

Das Pikrat des Aethylnaphtalins und sein Tribromderivat sind charakteristisch für dasselbe und genügen zu seiner Unterscheidung von den Isomeren; ich konnte daher ein weiteres Studium desselben unterlassen.

Rom, Istituto Chimico, Juli.

412. K. Kariof: Ueber einige Derivate des Dimethylhydrochinons.

[Vorgelegt in der Sitzung vom 9. October 1879.]

(Eingegangen am 8. August.)

Im LXXVI. Bande, II. Abtheilung der Sitzber. der k. Akademie hat Hr. Professor J. Habermann einige Derivate des Dimethylhydrochinons beschrieben. Auf seine Aufforderung habe ich diese Arbeit fortgesetzt und bin nun heute in der Lage, jene Mittheilungen durch Folgendes zu ergänzen.

Dimethylhydrochinondisulfosäure.

Dimethylhydrochinon löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert heraus. Erwärmt man hingegen die schwefelsaure Lösung im Oelbade einige Zeit auf 120—125° C., so färbt sie sich dunkelbraun, und verdünnt man dann nach dem Erkalten mit Wasser, so findet keine Ausscheidung statt. Die Lösung enthält jetzt, wie ich gleich bemerken will, neben einem Ueberschusse von Schwefelsäure Dimethylhydrochinondisulfosäure. Zur Gewinnung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Art, dass man Dimethylhydrochinon in kleinen Antheilen in einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure löst, die Lösung bei allmählig gesteigerter Temperatur auf höchstens 125° erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die verdünnte, wässrige Lösung bei Siedhitze in einer geräumigen Porcellanschale mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt durch Filtration trennt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark einengt. Aus der eingeengten Flüssigkeit fällt man das Baryumsalz der neuen Säure durch eine reichliche Menge von hochgradigem Alkohol. Hierbei entsteht ein flockiger, voluminöser Niederschlag, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, mit Alkohol wäscht, zwischen Leinwand und Papier presst und durch wiederholtes Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser und Fällen mit starkem Alkohol reinigt.

Der dimethylhydrochinondisulfosaure Baryt stellt einen amorphen, im trockenen Zustande schwach gelblich weissen Körper dar, der sich

im Wasser leicht löst, in starkem Alkohol hingegen unlöslich ist. Es gelang nicht die Verbindung krystallinisch zu erhalten.

Die Verbindung lässt sich bei 100° C. im Vacuum leicht trocknen, und die Analyse des so getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlenwerthe:

I.	0.3009 g	Substanz	gaben	0.1654 g	Baryumsulfat,
II.	0.1853	-	-	0.1014	-
III.	0.4093	-	-	0.4366	-

$C_6H_2(CH_3)_2O_2(SO_3)_2Ba$		Gefunden		
		I.	II.	III.
S	14.78	—	—	14.64
Ba	31.64	32.31	32.17	—

Zu dem Vorstehenden kann noch bemerkt werden, dass die wässrige Lösung des Barytsalzes sehr hübsch fluorescirt, sie erscheint im auffallenden Lichte violett, im durchgehenden schwach weingelb. Diese Fluorescenz wird beim wiederholten Reinigen schwächer, verliert sich indessen nie vollständig und es ist wahrscheinlich, dass sie durch eine kleine Menge eines bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure sich bildenden, secundären Produktes bedingt ist, welches dem Barytsalze hartnäckig anhaftet.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Kali. Diesen Körper erhält man durch doppelte Umsetzung einer gewogenen Menge der Barytverbindung durch die stöchiometrische Menge von neutralem Kaliumsulfat in wässriger Lösung. Aus der durch Filtration vom schwefelsauren Baryt getrennten, durch Abdampfen auf dem Wasserbade hinlänglich concentrirten Flüssigkeit scheidet sich das Kalisalz in Krystallen aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bildet es grosse, völlig farblose, tafelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol lösen. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Die bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

I.	0.3647 g	Substanz	gaben	0.3375 g	Kohlensäure und	0.0706 g	Wasser,
II.	0.1797 g	Substanz	gaben	0.0837 g	Kaliumsulfat,		
III.	0.2138	-	-	0.1000	-		
IV.	0.1214	-	-	0.1507	Baryumsulfat.		

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_8	96	25.65	25.24	—	—	—
H_8	8	2.14	2.15	—	—	—
S_2	64	17.10	—	—	—	17.03
K_2	78.2	20.90	—	20.86	20.99	—

Dimethylhydrochinondisulfosaures Ammon. In gleicher Weise wie das Kalisalz wird mit schwefelsaurem Ammoniak das Ammonsalz erhalten. Nach dem wiederholten Umkrystallisiren aus wässriger Lösung bildet es grosse, ganz farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen, welche in Alkohol unlöslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung des Salzes, wie die der Kaliverbindung.

Die Analyse ergab Folgendes:

0.2580 g der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 19.6 ccm Stickstoff bei 21° C. Temperatur und 742 mm Barometerstand.

Daraus berechnet sich:

	Theorie	Versuch
N	8.43 pCt.	8.42 pCt.

Dimethylhydrochinondisulfosaures Zinkoxyd. Man erhält diesen Körper am besten durch Absättigen der freien Säure mit Zinkcarbonat bei Kochhitze in wässriger Lösung.

Die vom kohlensauren Zinkoxyd durch Filtration getrennte Lösung des Salzes erstarrt bei hinlänglicher Concentration auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es verfilzte, seidenglänzende Nadeln, welche sich in Wasser, nicht aber in starkem Weingeist lösen. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer.

Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

I. 0.1550 g Substanz gaben 0.0341 g Zinkoxyd,

II. 0.2110 - - - 0.2723 - Baryumsulfat.

Diesen Daten entspricht:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Zn	18.00 pCt.	17.65	— pCt.
S	17.73 -	—	17.72 -

Ausser den angeführten Salzen wurden noch das Silber- und Bleisalz dargestellt, doch nicht analysirt. Das erstere, durch Absättigen der freien Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet kleine, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die sich am Lichte rasch schwärzen. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt sich das Salz. Das Bleisalz repräsentirt ein farbloses, amorphes Pulver, welches in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Dimethylhydrochinondisulfosäure wird durch Zersetzen des Barytsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure erhalten. Trennt man den schwefelsauren Baryt durch Filtration, so scheidet sich nach hinlänglicher Concentration des Filtrats auf dem Wasserbade die Säure nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser bildet sie farblose Krystallnadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, in

Aether aber so gut wie unlöslich sind. Beim Liegen an der Luft zerfliessen die Krystalle schon nach kurzer Zeit. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vacuum getrocknet. 0.2086 g Substanz gaben 0.2462 g Kohlensäure und 0.0756 g Wasser.

Daraus berechnet sich:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	32.21	32.15
H ₁₀	10	3.36	4.02.

Diamidodimethylhydrochinon. Diese Verbindung habe ich als chlorwasserstoffsäures Salz untersucht. Man erhält sie, wenn man Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessiglösung bei etwa 40° mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die Flüssigkeit wird sehr schnell völlig farblos. Gleichwohl sind zur völligen Ueberführung in die Diamidoverbindung mehrere Tage erforderlich. Es bilden sich anfangs eine Reihe intermediärer Produkte, deren Isolirung allem Anscheine nach nicht leicht gelingt, so dass ich das Studium derselben wegen Mangel an Material einstweilen unterlassen musste. Nach etwa 8 Tagen ist die Umwandlung der Nitro- in die Amidoverbindung beendet und man erhält die letztere nach der Abscheidung des Zinns mit Schwefelwasserstoff, wenn man das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat auf ein kleines Volumen einengt, als salzsaures Salz in farblosen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser reinigt. Das salzsaure Diamidodimethylhydrochinon krystallisirt in 4—5 cm langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 169° C. schmelzen und beim Schmelzen zum Theil in kleinen, verfilzten Nadelchen sublimiren. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Salzsäure. Trocknet man die salzsaure Verbindung andauernd bei 100°, so enthält der Rückstand 1 Molekül Chlorwasserstoffsäure, ein Umstand, der die Möglichkeit nahe legt, dass ich es hier nicht mit der Diamidoverbindung zu thun hatte. Mangel an Material macht es mir, wie gesagt, unmöglich, den Gegenstand im Augenblicke weiter zu verfolgen. Die salzsaure Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich.

I. 0.1899 g der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 24.5 cc Stickstoff bei 23° C. und 738 mm Barometerstand.

II. 0.2165 g Substanz gaben 0.1518 g Chlorsilber. Das entspricht in Procenten:

N 14.07, Cl 17.34.

Mit Rücksicht auf die Muttersubstanz, das Dinitrodimethylhydrochinon, glaube ich den analytischen Daten durch die Formel

$C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ NH_2 Cl \\ NH_2 \end{array} \right.$ vorderhand Ausdruck geben zu sollen. Diese Formel verlangt N 13.69 pCt. und Cl 17.36 pCt.

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.

413. K. Kariof: Das Dipropylresorcin und einige Derivate desselben. (Eingegangen am 8. August.)

In der Absicht, die Reihe der noch wenig bekannten Resorcinäther zu vervollständigen, habe ich den Versuch gemacht die Resorcinpropyläther darzustellen.

Die Darstellung dieser Körper bietet keine Schwierigkeit, wenn man sich der von J. Habermann angegebenen Methode der Darstellung der Methyläther des Resorcins bedient¹⁾. Es ist vielleicht nicht überflüssig anzuführen, dass man hierbei ein Molekül reinen Resorcins mit zwei Molekülen propylschwefelsauren Kalis und zwei Molekülen Kalihydrat innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 160° C. durch 4 bis 5 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt, hierauf mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Gleich am Anfange der Destillation bemerkt man in der Vorlage ölige Tröpfchen herumschwimmen, welche sich rasch vermehren. Man destillirt unter Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als das übergehende Destillat noch kleine Fetttropfen zeigt. Die in der Vorlage milchig trübe erscheinende Flüssigkeit, welche, wie ich gleich bemerken will, das Dipropylresorcin enthält, wird mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren des Aethers fraktionirt destillirt.

Im Destillirgefäße bleibt eine braune, trübe Flüssigkeit zurück, welche neben unzersetztem Resorcin den Monoäther enthält. Man gewinnt zunächst aus dem wässrigen Rückstande beide Körper durch Ausschütteln mit Aether und kann sie nach dem Verjagen des Aethers durch fraktionirte Destillation trennen. Doch gelingt die Trennung, da ihre Siedepunkte nur wenig verschieden sind, sehr schwer und unvollständig, weshalb ich, da mir nur geringe Mengen von Material zur Verfügung standen, auf die Beschreibung des Monopropylresorcins verzichte.

Das Dipropylresorcin, $C_6 H_4 (OC_3 H_7)_2$, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche specifisch schwerer als Wasser ist und einen schwachen,

¹⁾ Sitzb. d. k. Akad. Bd. LXXIV, II. Abth.