaltung des Broms bei der Acetylierung stand bei diesem Körper vereinzelt da, bis Rohm² eine ähnliche Reaction beim Tribromtrimethylphloroglucin constatieren konnte. Er erhielt bei der Behandlung dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid glatt und in quantitativer Ausbeute, unter Abspaltung aller vorhandener Bromatome — Triacetyltrimethylphloroglucin. Tatsächlich konnten wir das analoge Verhalten des Dibromtetramethylphloroglucins constatieren, indem bei der Acetylierung ein Monoacetylmonobromtetramethylphloroglucin entstand.

Acetylierung des Dibromtetramethylphloroglucins.

5 g des Bromproductes wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und sodann 4 Stunden auf einem Drahtnetze im Kochen erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde nun in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein lichtbraunes Öl abschied, das nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids krystallinisch erstarrte. Die von der Mutterlauge durch Absaugen befreiten Krystalle konnten durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bald rein erhalten werden und bildeten dann ein Haufwerk kleiner, flacher, schön glänzender Nadeln von dem Schmelzpunkte 135° C.

In dem wässrigen Filtrate des Acetylproductes konnte nach Ansäuern mit Salpetersäure deutlich das durch die Acetylierung abgeschiedene Brom durch Fälln mit Silbernitrat nachgewiesen werden.

Aus den bei der Analyse erhaltenen Werten ist ersichtlich, dass nur ein Brom durch den Acetylrest ersetzt wurde.

- I. 0·2153 g Substanz gaben 0·3781 g Kohlensäure und 0·0978 g Wasser.
- II. 0·3167 g Substanz gaben 0·1940 g Bromsilber.

¹ Monatshefte, X, 744.

² Monatshefte, XXI, 498.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6O_2(CH_3)_4Br(OCOCH_3)$
C.....	47·89	—	47·52
H.....	5·04	—	4·95
Br.....	—	26·06	26·40

Nach diesen vorbereitenden Schritten gingen wir zur Untersuchung des Öles über. Leider konnten wir die Natur desselben nicht vollkommen aufklären. Für die Darstellung desselben haben wir den Monomethyläther des Methylphloroglucins verwendet.

Dabei ist zu erwähnen, dass bei einer kleinen Modification des Reisch'schen Verfahrens wir ein wesentlich anderes Resultat erhielten, welches darin bestand, dass verhältnismäßig wenig kaliunlösliches Product constatirt werden konnte, dass hingegen als kalilösliches Derivat das bekannte Tetramethylphloroglucin auftrat.

Die Erklärung des Entstehens von Tetramethylphloroglucin aus dem Monomethyläther des Methylphloroglucins verursacht theoretisch einige Schwierigkeiten und es muss infolge dessen diese Reaction wohl noch genauer studirt werden. Die Thatsache als solche scheint uns aber genügend gesichert, um sie hier vorläufig zu erwähnen.

Hält man die von Reisch angegebenen Verhältnisse ganz genau ein, so resultirt als kaliunlösliches Product in der That das von Reisch erhaltene Gemenge von Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und dem eben zu untersuchenden Öl, während als kalilösliche Verbindung nur eine sehr geringe Menge von unverändertem Äther nachgewiesen werden konnte.

Die Abscheidung des krystallisierten Tetramethylphloroglucinmonomethyläthers aus dem Öle ist entgegen unseren Erwartungen eine ziemlich quantitative.

Dies kann man aus dem Umstande erschließen, dass beim Bromieren des Öles fast gar kein Dibromtetramethylphloro-

glucin erhalten werden konnte, hingegen schien es uns, als ob sich bisweilen aus dem Öle nadelförmige Krystalle vom Habitus des Hexamethylphloroglucins ausscheiden würden. Der exacte Nachweis dieser Verbindung in dem Gemische konnte aus leicht erklärlichen Gründen nicht erbracht werden.

Beim Bromieren dieses Gemisches wurden überhaupt nur außerordentlich geringe Mengen eines sehr schön krystallisierenden Körpers erhalten, welcher aber, wie es scheint, außerordentlich leicht zersetzlich ist, so dass wir die aus der Analyse sich ergebende Zusammensetzung dieser Verbindung nur mit aller, in diesem Falle nothwendigen Reserve angeben können.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde folgendermaßen verfahren:

Das Öl wurde mit Eisessig verdünnt und die berechnete Menge Brom (6 Atome) ebenfalls mit Eisessig verdünnt, langsam zufließen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kalk schied sich ein Krystallkuchen ab, der mit einer ziemlichen Menge eines dunklen Öles durchsetzt war. Die durch Absaugen von dem Öle getrennten Krystalle wurden zuerst mit sehr verdünnter Essigsäure, hierauf mit Ligroin gewaschen und konnten erst nach öfterem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol in reinerem, wenn auch nicht ganz farblosem Zustande erhalten werden.

Das Product, welches schließlich den constanten Schmelzpunkt 129 bis 131° C. zeigte, ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, wird etwas schwieriger von heißem Wasser, Ligroin und Benzol aufgenommen, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin und besitzt ein sehr großes Krystallisationsvermögen.

Herr Hofrath v. Lang war so liebenswürdig, die aus Benzol erhaltenen, gut ausgebildeten Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und beurtheilt dieselben folgendermaßen:

»Die kleinen, gelblichen, vollkommen durchsichtigen Krystalle gehören in das monoklinische System und sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Endfläche 001. Außerdem wurden noch die Formen 100, 102, 111 und $\bar{1}11$ beobachtet.

Die Elemente sind:

$$a : b : c = 1 \cdot 373 : 1 : 1 \cdot 116,$$

$$ac = 85^\circ 10'.$$

Die erste Mittellinie steht nahezu senkrecht auf der Fläche 001, und zwar sind die Axenebenen für rothes und blaues Licht gekreuzt.

Diese Kreuzung zeigten später erhaltene größere Krystalle nicht, dieselben waren aber auch nicht so vollkommen durchsichtig wie die ersten. Sie waren auch verschieden ausgebildet, indem bei ihnen einzelne Pyramidenflächen mehr hervortraten.

Die Analysen, welche mit der über Öl und Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz vorgenommen wurden, ergaben Zahlen, welche mit den für ein Monobromtrimethylphloroglucin berechneten noch am besten übereinstimmen.

- I. 0·2003 g Substanz gaben 0·3212 g Kohlensäure und 0·0864 g Wasser.
 II. 0·2833 g Substanz gaben 0·2255 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2O_3Br(CH_3)_3$
	I	II	
C	43·73	—	43·72
H	4·79	—	4·45
Br	—	33·85	32·40

Herr Hofrath v. Lang möge an dieser Stelle den besten Dank für seine Liebenswürdigkeit entgegennehmen.