

Da der Euxenit wohl den meisten Chemikern wenig bekannt sein dürfte, so lassen wir hier noch unsere beiden Analysen folgen. Die Methoden werden wir jedoch an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

Euxenit von:	Arendal	Brevig
Glühverlust	1.91 pCt.	2.06 pCt.
SiO <sub>2</sub>	0.19 »	20.94 »
TiO <sub>2</sub>	17.35 »	20.72 »
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.56 »	10.79 »
PbO	1.07 »	0.43 »
Ytter- und Cer-Erden	35.34 »	21.90 »
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4.37 »	2.93 »
ZrO <sub>2</sub>	1.30 »	1.97 »
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.58 »	9.27 »
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.71 »	9.22 »
CaO	— »	0.67 »
	100.28 pCt.	100.90 pCt.

Von dem im Brevig-Euxenit als Zirkon gewogenen Bestandtheil ist circa die Hälfte als Euxenerde anzusehen.

#### 164. C. Haeussermann und Aug. Müller: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[IV. Mittheilung]

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Nachdem frühere Untersuchungen ergeben hatten<sup>1)</sup>, dass Phenolkalium beim Erhitzen mit *o*- und *p*-Chlornitrobenzol unter Bildung von Nitrophenyläther reagirt<sup>2)</sup>, sind wir dazu übergegangen, auch einzelne höhere Phenolate auf ihr Verhalten gegen die genannten Agentien zu prüfen. Hierbei hat sich zunächst gezeigt, dass die Kresole — wie zu erwarten war — Nitromethylphenyläther liefern, während die Naphtole — ihrer mehr alkoholischen Natur entsprechend — auf die Chlornitrobenzole nur reduzierend wirken und das Halogen nicht abzuspalten vermögen. Von den verschiedenen Verbindungen, die wir durch Kuppelung von Phenolaten mit Halogenitrokörpern gewonnen haben, beschreiben wir im Nachstehenden nur den aus *p*-Oxyphenyläther

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1446 [1896], s. a. Ullmann, ibidem S. 1878.

<sup>2)</sup> Vor Kurzem hat P. Julius, Chem. Zeitung 1901, 182, darauf hingewiesen, dass diejenigen aromatischen Halogennitroderivate, welche eine Nitrogruppe *o*-ständig zum Halogen enthalten, im Allgemeinen reactionsfähiger sind, als die analogen *p*-Derivate. Diese Gesetzmässigkeit findet u. A. auch eine Bestätigung darin, dass sich das *o*-Chlornitrobenzol viel glatter mit Phenolkalium umsetzt, als die *p*-Verbindung.

und *p*-Chlornitrobenzol erhältlichen Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther, von welchem ausgehend man ohne Schwierigkeiten zu dem noch nicht bekannten Hydrochinondiphenyläther gelangt.

#### Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther.

Durch allmähliches Eintragen von 3 Theilen Kalium in 60 Theilen auf 140° erhitzten *p*-Oxyphenyläther<sup>1)</sup> stellten wir zunächst eine Lösung des Kaliumsalzes dieser Verbindung in überschüssigem *p*-Oxyphenyläther her, welcher wir 18 Theile *p*-Chlornitrobenzol zfügten, worauf man die Temperatur der Mischung einige Stunden lang auf 155—165° hielt, während gleichzeitig ein Strom von Wasserstoffgas durch das Gefäss zur Abhaltung der Luft geleitet wurde.

Nach dem Erkalten entzogen wir der Schmelze die nicht in Reaction getretenen Antheile durch succesives Behandeln mit Natronlauge und Wasserdampf, nahmen den Rückstand in wenig Benzol auf und versetzten die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Petrolbenzin, wodurch ein schwarzes Harz ausfiel, welches beseitigt wurde<sup>2)</sup>.

Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine noch dunkel gefärbte Masse, aus welcher sich durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 91—92.5° erhalten liessen.

0.1635 g Sbst.: 0.4215 g CO<sub>2</sub>, 0.069 g H<sub>2</sub>O. — 0.1875 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 735 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 70.33, H 4.27, N 4.57.

Gef. » 70.31, » 4.73, » 4.56.

