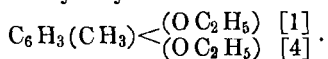


539. E. Noelting und Paul Werner: Ueber die Bildung von Diphenylderivaten aus Hydrochinonäthern.

(Eingegangen am 11. November.)

Nietzki<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren gezeigt, dass man aus dem Dimethyläther des Hydrotoluchinons durch Einwirkung von Oxydationsmitteln einen cedrirtartigen Körper erhält, welchem die Formel  $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)O$  zukommt, während das niedrigere Homologe,  $C_6H_2(CH_3)OCH_3O$  das Dimethylhydrochinon, unter den gleichen Bedingungen nur Chinon liefert. Wir haben einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob auch andere Derivate des Hydrochinons, des Tolhydrochinons und der Xylohydrochinone im Stande sind, in analoge Verbindungen überzugehen, und haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Nietzki'schen Körpers gegenüber einigen Reagentien untersucht.

Diäthylhydrotoluchinon,



Man löst einerseits 30 g Hydrotoluchinon in der nöthigen Menge von siedendem absoluten Alkohol, andererseits 10 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol, mischt die beiden Lösungen, fügt nach dem Erkalten 60 g Bromäthyl hinzu (20 pCt. mehr als die theoretische Menge) und erhitzt 30 Stunden am Rückflusskühler oder 5—6 Stunden im Autoclaven auf 130—140°. Man filtrirt vom Bromnatrium ab, destillirt den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser, um das noch vorhandene Bromnatrium zu entfernen, löst ihn in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, um unzersetztes Hydrotoluchinon und die Monoäthyläther zu entfernen, destillirt den Aether und rectificirt.

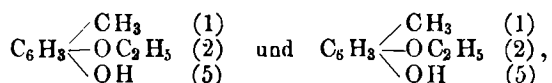
Das Diäthylhydrotoluchinon ist eine farblose, bei 241—243° (uncorr.) oder 247—249° (corr.) siedende ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.0134 bei 15°. Bei niedriger Temperatur erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse, die bei 8—9° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Sein Geruch ist angenehm, anisartig.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	73.33	73.05 pCt.
H	8.88	8.89 »

<sup>1)</sup> Nietzki, Liebigs Annalen, 215, 160.

Die oben erwähnte alkalische Lösung, welche das eventuell noch unveränderte Hydrotoluchinon und die Monoäthyläther enthält, wird angesäuert und mit kaltem Benzol extrahirt, in welchem das erstere sehr wenig löslich ist. Die Benzollösung hinterlässt beim Abdestilliren ein zwischen 253—287° (uncorr.) siedendes Oel, aus welchem sich im Kältegemisch Blättchen ausscheiden, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 116—117° schmelzen. Es bilden sich also voraussichtlich die beiden Aether

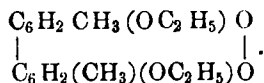


wie dies Nietzki beim Dimethylhydrotoluchinon beobachtet hat.

In der mit Benzol extrahirten sauren Lösung waren nur noch Spuren Hydrotoluchinon enthalten.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Diäthylhydrotoluchinon dem Dimethylderivat ganz analog, es liefert das

#### Diäthoxyldimethyldiphenylchinon,

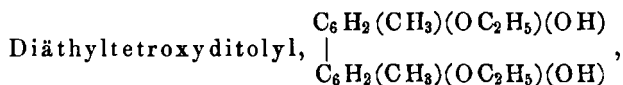


Zur Darstellung desselben löst man 10 g Diäthylhydrotoluchinon in 30—40 ccm Eisessig, fügt tropfenweise Wasser hinzu bis zur beginnenden Trübung, sodann 15 g concentrirte Schwefelsäure, lässt auf 15° erkalten und versetzt endlich langsam unter Abkühlen mit 11,5 g Natriumbichromat in concentrirter wässriger Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst braun und erstarrt gegen Ende zu einem Brei von verfilzten Nadeln. Man lässt etwa eine Stunde stehen, fügt noch etwas Wasser hinzu, um die Ausscheidung des Oxydationsproductes zu vervollständigen, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Aus 10 g Diäthylhydrotoluchinon erhält man 5,5 g Cediret, 67 pCt. der theoretischen Menge, während nach ganz dem gleichen Verfahren bei dem Dimethylhydrotoluchinon die Ausbeute über 80 pCt. betrug.

