

Die Nitropiperonylsäure $C_8H_5(NO_2)O_4$ ist, wie zu erwarten, einbasisch. Wir haben bisjetzt von ihr das

Kaliumsalz $[C_8H_4(NO_2)O_4K]_2 + H_2O$,

Kupfersalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Cu + 4H_2O$,

Bleisalz $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Pb + H_2O$ und

Silbersalz $C_8H_4(NO_2)O_4Ag$

dargestellt und mit den angeführten Resultaten untersucht. Diese Salze krystallisiren zum Theil recht hübsch und verbrennen durchgehends beim Erhitzen äusserst lebhaft.

Methylenmononitrobrenzcatechin $C_7H_5(NO_2)O_2$ entsteht, wie erwähnt, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Piperonylsäure; es krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben, sehr langen, sublimirbaren Nadeln, welche bei 148^0 (uncorr.) schmelzen. Es zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung und löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen mit letzterer entsteht jedoch eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Theil der organischen Substanz unverändert krystallisirt.

Methylendinitrobrenzcatechin $C_7H_4(NO_2)_2O_2$ gleicht dem vorerwähnten Körper in seinem Verhalten zu Eisenchlorid oder Aetzlauge, bildet dagegen gelbe Blättchen oder glatte Prismen, welche bei 101^0 (uncorr.) schmelzen und beim Erhitzen ziemlich lebhaft verbrennen.

Der Eine von uns beabsichtigt die eben angeführten Substanzen weiter zu studiren und wird auch versuchen, ob aus dem von uns aus Paracotoin erhaltenen Paracumarhydrin, das homolog zu dem Piperonal sein könnte, in ähnlicher Weise eine Säure darzustellen ist, wie Fittig u. Mielck die Piperonylsäure aus dem Piperonal erhalten haben.

255. J. Habermann: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vom Dimethylhydrochinon erhält man in leichter und einfacher Weise verschiedene Derivate, welche in folgendem beschrieben werden sollen:

A. Chlorsubstitutionsprodukte.

Trockenes Chlorgas wird von einer Lösung des Dimethylhydrochinons in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und unter sehr schwacher Erwärmung fast so energisch, wie von verdünnter Kalilauge absorhirt.

Nach kurzer Zeit beginnen sich in der Flüssigkeit farblose, solide Krystallnadeln, einzeln und sternförmig gruppirt, auszuschleiden, deren Menge rasch zunimmt. Ist die Ausscheidung eine reichliche, so unterbricht man das Einleiten von Chlor, lässt das Kölbchen mit seinem Inhalt über gebrannten Kalk im Vacuum einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Eisessig, drückt die Krystalle zwischen Papier ab und entfernt den gebrannten Kalk durch Trocknen im Vacuum über gebrannten Kalk.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des

Dichlordimethylhydrochinon.

Der Körper krystallisirt in völlig farblosen Krystallnädlehen, welche auch im siedenden Wasser ganz unlöslich sind; sich wenig im kalten, leichter im kochenden Eisessig und auch gut in Aether und Alkohol lösen. Sie schmelzen auf dem Uhrgläschen unter schwacher Braunfärbung, sublimiren schon beim Erweichen, d. i. bei 113—116° C., und bilden dann farblose, sehr dünne Nadeln von 1 Cm. Länge. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 126° C. (uncorr.).

Die Analyse gab folgende Zahlen:

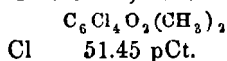
0.2238 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten 0.310 Grm. Chlorsilber, d. i. 34.20 pCt. Chlor. Die Formel verlangt 33.29 pCt. Chlor.

Das vom Dichlordimethylhydrochinon getrennte Filtrat nimmt noch weiteres bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Chlormengen auf und erstarrt, nach dem völligen Sättigen mit Chlor, zu einem Brei verfilzter, schwach gelb gefärbter Nadeln. Derselbe wurde, nach längerem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk, filtrirt, mit wenig Eisessig und einer grösseren Menge 90 pCt. Essigsäure gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und im Vacuum über Kalk andauernd getrocknet. Wie die Analyse ergab, ist die Substanz

Tetrachlordimethylhydrochinon.

