

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. Preparationsmethode) 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

Chlorirung unterworfen wurden, trat diese Farbenveränderung nach etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde ein. Unterbricht man das Einleiten von Chlor in dem Momente, wo die Lösung tief dunkel gefärbt erscheint, so scheiden sich aus derselben, beim Hinstellen über Aetzkalk im Vacuum, wasserhelle, wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Filtriren, Waschen mit Eisessig und Pressen zwischen Filtrirpapier vollständig von der anhaftenden Mutterlauge getrennt werden können. Durch Auflösen in siedendem Alkohol lassen sie sich umkrystallisiren und stellen dann lange, nadelförmige Krystalle dar, die bei 118° C. (uncorg.) schmelzen, in kaltem Eisessig so gut wie unlöslich erscheinen, schwer in kaltem Alkohol, leicht hingegen in Aether und siedendem Alkohol löslich sind. Die Analyse ergab für diesen Körper die Zusammensetzung des Monochlordimethylresorcins. $C_3H_3ClO_2$.

I. 0.2290 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.1895 Gr. Chlorsilber.

II. 0.1103 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.0907 Gr. Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet
Chlor	20.48	20.34 pCt.	20.57 pCt.

Leitet man in die von den Krystallen des Monochlordimethylresorcins abgegossene Mutterlauge weiteres Chlor ein, so verschwindet allmählig die dunkle Färbung der Lösung und geht in ein Lichtgelb über, ohne bei noch länger fortgesetztem Einleiten weitere Veränderungen zu erleiden. Aus dieser so erhaltenen Flüssigkeit scheiden sich auch nach wochenlangem Stehen über Aetzkalk im Vacuum keine Krystalle ab, es resultirt nach dem völligen Abdunsten des Eisessigs eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, das Dichlordimethylresorcine. Es ist unlöslich im Wasser, löslich — wenn auch etwas schwieriger — in Alkohol, leicht hingegen in Aether und Eisessig. Etwas über 90° C. erhitzt, nimmt es eine dunklere Färbung an, die in dem Maasse intensiver wird, als die Temperatur steigt, bis es endlich bei 140° C. sich unter Ausstossung von stechenden Dämpfen schwarz färbt und völlig zersetzt. Mit Salpetersäure bildet dieser Körper wahrscheinlich eine sehr beständige Chlornitroverbindung, denn erhitzt man ihn mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180 — 200° C., so erscheint bei nachherigem Wasserzusatz der Röhreninhalt milchig trübe und nach kurzem Stehen scheiden sich bereits aus der Flüssigkeit schwere, ölige, lichtgelb gefärbte Tröpfchen ab. Wegen ungenügenden Materials konnte jedoch ihre genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Dieses Verhalten gegen Salpetersäure bedingt es auch, dass bei der Analyse des Dichlormethylresorcins die Chlorbestimmung nicht nach der Carius'schen Methode ausgeführt werden kann, sondern man muss sich zu dem Ende des Verfahrens mit Aetzkalk bedienen.

I. 0.3598 Gr. Substanz gaben 0.4918 Gr. Chlorsilber.

II. 0.2245 - - - 0.3083 - -

	Gefunden		Berechnet
Chlor	33.73	33.98 pCt.	34.29 pCt.

Lässt man Chlor auf Dimethylresorcin bei höherer Temperatur — etwa der Siedetemperatur der Essigsäure — einwirken, so erhält man unter Eintritt der beschriebenen Reactionsercheinungen eben auch nur die beiden Chlorprodukte mit dem einen Unterschiede, dass die einzelnen Reactionsphasen rascher auf einanderfolgen.

B. Bromderivate.

Analog dem Verhalten des Dimethylhydrochinons konnte vom Dimethylresorcin auch nur ein Bromderivat und zwar das Dibromdimethylresorcin erhalten werden. Man stellt es dar, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin eine Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange tropfenweise hinzufügt, als noch die Farbe der Bromlösung verschwindet. Aus der nach Beendigung der Reaction schwach rothbraun gefärbt erscheinenden Flüssigkeit scheiden sich schon nach kurzem Stehen wasserhelle, glänzende, wohl ausgebildete, messbare Krystalle des rhombischen Systems aus, die nach dem Waschen mit Eisessig und vorsichtigem Abpressen zwischen Fliesspapier sehr leicht vollkommen rein erhalten werden können. Lässt man Bromlösung in der Siedhitze auf Dimethylresorcin einwirken, so erhält man dasselbe Produkt.

