

# Über die Alkylierung des Oxyhydrochinons

von

E. Brezina.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Wie an anderer Stelle<sup>1</sup> erwähnt wurde, konnte die von J. Herzig und S. Zeisel<sup>2</sup> begonnene Untersuchung über die Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Oxyhydrochinon dank der leichten Beschaffung des Oxyhydrochinontriacetates an diesem fortgesetzt werden.

Die Einwirkung geschah in der üblichen Weise, nur dass außer der zur Alkylierung noch die zur Verseifung des Acetates nothwendige Menge wässerig-alkoholischen Kalis zu dem mit Alkohol überschichteten Oxyhydrochinontriacetat fließen gelassen wurde; dann wurde nach kurzer Zeit Brom-, respective Jodäthyl zugegeben und erhitzt. Nach dem theilweisen Abdestillieren des Alkohols wurde nochmals alkyliert, endlich auch nach Abtrennung des kaliunlöslichen Öles das kalilösliche in ähnlicher Weise behandelt.

So wurden aus 630 g Acetat, entsprechend 315 g Oxyhydrochinon, mit Bromäthyl circa 340 g kaliunlösliches Öl erhalten, aus 1100 g Acetat, entsprechend 550 g des Phenols, mit Jodäthyl, bei allerdings viel kürzerer Einwirkung, circa 470 g, also Ausbeuten von 106, beziehungsweise 85% des Gewichtes des Phenols, wie sie bei diesen Alkylierungen normal sind (Herzig und Zeisel erhielten 96%).

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXII.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, X, 149.

Das Öl war stark gelb gefärbt. Aus einer Alkylierungspartie krystallisierte ein Körper, der künftig mit *A* bezeichnet werden soll; dass er auch an dieser Stelle erhalten wurde, ist wichtig, da dadurch gezeigt wird, dass derselbe nicht etwa durch die folgende Vacuumdestillation entstanden ist. Von den Krystallen wurde abgesaugt, das ablaufende Öl im Vacuum bei etwa 20 *mm* destilliert: es gieng von circa 150° an Öl über; bei 200° wurde unterbrochen, da Zersetzung zu bemerken war. Das Übergegangene betrug bei der ersten Darstellung (Bromäthyl) circa 210 *g*, bei der zweiten (Jodäthyl) circa 300 *g*, also beiläufig zwei Drittel des Kaliumlöslichen.

### I. Destillationsrückstand.

Derselbe war braun und nach seinem Geruche anscheinend zersetzt. Beim Stehen schieden sich Krystalle aus, noch mehr beim Anrühren mit Alkohol. Die Mischung des letzteren mit dem Öle wurde von den Krystallen abgesaugt, diese mit Alkohol gewaschen; sie stellten nunmehr eine kaum gelbliche Masse dar. Der Körper ist identisch mit dem vor der Destillation ausgeschiedenen und wird unter *A* beschrieben werden; er ist Bisoxyhydrochinonhexaäthyläther. Bei dem Versuche, einen Theil des Gesamtstückes im Vacuum weiter zu destillieren, gieng wohl selbst noch bei 250° Öl über, doch war im Destillate der Körper *A* nicht nachzuweisen, er scheint also sehr schwer flüchtig zu sein. Es wurden von ihm bei der ersten Darstellung circa 13·4 *g*, bei der zweiten circa 25 *g* erhalten; also waren 2·5%, respective 2·7% des Ausgangsmaterials in ihn verwandelt worden.

Es liegt hier eine Oxydation des Oxyhydrochinons oder des Oxyhydrochinontriäthyläthers zu einem Diphenylderivat vor; neben diesem können im Rückstande nach den Erfahrungen beim Diresorcin<sup>1</sup> Homologe und Pseudoäther des Bisoxyhydrochinons, möglicherweise auch höhere Condensationsproducte der Diphenylreihe vorhanden sein. Doch konnte der Rückstand trotz vielfacher Versuche weder gereinigt, noch daraus ein

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, X, 148; XI, 413.

festes Derivat isoliert werden, wohl hauptsächlich wegen der großen Menge der Zersetzungsproducte.