Das Tetrachlordimethylhydrochinon repräsentirt aus Eisessig krystallisirt eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse von gelblich weisser Farbe, welche nach dem andauernden Trocknen bei 100° C. bei 153—154° C. schmilzt, aber schon vor dem Schmelzen leicht und vollständig in gelblich weissen, wolligen, aus feinen, zarten Nädlehen bestehenden Flocken sublimirt. Das Tetrachlordimethylhydrochinon ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Alkohol besonders bei Siedehitze, weniger löslich in Essigsäure von 90 pCt. und in Aether.

Die Analyse ergab: 0.1954 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.4100 Gr. Chlorsilber, d. i. 51.90 pCt. Chlor.



Die von Tetrachlordimethylhydrochinon getrennten Mutterlaugen enthalten ausser einem Reste jener Verbindung noch Chloranil, welches in den charakteristischen, goldgelben, lebhaft glänzenden Krystallblättchen erhalten und mittelst verdünnter Kalilauge verificirt wurde und in untergeordneten Mengen eine Substanz, deren Zusammensetzung wegen der zu geringfügigen Mengen, die zur Verfügung standen, nicht vollkommen genau ermittelt werden konnte.

Sie wird von den beiden eben genannten Körpern am besten durch Sublimation bei sehr allmählig steigender Temperatur in violett angehauchten Krystallflocken erhalten, welche im Weingeist sehr leicht löslich sind, und bei etwa 79° C. schmelzen. Ihr Chlorgehalt beträgt nach einer mit einer geringen Menge ausgeführten Analyse 43.4 pCt., d. i. also fast soviel als dem Trichlordimethylhydrochinon, welches 44.1 pCt. verlangt, zukommt.

B. Bromderivate.

Von diesen wurde allein das

Dibromdimethylhydrochinon

dargestellt. Man erhält den Körper leicht, wenn man Dimethylhydrochinon in heissem Eisessig löst und diese Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine wahrnehmbare Einwirkung statt; erwärmt man hingegen die Lösung des Dimethylhydrochinons bis fast zum beginnenden Sieden der Essigsäure, so verschwindet das Brom sehr rasch und man verfährt zur Darstellung des Körpers in der Weise, dass man 5 bis 10 Tropfen der Bromlösung hinzufügt und so fort bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen durch überschüssiges Brom noch gefärbt erscheint.

Das Ende der Reaction lässt sich sehr genau erkennen. Man vertreibt den Bromüberschuss durch Erwärmen, giesst die Flüssigkeit in ein Schälchen und lässt erkalten. Hiebei scheidet sich ein Gewirre nadelförmiger Krystalle aus, die sich rasch vermehren. Man trennt sie durch Filtration von der Mutterlauge und wäscht sie am besten durch Essigsäure von etwa 80 pCt. Die Krystalle sind vollkommen farblos, schmelzen bei 142° C. zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten blättrig krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht ohne irgend eine Zersetzung in farblosen, meist sternförmig gruppirtten Krystallnadelchen.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Essigsäure von 80 pCt., leicht löslich im siedenden Eisessig; in Aether und Alkohol schwerer löslich.

Die Analyse mit 0.2585 Gr. Substanz ausgeführt, ergab einen Gehalt von 54.15 pCt. Brom; die Formel verlangt 54.05 pCt.

