

677. Hugo Kauffmann und Imanuel Fritz:
Zur Charakterisirung des Nitrohydrochinon-dimethyläthers.

(Eingegangen am 19. November 1906.)

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass der Nitrohydrochinon-dimethyläther nicht, wie die Theorie von Hantzsch es will, eine spontan und leicht zersetzliche Verbindung ist. Wäre der Stoff tatsächlich schon durch die gelindesten Mittel, z. B. durch kalte Bicarbonatlösung verseifbar, so müsste er durch starke Mittel, z. B. durch siedende concentrirte Laugen, in kürzester Zeit verändert und in das zugehörige Phenol übergeführt werden. Da aber nichts dergartiges geschieht, da vielmehr die Substanz von diesen Mitteln nicht oder nur nach längerer Einwirkung und auch dann meist nur in geringem Grade verseift wird, so ist zu schliessen, dass der Nitrohydrochinon-dimethyläther eine beständige und widerstandsfähige Verbindung ist. Die Untersuchung wurde noch auf andere verseifende Mittel ausgedehnt; auch wurde die Empfindlichkeit der »Phenolprobe« geprüft.

Der rohe Nitrohydrochinondimethyläther, so wie er beim Nitriren des Hydrochinondimethyläthers in essigsaurer Lösung ausfällt, ist nicht ganz rein. Er enthält geringe Mengen eines Verseifungsproductes (vermuthlich Nitrohydrochinonmonomethyläther), von welchem wir ihn anfänglich durch Auskochen mit Natronlauge befreiten. Später fanden wir, dass es genügt, das Rohproduct einige Male aus Alkohol zu krystallisiren. Wir erhielten die Verbindung auf diese Weise in Form von rein gelben Krystallen, welche die »Phenolprobe« tadellos bestanden. Das Präparat ist also frei von Verseifungsproducten, die übrigens, wenn je vorhanden, der Substanz stets eine orangefarbene Nuance verleihen und sich so schon ohne weiteres dem Auge verriethen.

1. Verhalten des Nitrohydrochinon-dimethyläthers gegen Wasser und gegen Sodalösung. Nach den Angaben des Hrn. Prof. Hantzsch ist zu erwarten, dass beim Durchschütteln ätherischer Lösungen des Nitroäthers das eine Mal mit Wasser, das andere Mal mit Sodalösung, ersteres sich weniger stark anfärbt als letztere, weil ja letztere die Natriumsalze von Verseifungsproducten aufnehmen sollte. Da wir aber in Wirklichkeit gerade das Gegentheil beobachteten, so stellten wir folgende orientirende Versuche an:

I. 1 g fein gepulverter Nitrohydrochinondimethyläther wurde 8 Stunden lang bei Zimmertemperatur (15°) im Schüttelapparate mit 2 L Wasser behandelt. Der ungelöst gebliebene Theil des Nitrokörpers, der sich durch seinen Schmelzpunkt als unveränderte Substanz erwies, wurde abfiltrirt und an der

Luft zwischen Filtrirpapier getrocknet. Sein Gewicht betrug 0.73 g. Das gelb gefärbte, wässrige Filtrat wurde dann bis zur Farblosigkeit mit Aether extrahirt, der Aether nach dem Trocknen mit calcinirtem Glaubersalz abdestillirt und der Rückstand gewogen. Das Gewicht der aus unverändertem Nitrokörper bestehenden Substanz war 0.27 g. Verseifungsproducte waren mit Hilfe der Phenolprobe nicht nachweisbar.

II. 1 g gepulverter Nitrokörper wurde bei einem Parallelversuche mit 2 L einer 10-proc. Sodalösung geschüttelt. Bei dieser Behandlung blieben 0.79 g der Nitroverbindung als Bodenkörper, während 0.18 g aus der Lösung durch Ausäthern wieder in reinem Zustande zurückgewonnen werden konnten. Der Verlust von 0.03 g ist durch Versuchsfehler bedingt, da der abfiltrirte, ungelöste Antheil sich nicht quantitativ vom Filter entfernen lässt. Verseifungsproducte liessen sich nicht nachweisen. Die Sodalösung kann durch Extrahiren mit Aether ganz entfärbt werden; sowohl sie als auch die ätherischen Auszüge bestehen die Phenolprobe ohne Anstand.

Diese Versuche zeigen einerseits, dass der Nitrohydrochinondimethyläther von Soda nicht angegriffen wird, andererseits dass seine Löslichkeit in Sodalösung etwas geringer ist als in reinem Wasser, denn in letzterem lösen sich 0.14 g der Substanz pro Liter, in ersterer nur 0.09–0.10 g. Die Soda übt also nur eine aussalzende Wirkung aus.