Das Dibromdimethylresorcin schmilzt bei 137 — 138° C (uncorg.) und löst sich etwas schwer in Eisessig und Alkohol, leicht dagegen in Aether. Die Analyse ergab folgende Resultaté:

0.1746 Gr. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0.2246 Gr. Bromsilber, welche 54.73 pCt. Brom entsprechen, während die Rechnung 54.54 pCt. Brom verlangt.

C. Nitroderivate.

Trotz zahlreich angestellter Versuche gelang es nicht, das Mononitrodimethylresorcin darzustellen, selbst wenn man genau den von Hrn. Habermann zur Darstellung des Mononitrodimethylhydrochinons eingeschlagenen Weg befolgte. Beim Eintragen von Salpetersäure in noch so verdünntes Dimethylresorcin färbt sich dasselbe tief sattgrün, ohne dass es gelänge, aus dieser Lösung auf irgend eine Art ein krystallinisches Produkt abzusondern.

Von den Nitroderivaten konnte nur das Di- und Trinitrodimethylresorcin dargestellt werden.

Das erstere, $C_8H_8(NO_2)_2O_2$, wurde erhalten, indem man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin das gleiche Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration eintrug, 10 Minuten anhaltend

bei gewöhnlicher Temperatur digerirte und hierauf mit Aether ausschüttelte. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man aus dem Rückstande durch Verdünnen mit Wasser rothbraun gefärbte Krystalle, die behufs weiterer Reinigung in etwas siedendem absoluten Alkohol gelöst wurden, wobei ein geringer, aus gelblich gefärbten Kryställchen bestehender Rückstand zurückblieb. Es wurde hierauf noch soviel kalter absoluter Alkohol hinzugefügt, dass Alles auch bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung blieb und nun tropfenweise so lange Wasser hinzugefügt, bis eine deutliche Trübung eintrat, nochmals erhitzt, filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei schied sich das Dinitrodimethylresorcin in schwach rothbraun gefärbten Kryställchen ab, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser hingegen unlöslich sind und bei 67° C. (uncorg.) schmelzen.

0.1328 Gr. Substanz gaben bei 754 Mm. Barometerstand und 9° C. Temperatur 13.4 CC. Stickstoff, das entspricht 12.13 pCt.; die Formel verlangt 12.28 pCt.

Das Trinitrodimethylresorcin $C_8H_2(NO_2)_3O_2$ wurde dargestellt durch Vermischen von Dimethylresorcin mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration und Eintragen dieses Gemisches in kalt gehaltene, concentrirte Schwefelsäure; durch Verdünnen mit viel Wasser fielen aus dieser Lösung in Form eines flockigen Niederschlages Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblos erscheinende Krystallblättchen darstellten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124° C. (uncorg.) und sie sind in Aether und Alkohol leicht, im Wasser dagegen unlöslich.

0.0824 Gr. Substanz lieferten bei 748 Mm. Barometerstand und 15° C. Temperatur 10.7 CC. Stickstoff; das entspricht 15.05 pCt.; die Formel verlangt 15.38 pCt.

Brünn, Laborat. d. allgem. Chemie an der k. k. techn. Hochschule.

257. C. Loring Jackson u. J. Heming White: Ueber substituirt Benzaldehyde.

(Eingegangen am 2. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der neulich von einem von uns gemeinschaftlich mit Alfred W. Field veröffentlichten Abhandlung über Parachlorbenzylverbindungen wurde die Absicht ausgesprochen, alle schon dargestellten Parachlorbenzylverbindungen wieder zu studiren und deshalb haben wir jetzt den Parachlorbenzaldehyd in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Dieser Körper wurde von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ aus unreinem (Ortho- enthaltendem) Parachlorbenzylchlorid dargestellt und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, S. 352.