C. Nitroderivate.

Schüttelt man eine Menge von Dimethylhydrochinon mit Wasser von 40—50° C., so dass der nicht in Lösung gegangene Theil des Methyläthers kleine, ölige Tröpfchen bildend, die Flüssigkeit milchig trübe erscheinen lässt, und fügt man $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ vom Volumen der Flüssigkeit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration hinzu, so bildet sich nach kurzem, heftigen Schütteln eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche sich indessen schon nach wenigen Augenblicken trübt. Die Trübung ist bedingt durch kleine Krystallnadelchen von rein gelber Farbe, welchen nach der Analyse die Zusammensetzung von

Mononitrodimethylhydrochinon

zukommt. Sie werden nach mehrstündigem Stehen durch Umkrystallisiren aus siedendem 50 pCt. Weingeist, in welchem sie sich mit goldgelber Farbe leicht lösen, gereinigt. Die Substanz bildet nun verfülzte, seidenglänzende Nadeln von rein goldgelber Farbe, welche so gut wie unlöslich sind im kalten und wenig löslich im heissen Wasser, sich aber in Weingeist von 50 pCt. und mehr insbesondere beim Erwärmen leicht lösen. Sie schmelzen bei 70—71° C. zu einer vollkommen klaren, schwefel- bis goldgelben Flüssigkeit und sublimiren bei mässig höherer Temperatur in mikroskopischen Nadelchen, welche an den kalten Theilen des Gefässes einen gleichmässigen Ueberzug bilden.

0.3275 Gr. Substanz gaben 7.85 pCt. N.; die Formel des Mononitrodimethylhydrochinons verlangt 7.65 pCt.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass die Verbindung sich beim Aufbewahren im Glase oberflächlich roth färbt.

Lässt man auf diesen Körper in Eisessiglösung bei etwa 50° C. Chlor andauernd einwirken, so erhält man neben reichlichen Mengen von Chloranil, in hellgelben Krystallflocken, welche aus Weingeist von 50 pCt. umkrystallisirt kleine Nadelchen bilden, einen Körper, der 36.5 pCt. Chlor enthält und dem möglicherweise die Formel des Trichlormononitrodimethylhydrochinons zukommt. Aus Mangel an Material konnte nur eine Chlorbestimmung ausgeführt werden. Brom wirkt auf das in Eisessig gelöste Mononitrodimethylhydrochinon auch bei der Siedetemperatur des Eisessigs nicht ein.

Dinitrodimethylhydrochinon.

Man erhält diesen Körper, wenn man Dimethylhydrochinon in wenig Eisessig löst, die Lösung unter Abkühlen nach und nach mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration versetzt und das Gemisch durch einige Minuten sich selbst überlässt. Die Flüssigkeit färbt sich nach dem Zusatz von Salpetersäure satt schwefelgelb und es scheiden sich, wenn ein Ueberschuss von Eis-

essig vermieden wurde, Krystalle meist nur in geringer Menge aus. Verdünnt man nach 10—15 Minuten stark mit Wasser, so scheidet sich eine sehr reichliche Menge schwefelgelber Flocken aus, welche unter dem Mikroskop, als aus kleinen Nadelchen bestehend, erscheinen. Man filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser gut aus. Die Substanz ist jetzt schon chemisch rein; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und siedendem Alkohol und das letztere Lösungsmittel ist zum Umkrystallisiren besonders geeignet. Man verfährt dabei zweckmässig in der Weise, dass man die Substanz in einer nicht zu grossen Menge hochgrädigen Alkohols unter Erwärmen löst, dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt, durch Erwärmen wieder vollständig löst und langsam erhalten lässt. Die Substanz schmilzt bei 169—170° C., erweicht aber schon bei 165°. Auf dem Uhrglase bis zum Schmelzen erwärmt, sublimirt sie zum Theil, an den kälteren Theilen des Uhrglases einen matten, schwefelgelben Ueberzug bildend.

I. 0.352 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5370 Gr. Kohlensäure und 0.1235 Gr. Wasser.

II. 0.3475 Gr. Substanz gaben 38.6 Cc. Stickstoff bei 738 Mm. Barometerstand und 22° C. Temperatur.

Daraus berechnet sich:

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------|------------|------------|
| Kohlenstoff . . . | 41.61 pCt. | 42.10 pCt. |
| Wasserstoff . . . | 3.90 - | 3.51 - |
| Stickstoff . . . | 12.20 - | 12.28 - |

Trinitrodimethylhydrochinon.