2. Verhalten des Nitrohydrochinon-dimethyläthers gegen Aetzkalkalien. Die Versuche wurden sowohl mit wässrigen wie mit alkoholischen Alkalilösungen durchgeführt. In keinem Fall konnten grössere Mengen der Verseifungsproducte erhalten werden.

I. 2 g Nitroäther wurden fünf Stunden lang mit 50 g Natronlauge (11.5-proc.) unter Rückflusskühlung gekocht. Die Mischung färbte sich erst beim Erhitzen röthlich und wurde dann unter geringer Ammoniak-Entwicklung dunkler und dunkler. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit etwas Wasser verdünnt und ausgeäthert, wobei man 1.76 g des Nitrokörpers, das sind 83 pCt., zurückerhielt. Die Verseifungsproducte wurden durch Ausäthern der angesäuerten Lösung gewonnen; ihre Menge betrug nur 0.19 g, also rund 10 pCt.

II. 10 g Nitroäther wurden mit einer Lösung von 15 g Kali in 60 ccm Wasser und 40 ccm Alkohol vier Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht¹⁾. Die Farbe der Flüssigkeit, die zunächst gelb ist, schlägt erst in der Hitze um: sie wird zuerst röthlich und dann allmählich dunkelroth. Zugleich entwickelt sich etwas Ammoniak. Beim Erkalten der Masse krystallisirt aus der stark alkalischen Lauge unveränderter Nitrohydrochinon-dimethyläther aus — ein glänzender Beweis für dessen schwierige Verseifbarkeit. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt, der unveränderte Nitrokörper abgesaugt und durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol wieder ganz gereinigt. Auf diese Weise wurden 4.2 g Nitroäther zurückgewonnen. Das alkalische Filtrat lieferte

¹⁾ Ein Theil des Nitroäthers bleibt auch in der Hitze ungelöst.

beim Behandeln mit Aether eine geringe Menge eines dickflüssigen, braunen Harzes, das nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat wurde hierauf angesäuert und drei Mal mit Aether ausgezogen, der nach dem Abdampfen 1.6 g eines festen, etwas harzigen, braunen Körpers hinterliess. Dieser Körper konnte aus Ligroin umkrystallisirt werden und lieferte dann orangerothe Nadeln vom Schmp. 80° .

III. 10 g Nitrohydrochinondimethyläther wurden mit 15 g Kali in 40 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol fünf Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die tief dunkelbraunrothe Lösung mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Abdampfen 6.8 g einer braunen, harzigen Masse, die nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 2.9 g reinen Nitrohydrochinondimethyläther zurücklieferte. Die dunkle alkalische Lösung wurde nun angesäuert und nochmals ausgeäthert; aus diesem ätherischen Auszuge ergaben sich 1.15 g eines braunen Körpers, aus dem durch Auskochen mit Ligroin orangerothe Nadeln gewonnen wurden, deren Gewicht 0.45 g und deren Schmp. $79-80^{\circ}$ betrug.

Diese drei Versuche geben zu erkennen, dass die Laugen nur äusserst langsam verseifen, und ferner, dass durch die Gegenwart von Alkohol eine nennenswerthe Beschleunigung nicht eintritt, wohl aber eine reichlichere Harzbildung, bei der wohl in der Hauptsache nur die Nitrogruppe einen Angriff erleidet.

Das in orangerothen Nadeln krystallisirende Verseifungsproduct ist kein Nitrohydrochinon, da das letztere erst bei 134° schmilzt. Es scheint auch nicht identisch zu sein mit dem schon bekannten Nitrohydrochinonmonomethyläther, dessen Schmelzpunkt bei 83° liegt und dessen Methoxyl sich in *m*-Stellung zur Nitro-Gruppe befindet. Versuche zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindung sind im Gange. Die Verbindung bildet in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat leicht wieder den Nitrohydrochinondimethyläther zurück.

3. Verhalten des Nitrohydrochinon-dimethyläthers gegen Säuren.

I. 1g Nitrohydrochinondimethyläther wurde in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und die dunkelbraune Lösung sofort auf 200 g Eis gegossen. Die Phenolprobe mit Alkali erwies die Abwesenheit von Verseifungsproducten sowohl in der wässrigen Flüssigkeit als auch in dem wieder ausgeschiedenen Nitroäther, der übrigens sofort ganz rein ist.

II. 1g Nitroäther wurde in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, aber erst nach einstündigem Stehen behandelt wie eben beschrieben. Dieses Mal gab die Phenolprobe das Vorhandensein von Verseifungsproducten zu erkennen; der Farbenschlag auf Zusatz von Alkali war jedoch so schwach, dass nur sehr geringe Mengen dieser Producte entstanden sein konnten.