Das Oxydationsproduct des Diäthylhydrotoluchinons ist dem von Nietzki untersuchten analogen Derivate des Dimethylhydrotoluchinons sehr ähnlich, nur ist es in Alkohol und Eisessig erheblich leichter löslich; die Lösungen sind braun gefärbt. Krystallisirt bildet es grünlich schwarze, verfilzte, leichte Nadeln, vom Schmelzpunkt 139°, aus einer siedenden Lösung in Eisessig mit Wasser ausgefällt rothbraune Flocken; die Nadeln liefern beim Zerreiben auch ein rothbraunes Pulver.

Die Analyse ergab

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$	Gefunden
C	72.00	71.88 pCt.
H	6.66	6.88 »



wird aus dem Chinon erhalten, indem man es in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Siedehitze mit Schwefelwasserstoff reducirt, jedoch ist es schwer, es von dem freigewordenen Schwefel vollständig zu trennen. Besser ist es also die Reduction durch Einleiten von schwefliger Säure in die siedende alkoholische Lösung vorzunehmen. Wenn dieselbe entfärbt ist, fügt man etwas Wasser bis zu beginnender Trübung hinzu, lässt bei Luftabschluss erkalten, filtrirt und trocknet die abgeschiedenen weissen Nadeln, welche sofort rein sind und bei  $132-133^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse zeigt, dass zwei Atome Wasserstoff aufgenommen sind.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_4$	Gefunden
C	71.52	71.43 pCt.
H	7.33	7.56 »

Das Hydrochinon bildet feine weisse Nadeln, die sich sehr leicht wieder zu dem ursprünglichen Körper oxydiren, besonders in Lösung. Es sublimirt theilweise unzersetzt; in Wasser ist es schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

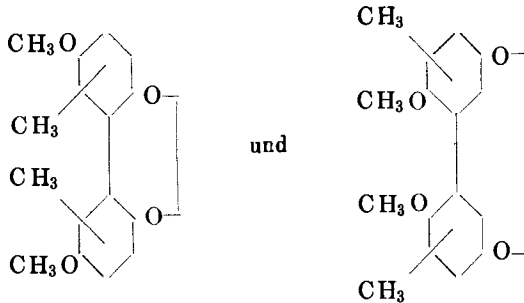
Das Dimethoxylditolylchinon, welches von Nietzki entdeckt wurde, haben wir ebenfalls dargestellt und haben der Beschreibung jenes Forschers Nichts hinzuzufügen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Phenylhydrazinsulfosäure auf die Ditolylochinone hofften wir Hydrazone zu erhalten, alle Versuche in dieser Richtung schlugen aber vollständig fehl; es bilden sich sowohl bei dem Methyl als auch dem Aethylderivat nur die entsprechenden Hydrochinone und zwar mit quantitativer Ausbente, während das Hydrazin und dessen Sulfosäure zu Benzol, resp. Benzolsulfosäure oxydirt werden. Mit Natriumbisulfit verbinden sich die Ditolylochinone ebenfalls nicht, sondern werden von demselben in die Hydrochinone verwandelt. Wir haben versucht, die Hydrochinone durch Wasserentziehung in die Diphenylenoxydderivate überzuführen, was ein Argument für die benachbarte Stellung der beiden Sauerstoffatome zur Diphenylbindung gewesen wäre, jedoch ohne Erfolg. Von den Versuchen welche wir zu diesem Zwecke anstellten, wollen wir nur die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Dimethoxylditolylhydrochinon erwähnen. Man erhält einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, Schmp.  $123^{\circ}$ , der in Wasser

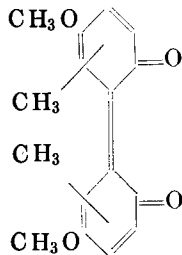
und Alkalien unlöslich, in Eisessig, siedendem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, und sich, im Gegensatz zu dem Hydrochinon, am Licht und an der Luft absolut nicht verändert. Die Analyse zeigte, dass nicht ein Anhydrid, sondern ein Diacetat des Hydrochinons vorlag.