### Bisoxhydrochinonhexaäthyläther.

Der Körper krystallisierte aus dem Öle in Tafeln, aus Alkohol in weißen schimmernden Nadeln. Aus dem genannten Lösungsmittel mehrmals umkrystallisiert, zeigte er den constanten Schmelzpunkt 100 bis 102° (uncorr.).

- I. 0·1878 g Substanz gaben 0·1394 g H<sub>2</sub>O und 0·4704 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2097 g Substanz gaben 0·1502 g H<sub>2</sub>O und 0·5277 g CO<sub>2</sub>.  
 III. 0·1491 g Substanz gaben 0·5034 g AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$
	I	II	III	
C . . . . .	68·31	68·63	—	68·83
H . . . . .	8·33	8·04	—	8·20
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	—	—	64·75	64·61

Die Analysen zeigen ein Hexaäthoxydiphenyl an, wenn gleich Moleculargewichtsbestimmungen durch Schmelzpunkts-erniedrigung in Phenol, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nicht genau sind.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_5)_6$
	I	II	III	
Substanz in Gramm . . . .	0·3170	0·3147	0·2873	—
Phenol in Gramm . . . . .	16·56	15·55	17·61	—
Depression in Graden . . .	0·37	0·41	0·34	—
Moleculargewicht . . . . .	382	365	355	418

Dabei ist die moleculare Depression des Phenols mit 74° angenommen.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; mit concentrirter Schwefelsäure wird er roth, in der Hitze grün.

Die Messung von Krystallen, die beim Abdunsten einer ätherischen Lösung erhalten worden waren, hatte Prof. v. Lang die Güte auszuführen; er schreibt darüber wie folgt:

»Die kleinen wasserhellen Krystalle sind wohlausgebildete, sehr dünne Tafeln parallel 001. Sie gehören in das triklinische System und sind gebildet von den Flächen 001, 111,  $\bar{1}11$ ,  $\bar{1}\bar{1}1$ ,  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ . Elemente  $a : b : c = 0.6633 : 1 : 1.2856$ ;  $bc = 78^\circ 37'$ ;  $ca = 89^\circ 21.5'$ ;  $ab = 100^\circ 35'$ .«

### Bisoxyhydrochinon.

Da im vorhin beschriebenen Körper ein Bisoxyhydrochinonhexaäthyläther vorlag, so war es interessant, das Entäthoxylierungsproduct zu untersuchen. Es existieren vier Hexaoxybiphenyle,<sup>1</sup> von denen eines, das  $\delta$ -Hexaoxybiphenyl, ein Bisoxyhydrochinon ist. L. Barth und J. Schreder erhielten es in der Natronschmelze des Hydrochinons<sup>2</sup> neben Oxyhydrochinon und Dihydrochinon. Da auch im vorliegenden Falle die oxydierende Wirkung des Kalis das Auftreten des Körpers veranlasst haben dürfte, so war ja zu erwarten, dass die beiden Hexaoxybiphenyle identisch sein würden.

Um dies zu untersuchen wurde der Äther mit der sechsfachen Menge Jodwasserstofflösung vom specifischen Gewichte 1.7 entäthoxyliert. Allmählich schieden sich blätterige Massen ab, die abgesaugt, mit schwefliger Säure gewaschen und getrocknet wurden. Sie zeigten reinweiße Farbe; es wurden so circa 80% der Theorie erhalten.

Zum Vergleich seien die Eigenschaften des Körpers mit denen des  $\delta$ -Hexaoxybiphenyls zusammengestellt.

	$\delta$ -Hexaoxybiphenyl	Körper A
Verhalten in der Hitze:	Gegen 290° Schwärzung.	Gegen 200° Schwärzung.
Färbung an der Luft:	Blau, dann schwarz; sehr wenig haltbar.	Grünbraun; trocken gut haltbar.
Lösung mit FeCl <sub>3</sub> :	Roth, dann schmutziggelber Niederschlag.	Grün-schwarzer Niederschlag.
Färbung mit Kali:	Blutroth.	Roth, dann grün.

<sup>1</sup> Beilstein, 3. A., II. Bd., S. 1041.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, IV, 176; V, 589.