III. 2 g Nitroäther wurden mit einer Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser drei Stunden lang in einem mit Steigrohr versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Die Temperatur der kochenden

Flüssigkeit war 126°. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mehrmals mit Aether ausgezogen, der Auszug erst mit Natronlauge, die sich dunkelroth färbte, durchgeschüttelt und dann abgedampft. Das Gewicht des Rückstandes betrug 1.85 g. Er besteht aus unverändertem Nitrokörper. Aus der dunkelrothen Natronlauge ergab sich nach dem Ansäuern durch Ausäthern das Verseifungsproduct, dessen Menge jedoch nur 0.12 g, also nur 6 pCt. des angewandten Nitroäthers ausmachte.

Wir finden demnach, dass kalte concentrirte Schwefelsäure selbst nach längerer Einwirkung nur spurenweise verseift; kochende verdünnte Säure greift den Nitrohydrochinondimethyläther etwas mehr, aber immer noch sehr schwach an.

Erhitzen der Lösung des Nitrokörpers in concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine tieferegreifende Zersetzung. Erwärmt man auf 50—60°, so steigt die Temperatur rasch auf über 70°. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich harzige Stoffe aus, deren Natur sich noch nicht feststellen liess. Concentrirte Salzsäure liefert bei 160—170° im Rohr ähnliche Zersetzungsproducte. Kochende concentrirte Jodwasserstoffsäure verseift nicht glatt und wirkt in der Hauptsache reducirend; immerhin bleiben grössere Mengen des Nitroäthers völlig unangegriffen.

4. Verhalten des Nitrohydrochinon-dimethyläthers gegen Aluminiumchlorid.

I. 3 g gepulvertes Aluminiumchlorid wurden zu einer Mischung von 2 g Nitrokörper und 10 g Ligroin zugesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade überzog sich das Aluminiumchlorid mit einer rothbraunen Färbung, während die Lösung selbst sich erst nach längerem Kochen bräunte. Nach fünfständigem Erhitzen wurde Wasser zugegeben und so oft ausgeäthert, bis die wässrige Flüssigkeit fast farblos war. Der mit Natronlauge gewaschene ätherische Auszug hinterliess beim Abdampfen einen aus unverseiftem Nitrokörper bestehenden Rückstand im Gewichte von 1.57 g. Aus der zum Waschen verwendeten Natronlauge konnten durch Ansäuern und Ausäthern 0.23 g des bei 79—80° schmelzenden Verseifungsproductes isolirt werden. Unangegriffen blieben also 79 pCt. des Nitrokörpers; 12 pCt. wurden in den Monomethyläther übergeführt.

II. 3 g Aluminiumchlorid, 2 g Nitrokörper und 10 g Benzol wurden zusammen vier Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde die dunkle Reactionsmasse mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug ergab nach dem Waschen mit Natronlauge und dem Abdampfen einen krystallinischen, braun gefärbten, von Schmierer durchtränkten Rückstand, dessen Gewicht 1.59 g betrug und aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht unveränderter Nitrokörper zurückgewonnen werden konnte. Die Natronlauge lieferte beim Ansäuern und Ausäthern einen krystallinischen, dunklen Körper, der nur 0.28 g wog, also 14 pCt. des angewandten Nitrokörpers ausmachte.

III. Bei einem Parallelversuche wurde das Benzol durch Toluol ersetzt und auf freiem Feuer erhitzt. In diesem Falle fanden tiefergreifende Zer-

setzungen statt, sodass aus den harzigen Producten sich keine bestimmten Stoffe isoliren liessen.

Eine glatte Verseifung des Nitrohydrochinondimethyläthers tritt also nicht ein; während bei mässiger Temperatur sich die Verseifung nur sehr langsam vollzieht, spielen sich bei höherer Temperatur tiefergreifende Zersetzungsprocesse ab.

5. Bestimmung des hypothetischen Gehaltes des Nitrohydrochinon-dimethyläthers an Verseifungsproduct.

Empfindlichkeit der »Phenolprobe«.

Wenn auch völlig fest steht, dass unsere Nitrohydrochinondimethyläther-Präparate ein Verseifungsproduct nicht enthalten, so scheint es doch von grossem Interesse, diejenige Menge dieses Productes kennen zu lernen, welche im hypothetischen Falle der Farblosigkeit des Nitrohydrochinondimethyläthers ausreichen würde, die gelbe Farbe unserer Präparate hervorzurufen. Die Versuche wurden auf colorimetrischem Wege mit alkoholischen Lösungen durchgeführt.

Die Lösung I wurde hergestellt durch Auflösen von 0.4575 g Nitrohydrochinondimethyläther in 250 ccm Alkohol. Sie enthält also im Liter $\frac{1}{100}$ Mol.