	Berechnet	
	$C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OC_2H_3O)$	
für		
	$C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OC_2H_3O)$	Gefunden
	C 67.03	66.84 pCt.
	H 6.14	6.35 »

Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen lässt sich bei Annahme der Sauerstoffbindung in den Chinonen zwischen den Formeln



nicht entscheiden; auch die Stellung des Methyls ist unbekannt. Nimmt man jedoch die Ketonformel der Chinone an, so dürfte das erstere Schema das allein zulässige sein, und man müsste eine doppelte Bindung zwischen den beiden Benzolkernen annehmen.



#### Monobromdimethylhydrochinon, $C_6H_3Br(OCH_3)_2$ .

Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylhydrochinon in heissem Eisessig erhielt Habermann <sup>1)</sup> nur ein Dibromderivat, in der Kälte dagegen und bei Anwendung von einem Molekül Brom gelingt es leicht, auch eine Monobromverbindung zu

<sup>1)</sup> Habermann, diese Berichte XI, 1137.

erhalten. Man löst je 12 g Dimethylhydrochinon in 40 g Eisessig, fügt 12 g Brom, mit etwas Eisessig verdünnt, tropfenweise hinzu, versetzt die Flüssigkeit, nachdem sie entfärbt ist, mit 9—10 ccm Wasser und lässt einige Zeit stehen. Es scheiden sich Krystalle der Habermann'schen Dibromverbindung aus. Man filtrirt ab, vereinigt die Mutterlaugen mehrerer Operationen und destillirt den Eisessig ab. Mit demselben geht etwas unverändertes Dimethylhydrochinon über. Der Rückstand wird destillirt. Das Thermometer steigt, ohne bei 205—206°, dem Siedepunkt des Dimethylhydrochinons, stehen zu bleiben, bis 250°, und bei 260° ist so ziemlich Alles übergegangen. Das Destillat wird mit Natronlauge behandelt, die sich braun färbt, nochmals destillirt und der zwischen 250—260° übergehende Hauptantheil auf —15° abgekühlt und von etwas ausgeschiedenem Dibromderivat abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird sodann mit Wasserdampf destillirt, wobei das viel schwerer flüchtige Dibromderivat zuletzt übergeht. Das Oel, getrocknet und nochmals destillirt, geht nun bei 253—254° (uncorr.; 262—263° corr.) über. Es ist farblos, von nicht unangenehmem Geruche, spec. Gew. 1.445 bei 15°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln, unter anderen auch in 80-procentiger Essigsäure, in welcher das Dibromderivat fast unlöslich ist. Die Reinheit wurde durch eine Brombestimmung controllirt.

Ber. für $C_6H_3Br(OCH_3)_2$	Gefunden
Br 36.86	37.07 pCt.

Die weiter oben erwähnte alkalische Lösung wird angesäuert, wobei ein dem Bromphenol ähnliches Oel ausfällt, welches unter theilweiser Zersetzung zwischen 246 und 260° siedet. Beim Abkühlen setzen sich Krystalle ab, während ein Theil flüssig bleibt. Wahrscheinlich liegen hier die beiden Brommonomethylhydrochinone vor:



Die Ausbeute betrug aus 50 g Dimethylhydrochinon 44 g Monobrom-, 13 g Dibromderivat und 2 g der Monomethyläther.

Unter den Umständen, unter welchen die Aether des Hydrotoluchinons Cedrirete liefern, wird das Bromdimethylhydrochinon nicht angegriffen, nimmt man jedoch mehr Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so erhält man neben Bromchinon und Harzen, in ausserordentlich schlechter Ausbeute, einen cedriretartigen Körper, welcher durch Reduction ein in weissen Nadeln krystallisirendes Leucoderivat liefert. Zu eingehenderem Studium reichte die geringe Menge nicht aus.