Sind die Unterschiede durch verschiedene Reinheit vielleicht auch zu erklären, so geben jedenfalls die Eigenschaften keine Anhaltspunkte für die Identität.

L. Barth und J. Schreder erhielten durch Acetylierung nach Liebermann und Umkrystallisieren des Productes aus Alkohol, von dem große Mengen nothwendig waren, ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte  $172^{\circ}$ .<sup>1</sup> Hier verlief die Reaction nicht so einfach.

### Acetylierung.

1.9 g des Bisoxyhydrochinons wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat 2 Stunden gekocht, dann in Wasser gegossen. Die gelblich-weiße Fällung wog 3.5 g. Aus Alkohol, von dem sie die mehrhundertfache Menge zur Lösung braucht, oder aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert zeigt das Product den Schmelzpunkt  $240$  bis  $245^{\circ}$  (uncorr.) im zugeschmolzenen Röhrchen. Der Körper, von dem 0.7 g rein erhalten wurden, soll *A* genannt werden. Aus seinen Laugen wurde durch Abdampfen und Umkrystallisieren aus Benzol ein Körper *B* vom Schmelzpunkte  $169$  bis  $172^{\circ}$  (uncorr.) isoliert, von dem 0.6 g reines Product vorhanden waren; doch überwiegt offenbar seine Gesammtmenge bedeutend die von *A*. Dies zeigt auch die große Gesammtausbeute (3.5 g aus 1.9 g); denn wenn alles Hexaoxybiphenyl in den Körper *A* verwandelt worden wäre, so könnten dessen Formel nach (s. u.) nur etwa 3.0 g erhalten werden, dagegen von *B* entsprechend circa 3.8 g.

### Körper *B*.

I. 0.1865 g Substanz gaben 0.0722 g  $H_2O$  und 0.3904 g  $CO_2$ .

II. 0.2540 g Substanz gaben  $CH_3COOH$ , die  $30.9\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge brauchte, nach F. Wenzel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_4(OC_2H_3O)_6$
	I	II	
C.....	57.09	—	57.34
H.....	4.34	—	4.42
$C_2H_3O$ ....	—	52.34	51.41

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, V, 600.

Der Körper ist also Hexaacetylbisoxhydrochinon und könnte seinem Schmelzpunkte und seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol nach, die allerdings geringer ist wie bei *A*, wohl das Acetylproduct von L. Barth und J. Schreder sein. Charakteristisch sind für ihn die Eigenschaften, aus Benzol krystallisiert, beim Eintrocknen ungemein hart zu werden und beim Reiben durch elektrische Abstoßung zu zerstäuben; mit concentrirter Schwefelsäure wird er grün.

Körper *A*.

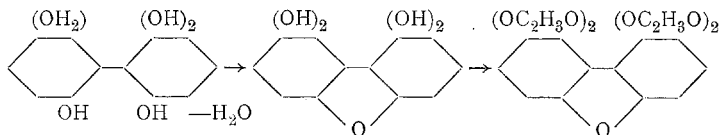
Er ist in wässrigem, sehr verdünntem Kali unlöslich, wird mit concentrirtem, insbesondere alkoholischem Kali grün, beim Erhitzen roth, mit concentrirter Schwefelsäure blaugrün.

- I. 0·1550 *g* Substanz (1. Darst.) gaben 0·0538 *g* H<sub>2</sub>O und 0·3384 *g* CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1767 *g* Substanz (2. Darst.) gaben 0·0638 *g* H<sub>2</sub>O und 0·3822 *g* CO<sub>2</sub>.

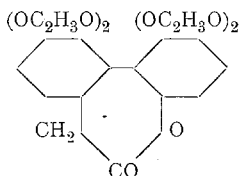
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> O(OC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>4</sub>
C . . . . .	59·54	58·96	59·97
H . . . . .	3·89	4·05	4·03

Die Verbindungszahlen stimmen auf ein Tetraacetyoxydiphenylenoxyd, entstanden durch Anhydrisierung des Bisoxhydrochinons und darauffolgende Acetylierung.