Beim Eintragen einer Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Theil rauchender Salpetersäure und 2 Theilen englischer Schwefelsäure, färbt sich jeder Tropfen momentan grün und rasch braun; nach einiger Zeit bildet die vorübergehend getrübe Lösung eine orangegelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Verdünnen mit viel Wasser isabellgelbe Flocken absondern. Sie wurden von der rothgelben Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und aus der genügenden Menge von 90 pCt. heissen Alkohol umkrystallisirt. Schon beim Abkühlen der weingeistigen Lösung scheiden sich isabellgelb gefärbte, 2—3 Cm. lange, gerippte, prismatische Nadeln aus, welche an ihrem freien Ende zerfasert erscheinen und meist sternförmig gruppirt sind. Die Krystalle sind sehr spröde und elektrisch; sie schmelzen bei 100—101° C., sind im Wasser und kalten Weingeist so gut wie unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedenden Weingeist von etwa 80 pCt. Man erhält die Verbindung noch leichter und fast ohne Verlust aus dem Dinitrodimethylhydrochinon. Man löst diese Substanz unter Erwärmen in

Eisessig, versetzt nach dem Erkalten, unbekümmert darum, ob sich ein Theil wieder krystallinisch ausgeschieden hat, mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und fügt zu der ganz klaren, goldgelben Lösung concentrirte Schwefelsäure so lange tropfenweise hinzu, bis das Flüssigkeitsvolumen verdoppelt erscheint. Während des Hinzufügens der Schwefelsäure muss mit Wasser gekühlt werden.

Im Uebrigen ist der Verlauf der Reaction ähnlich dem früher beschriebenen, nur ist die Erwärmung beim Hinzufügen der Schwefelsäure eine viel mässigere. Bei Beginn des Hinzufügens der Schwefelsäure scheiden sich meistens Flocken von schwefelgelben Dinitroprodukt aus, welche sich indess bald wieder völlig lösen, so dass die Flüssigkeit klar goldgelb gefärbt erscheint. Die nach beiden Methoden dargestellten Produkte stimmen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung vollständig überein.

- I. 0.2049 Gr. Substanz gaben 0.263 Gr. Kohlensäure und 0.0554 Gr. Wasser.
 II. 0.1265 Gr. Substanz (1. Darstellungsmethode) gaben 16.2 Cc. Stickstoff bei 747.5 Mm. Barometerstand und 14.5° C.
 III. 0.1997 Gr. Substanz (2. Bereitungsmethode) gaben 26.6 Cc. Stickstoff bei 17° C. und 748 Mm. Barometerstand.

Daraus berechnet sich:

| | Gefunden | | | Berechnet |
|-------------------|----------|-------|-------|-----------------|
| Kohlenstoff . . . | 35.00 | — | — | pCt. 35.16 pCt. |
| Wasserstoff . . . | 3.00 | — | — | - 2.56 - |
| Stickstoff . . . | — | 14.94 | 15.18 | - 15.38 - |

256. M. Hönig: Ueber einige Derivate des Dimethylresorcins.

[Mittheilungen aus dem Laboratorium der allgemeinen Chemie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ähnlicher Weise, wie dies bei dem Dimethyläther des Hydrochinons gelingt, kann man auch von dem Dimethylresorcin eine Reihe von Chlor-, Brom- und Nitroderivaten erhalten.

A. Chlorderivate.

Wird Dimethylresorcin mit ungefähr dem 2—3fachen Volumen Eisessig verdünnt und hierauf trockenes Chlorgas eingeleitet, so findet unter Wärmeentwicklung lebhaftere Absorption statt. Je nach der in Arbeit genommenen Substanzmenge tritt nach kürzerer oder längerer Zeit Farbenveränderung ein; die zu Beginn ganz licht gefärbte Lösung wird immer dunkler und dunkler und erscheint endlich ganz dunkelviolett gefärbt. In einem Falle, wo 1.2 Gr. Dimethylresorcin der