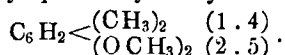
Löst man Monobromdimethylhydrochinon in etwa vier Theilen Eisessig, fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung und sodann unter

Abkühlung Salpetersäure von 1.4 hinzu, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Brei von orangefelben Nadeln, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 152—153° schmelzen und ein Brommononitroderivat sind.

Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)(OCH_3)_2$	Gefunden
Br 30.53	30.79 pCt.

Das Dibromdimethylhydrochinon wird erst in der Wärme von Salpetersäure angegriffen und bildet ein in prächtig orangerothern Prismen krystallisirendes Nitroderivat, welches bei 188° schmilzt. Aus Dibromdimethylhydrochinon, Nitromonobromdimethylhydrochinon, Nitrodibromdimethylhydrochinon und Nitrodimethylhydrochinon liessen sich cediretartige Oxydationsproducte nicht erhalten.

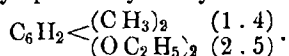
#### Dimethylparaxylohydrochinon,



Man löst 2 g Paraxylohydrochinon in 15 g Methylalkohol, 0.8 g Natrium in 10 g desselben, mischt die Lösungen, fügt 6 g Jodmethyl hinzu und erhitzt 8—10 Stunden am Rückflusskühler. Man destillirt den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge und erhält das Dimethylparaxylohydrochinon nach Verjagen des Aethers als weisse Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Weisse, anisartig riechende Blättchen, Schmelzpunkt 108°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C 72.29	72.34 pCt.
H 8.43	7.71 »

#### Diäthylparaxylohydrochinon,



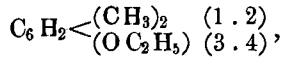
In ähnlicher Weise dargestellt, bildet schöne weisse Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. Städcl und Hölz<sup>1)</sup>, welche diese Verbindung schon früher dargestellt haben, finden den Schmelzpunkt etwas niedriger bei 105—106°. Dieser Aether, sowohl als auch der vorherige ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und kann auf diese Weise direct isolirt werden.

#### Diäthylmetaxylohydrochinon

ist ein bei 240—249° siedendes farbloses Oel.

<sup>1)</sup> Städcl und Hölz, diese Berichte XVIII, 2923.

## Diäthylorthoxylohydrochinon,



bildet weisse Blättchen, welche nach Anis riechen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich sind, bei 68—69° schmelzen und mit den Wasserdämpfen destilliren.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden
C	74.22	74.13 pCt.
H	9.28	9.34 »

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Xylohydrochinonäther liessen sich cediretartige Oxydationsproducte in keinem Falle gewinnen, ein Theil der Aether blieb unverändert, der andere wurde direct zu Xylochinon oxydirt. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Oxydationsmitteln werden sie vollständig in die Chinone übergeführt.

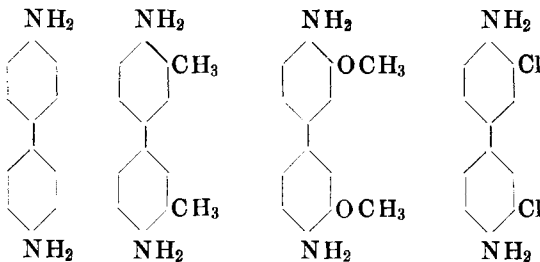
Von allen Derivaten der Hydrochinonäther liefern demnach nur die Methylhomologen, die Hydrotoluchinonäther, Cedirete.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

540. E. Noelting und Paul Werner: Zur Kenntniss der Diphenylbasen.

(Eingegangen am 11. November.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass nur die Diparadiamido-derivate von Diphenyl, Benzidin, *o*-Tolidin, Orthodianisidin, Orthodichlorbenzidin u. s. w.



durch Diazotirung und Copulirung Farbstoffe liefern, welche Baum-

1) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers 2. Aufl., Bd. II, S. 257.