Übrigens würde ein aus dem Hexaacetyoxydiphenyl durch Essigsäureabspaltung entstehendes Product, etwa von nebenstehender Formel



dieselben Verbrennungszahlen liefern. Eine Acetylbestimmung könnte da entscheiden, doch gab der Körper bei derselben je nach Concentration der Schwefelsäure, Dauer und Höhe der Erhitzung so differente Zahlen, dass sie zu einer Entscheidung nicht herangezogen werden konnten. Gegen die zweite Möglichkeit spricht allerdings der Umstand, dass der Körper *B*, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat energisch behandelt, nicht in *A* übergeht.

Um den Körper *A* näher zu untersuchen, wurde versucht, denselben in größerer Menge zu erhalten, indem das Bisoxhydrochinon mit viel Natriumacetat und einer Spur Eisessig im Wasserbade erhitzt wurde, wobei Verfärbung eintrat, dann erst mit Essigsäureanhydrid behandelt (neuerdings Aufhellung). Doch blieb die Ausbeute an dem Körper *A* dieselbe, was den Gedanken nahelegt, ob nicht etwa schon bei der Entäthoxylierung durch concentrirte Jodwasserstofflösung jene Anhydrisierung eingetreten war.

## II. Destillat.

Das destillierte Öl war hellgelb, roch stark aromatisch und zeigte bitteren Geschmack. Beim Stehen krystallisierten kleine Mengen des Oxyhydrochinontriäthyläthers<sup>1</sup> aus, größere bei 0°, die bei derselben Temperatur vom Öle getrennt wurden; dasselbe wurde bei -10° wiederholt und so bei der ersten Darstellung im ganzen circa 70 g, bei der zweiten circa 100 g Triäther erhalten, doch war in letzterem Falle weniger sorgfältig ausfrieren gelassen worden. Im Filtrate war noch viel Äther aufgelöst. So gab ein Öl der ersten Darstellung beim Nitrieren ein Fünftel des Gewichtes an Mononitrooxyhydrochinontriäthyläther. Doch zeigte anderseits eine Äthoxybestimmung, die 44·4% ergab, gegen 64·3% des Triäthers, dass Pseudoäther vorhanden sind; Herzig und Zeisel hatten bei dem Gesamtkaliunlöslichen 50·28% gefunden.

Das vom Triäther abgesaugte Öl wurde einer Fractionierung im Vacuum unterworfen. Es wurde mit einem Aufsätze, wie ihn W. Hirschel<sup>2</sup> zu einem ähnlichen Zwecke mit Erfolg

<sup>1</sup> Siehe die eingangs erwähnte Arbeit.

<sup>2</sup> Über die Vacuumdestillation. Öst. Chem. Ztg., 1900, Nr. 21.

benützt hat, destilliert, doch statt der Perlen ein Platinnäpfchen benützt. Bei der Destillation unter 15 *mm* Druck, bei der aber, wie auch die Menge des Rückstandes anzeigt, starke Oxydation eintrat, vertheilten sich 300 *g* Öl aus beiden Darstellungen in folgender Weise:

Temperatur	Menge	Temperatur	Menge
Unter 130° . . . . .	3·4 <i>g</i>	158 bis 165° . . . . .	18 <i>g</i>
130 bis 135° . . . . .	2·6	Über 165 . . . . .	58
135 » 145° . . . . .	2·5	$C_6H_4(OC_2H_5)_2$ . . .	2·0
145 » 150° . . . . .	14	$C_6H_3(OC_2H_5)_3$ . . .	40
150 » 155° . . . . .	63	Verluste . . . . .	30·5
155 » 158° . . . . .	66		<hr/> 300·0 <i>g</i>

Aus der Fraction 130 bis 135° krystallisierten 2 *g* eines Körpers in großen durchwachsenen Tafeln, die, aus Ligroin mehrmals umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 68 bis 70° zeigten und deren Analysenzahlen ein Diäthoxybenzol anzeigten, das nach dem Schmelzpunkte nur Hydrochinondiäthyläther sein konnte. Auch ein Mischungsschmelzpunkt mit echtem Diäthyläther bestätigte die Identität. Der Körper stellt wohl ein Alkylierungsproduct des als Verunreinigung in meinem Ausgangsmateriale, dem Chinon, vorhandenen Hydrochinons dar. Er ist im Vacuum ungemein flüchtig.