Der Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol und in Eisessig und ist in Petrolbenzin beinahe ganz unlöslich.

#### Hydrochinon-*p*-aminodiphenyläther.

Die Reduction der Nitroverbindung vollzog sich beim Arbeiten in alkoholischer Lösung und unter Verwendung von Zinn und Salz-

<sup>1)</sup> In Bezug auf den *p*-Oxyphenyläther oder Hydrochinonmonophenyläther ist zu bemerken, dass die früher (diese Berichte 29, 2085 [1896]) beschriebene Art der Isolirung dieses Körpers aus dem schwarzen Oel, welches sich bei andauerndem Kochen der Lösung des Diazophenyläthers abscheidet, nicht empfehlenswerth ist, weil sich auch bei der Destillation im Vacuum immer ein Theil des Phenols zersetzt. Es erwies sich als vortheilhafter, dem Oel das Phenol durch Auskochen mit Wasser zu entziehen: doch lässt auch in diesem Fall die Ausbeute sehr zu wünschen übrig.

<sup>2)</sup> Später fanden wir, dass erheblich weniger »Harz« gebildet wird, wenn man einen Ueberschuss von *p*-Oxyphenyläther vermeidet. Man verfährt am besten in der Weise, dass man das Phenol in der berechneten Menge Kalilauge löst, die Lösung verdampft und das bei 150° getrocknete Salz in die etwa sechsfache Menge Chlornitrobenzol einträgt, während man im Uebrigen, wie oben beschrieben, arbeitet.

säure sehr schnell und rubig. Nach beendeter Operation wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand in viel heissem Wasser (2 L auf 10 g der Nitroverbindung) gelöst, die Lösung mittels Schwefelwasserstoff entzint und kochend filtrirt. Das nach dem Erkalten so gut wie vollständig ausgeschiedene Chlorhydrat wurde mittels Ammoniak zerlegt und die in Wasser unlösliche Base durch Umkrystallisiren aus Petrolbenzin gereinigt. Sie bildet beinahe farblose, luftbeständige Säulen, welche bei  $83 - 84.5^{\circ}$  schmelzen.

0.1942 g Sbst.: 0.5528 g  $\text{CO}_2$ , 0.100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2709 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $15^{\circ}$ , 733 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 77.92, H 5.47, N 5.07.

Gef. » 77.63, » 5.72, » 5.08.

Der Hydrochinon-*p*-aminodiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und in Petrolbenzin und ist auch in kochendem Wasser kaum löslich.

Das Chlorhydrat  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$  (Cl ber. 11.30, gef. 11.23 pCt.) ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus diesem in silberglänzenden Schuppen, welche bei  $210^{\circ}$  schmelzen.

Das Sulfat ist auch in kochendem Wasser ganz unlöslich.

Verreibt man das Chlorhydrat mit nicht zu wenig Wasser und giebt man dann Salzsäure und Nitrit zu, so löst es sich allmählich unter Bildung einer sehr beständigen Diazoverbindung, welche mit den gebräuchlichen Azocomponenten hell- bis braunrothe Farbstoffe liefert.

#### Hydrochinondiphenyläther.

Behufs Entamidirung wurden 15 g des Chlorhydrats in einem Gemisch von 1 L Alkohol mit 30 ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst, worauf man die Lösung erkalten liess, mit der berechneten Menge Natriumnitrit, welches zuvor in wenig Wasser gelöst worden war, versetzte und dann am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Gasentwicklung (circa 1 Stunde lang) erhitzte.

Aus dem nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen Rückstande schieden sich braune Kryställchen ab, welche nach wiederholtem Umlösen aus Petrolbenzin weisse Nadelchen vom Schmp.  $74^{\circ}$  bis  $75^{\circ}$  lieferten.

0.2054 g Sbst.: 0.6221 g  $\text{CO}_2$ , 0.1055 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 82.40, H 5.40.

Gef. » 82.60, » 5.71.

Der Hydrochinondiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol und in Petrolbenzin.

Er ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar und verändert sich auch bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid, sowie mit alkoholischer Kalilauge nicht.

Stuttgart, Technische Hochschule.