Die Lösung II wurde gewonnen durch Auflösen von 0.106 g des orangerothen Verseifungsproductes (Schmp. 80°) in 250 ccm Alkohol und nachheriges Verdünnen eines Theiles mit Alkohol auf das zehnfache Volumen.

Die colorimetrische Vergleichung ergab, dass 100 ccm der Lösung I die gleiche Farbintensität wie 32 ccm der Lösung II aufweisen. Durch Umrechnung findet man hieraus, dass in alkoholischer Lösung 100 Gewichtstheile Nitrohydrochinondimethyläther und 0.74 Theile Verseifungsproduct dieselbe Farbe erzeugen. Wäre der reine Nitroäther farblos, so müssten in ihm 0.74 pCt. des Verseifungsproductes zugegen sein. Controllversuche zeigten, dass die Versuchsfehler kleiner als ± 0.1 pCt. sind.

Wir haben die 32 ccm der Lösung II auf 100 ccm verdünnt und dann die Phenolprobe mit Alkali angestellt. Die Probe fiel positiv aus; die Farbenvertiefung war deutlich zu sehen und trat augenblicklich ein. Selbst als wir die Verdünnung mit Alkohol weiter fortsetzten, blieb der Farbenumschlag noch deutlich sichtbar. Wir stellten auf diese Art fest, dass die Phenolprobe so empfindlich ist, dass sie bei einem Gehalt von 7 mg Verseifungsproduct in einem Liter Alkohol noch in aller Schärfe ihre Dienste thut.

Bei der Lösung I fällt die Phenolprobe stets negativ aus, denn keine Spur einer Farbenänderung ist auf Zusatz von Alkali zu bemerken. Auch concentrirte Lösungen des Nitrohydrochinondimethyläthers geben keinen Farbenumschlag.

Durch diese colorimetrischen Versuche ist einwandfrei bewiesen, dass die Farbe des Nitrohydrochinon-dimethyläthers nicht von der Gegenwart von Verseifungsproducten herrühren kann.

Die weitere Untersuchung des sehr interessanten Nitrohydrochinon-dimethyläthers, sowie die seiner Verseifungs- und seiner Reductions-Producte ist schon seit mehreren Monaten im Gange, und wir bitten um Ueberlassung dieses vielversprechenden Arbeitsgebietes.

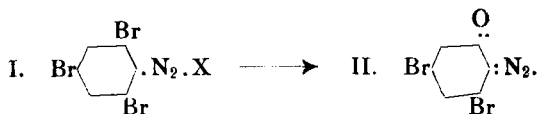
Stuttgart, den 17. November 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

678. E. Bamberger und E. Kraus: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Tribromdiazobenzol.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 14. November 1906.)

Seit längerer Zeit an der Verfolgung der chemischen Literatur und an der experimentellen Arbeit aus gesundheitlichen Gründen verhindert, finde ich erst heute die Möglichkeit, auf frühere Versuche hinzuweisen, die sich mit neueren Veröffentlichungen von Orton¹⁾ über die Umwandlung von *symm.* Tribrombenzoldiazoniumsalzen (I) in Dibromdiazophenol bezw. Dibrom-*o*-chinonazid (II) theils decken, theils dieselben ergänzen:



Hantzsch²⁾ hat schon darauf hingewiesen, dass jene eigenthümliche Reaction mehrere Jahre vor Orton bereits von mir und Kraus ausführlich beschrieben worden ist³⁾. Die Veröffentlichung geschah auf Grund von Versuchen, die im Wintersemester 1895/96 ausgeführt und 1899 in der »Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich« publicirt worden sind⁴⁾. Da diese Zeitschrift nicht leicht zugänglich ist, theile ich hier unsere Versuche (in abgekürzter Form) mit. Dies erscheint mir schon deshalb berechtigt, weil wir seinerzeit die Zugehörigkeit des Dibromdiazophenols (Dibromchinondiazids) zur *o*-Reihe mit Sicherheit nachgewiesen haben; wir reducirten es nämlich

¹⁾ Chem. Centralbl. 1903, I, 393, 401; 1903, II, 194, 425; 1905, I, 676. Journ. chem. Soc. 83, 796 [1903]; 87, 99 [1905]

²⁾ Diese Berichte 36, 2075 [1903].

³⁾ In der ebenfalls von Hantzsch citirten Abhandlung Silberstein's (Journ. f. pract. Chem. [2] 27, 7 [1883]) handelt es sich indessen nicht um die Bildung eines dibromirten *o*-Chinondiazids, sondern um diejenige eines dibromirten *p*-Chinondiazids.

⁴⁾ 24, 257 [1899].