Prof. v. Lang hatte die Güte, Krystalle des Körpers, die aus Ligroin erhalten worden waren, zu messen:

»Die monoklinischen Krystalle sind Tafeln parallel der Fläche 001. Sehr dünne Krystalle zeigen außerdem nur die Fläche 110, etwas dickere Tafeln aber noch die Fläche 010 und 111. Elemente  $a:b:c = 0·9371:1:1·2493$ ;  $ac = 109° 52'$ .«

Aus den Fractionen 145 bis 150° und 150 bis 155° konnten weitere 40 *g* des Oxyhydrochinontriäthyläthers ausfrieren gelassen werden, doch waren auch dann noch, wie Nitrierungsversuche zeigten, sowohl in diesen, als auch in der nächsthöheren Fraction ziemlich bedeutende Mengen des Äthers gelöst.

Dagegen wurde in der Kälte aus den Fractionen 155 bis 159° und 158 bis 165° ein neuer Körper ausgeschieden. Es wurde so bei  $-10°$  circa 50 *g* einer Krystallmasse erhalten, von der bei mehrmaligem Aufschmelzen, Wiedererstarrenlassen



und Absaugen bei immer höherer Temperatur (zum Schlusse 16 bis 21°) 6·5 g eines Körpers blieben, der als Äthyloxyhydrochinontriäthyläther beschrieben werden wird.

Auffallend ist die weitaus hellere Färbung und der reinere Geruch der Fractionen über 155°, was wohl auf eine geringere Luftoxydation der enthaltenen Körper zurückzuführen sein dürfte. Dagegen war der Rückstand (über 165°) sehr stark braun, dick und zeigte durch den Geruch Zersetzung an. Vielleicht könnte bei extrem niederem Vacuum noch ohne Zersetzung daraus Öl destilliert werden, und es dürften darin größere Mengen des Äthyloxyhydrochinontriäthyläthers enthalten sein, da dessen relative Menge von der Fraction 155 bis 158° zur Fraction 158 bis 165° zunimmt.

Von einzelnen Fractionen wurden Analysen gemacht, deren Resultate mit denen von Herzig und Zeisel aus dem rohen kaliunlöslichen Öl zusammengestellt werden sollen:

	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C	H	O	O als OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Carbonyl-O
Kaliunlösliches . . . . .	50·28	70·02	8·97	21·01	17·8	3·2
Fraction 150 bis 155° . .	48·7	69·92	9·05	21·03	17·3	3·7
» 158 » 165° . .	47·7	70·34	8·45	21·21	16·9	4·3
» über 165° . .	36·2	68·75	8·82	22·43	12·8	9·6

Der Carbonylsauerstoff ist als Differenz des Gesamtsauerstoffes und des im Äthoxyl vorhandenen berechnet.

Von den Zahlen der letzten Horizontalreihe muss man absehen; das Sinken des Kohlenstoffgehaltes auf den Wert des Triäthoxybenzol sowie das plötzliche Ansteigen des nicht-äthoxylen Sauerstoffes deutet auf starke Oxydation hin, die, wie zu beobachten war, in gleichmäßiger Weise bei jeder neuen Fractionierung eintrat.

Bei den ersten drei Reihen dagegen ist ein allmähliches Steigen des Carbonylsauerstoffes bei ziemlich gleichbleibender Elementarzusammensetzung bemerkbar, das auf immer stärkere Bildung von Pseudoäthern deutet. Speciell bei der Fraction 155 bis 158°, wo ja, wie gezeigt wurde, größere Mengen des Äthyloxyhydrochinontriäthyläthers und außerdem auch Oxyhydrochinontriäthyläther vorhanden sind, muss der übrige Theil ziemlich tiefen Äthoxyl- und hohen Carbonylgehalt haben, deren Sauerstoffmengen sich etwa wie 2:1 verhalten könnten;

dieses Verhältnis, sowie den Kohlenstoffgehalt könnte man sich am leichtesten aus dem Vorhandensein der Verbindungen  $C_6H_2(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)_2$  und  $C_6H(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)_2$  erklären.

Versuche, aus den Fractionen durch Salpetersäure, Brom oder Hydroxylamin feste Derivate solcher Verbindungen zu isolieren, blieben leider bisnun ohne Erfolg.

### Äthyloxyhydrochinontriäthyläther.

Die aus der Fraction 155 bis 158° durch oftmaliges Ausfrierenlassen und Absaugen bei immer höherer Temperatur erhaltenen Krystalle vom Schmelzpunkte 31 bis 32° wurden im Vacuum destilliert und giengen bei 18 *mm* und 157 bis 160° (uncorr.) über, während Oxyhydrochinontriäthyläther bei 19 *mm* den Siedepunkt 152 bis 155° zeigte. Es war also trotz des Schmelzpunktes, der dem des Triäthers (34°) so nahe lag, anzunehmen, dass hier ein neuer Körper vorliege. Die Analysen bestätigten dies.

- I. 0·1966 *g* Substanz gaben 0·1590 *g* H<sub>2</sub>O und 0·5077 *g* CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1998 *g* Substanz gaben 0·1641 *g* H<sub>2</sub>O und 0·5123 *g* CO<sub>2</sub>.  
 III. 0·2573 *g* Substanz gaben 0·7400 *g* AgJ nach Zeisel,  
 IV. 0·1553 *g* Substanz gaben 0·4493 *g* AgJ nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_2C_2H_5 \cdot (OC_2H_5)_3$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	70·44	69·93	—	—	70·52
H . . . . .	9·07	9·21	—	—	9·32
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . .	—	—	55·15	55·48	56·73

Die Zahlen stimmen auf einen Äthyloxyhydrochinontriäthyläther, wenn auch, insbesondere die Äthoxylzahlen, nicht genau.

Um größere Gewissheit zu erlangen, wurde ein Bromproduct dargestellt. In ätherischer Lösung reagierte das Product mit Brom nicht, dagegen in Eisessig. 2 *g* des Körpers wurden in 20 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt, 2 *cm*<sup>3</sup> Brom hinzugefügt. Nach kurzer Erwärmung wurde in Äther gegossen, mit schwefeliger Säure gewaschen, der Äther ab-

gedunstet, die bleibenden Krystalle unter ziemlich verdünnter Kalilauge umgeschmolzen, dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Sie zeigen dann den Schmelzpunkt 65 bis 67°.

0·1830 g Substanz gaben 0·0728 g H<sub>2</sub>O und 0·2737 g CO<sub>2</sub>.

0·2130 g Substanz gaben 0·2100 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6Br_2C_2H_5(OC_2H_5)_3$	$C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
C . . . . .	40·79	42·41	32·22
H . . . . .	4·46	5·09	3·39
Br . . . . .	41·95	40·37	53·66

Die Übereinstimmung ist keine gute, doch sieht man jedenfalls, dass das Bromproduct des Oxyhydrochinontriäthyläthers, das unter gleichen Umständen aus diesem entsteht, hier nicht vorliegt. Übrigens erklärt auch kein anderes mögliches Bromderivat eines homologen oder Pseudoäthers des Oxyhydrochinons die Analysenzahlen. Wohl würde aber eine Verunreinigung mit etwa einem Zehntel des Gewichtes an Tribromoxyhydrochinontriäthyläther den Abweichungen genügen. Es dürften also diese in der Unreinheit des unbromierten Äthers ihren Grund haben, wie denn auch die Mutterlauge ein Product vom gleichen Schmelzpunkte aber noch größeren Analysendifferenzen lieferte.

Es soll in der Folge die Alkylierung des Oxyhydrochinons wiederholt, die Fractionierung aber bei sehr starkem Vacuum durchgeführt werden, um so die einzelnen Fractionen in größerer Reinheit zu erhalten und möglicherweise noch neue Körper oder Derivate daraus zu isolieren. Bei dieser Gelegenheit soll auch versucht werden, die Analysen des oben beschriebenen Körpers zu rectificieren und allenfalls die Abweichungen zu erklären.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. v. Lang, der die Güte hatte, die krystallographischen Messungen auszuführen, meinen Dank abzustatten.