

Über Diisobutylhydrochinon und einige Derivate desselben.

Von Stanislaus Schubert.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Das Diisobutylhydrochinon wird nach der von J. Habermann angegebenen Darstellungsmethode der Methyläther des Hydrochinons in leichter und einfacher Weise erhalten, wenn man reines Hydrochinon in dem richtigen Verhältnisse von einem Molekül isobutylschwefelsaurem Kali und zwei Molekülen Ätzkali innig mischt und das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren im Luftbade auf ungefähr 150° C. durch 4—5 Stunden erhitzt. Hierbei ist es nicht unvortheilhaft, vom Ätzkali einen kleinen Überschuss zu nehmen, da die Ausbeute an Diisobutylhydrochinon eine bedeutend grössere wird. Nach dem Erkalten des erhitzten Gemenges wird der Röhreninhalt in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure geschüttet, mit Wasser stark verdünnt und destillirt.

Der Äther geht hierbei mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich gleich im Beginne der Destillation in Form eines weissen, blätterig krystallinischen Körpers in der Vorlage besonders aber in der Kühlröhre so reichlich aus, dass er diese bisweilen verstopft. Man destillirt unter mehrmaliger Erneuerung des verdampfenden Wassers so lange, als sich noch in der Vorlage oder im Kühlrohr etwas ausscheidet, wobei die letzten, nur spärlich übergehenden Partien von einem anhaftenden öligen Körper stark gelb oder braun gefärbt erscheinen, durch Abpressen zwischen Filterpapier jedoch rein weiss erhalten werden können. Aus dem in der Vorlage befindlichen Wasser, welches geringe Mengen von Diisobutylhydrochinon in fein vertheiltem Zustande suspendirt enthält und daher milchig trübe erscheint, kann der Körper durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren

des Lösungsmittels gewonnen werden. In dem Destillirkolben befindet sich neben Schwefelsäure, schwefelsaures Kali und eine braune trübe Flüssigkeit, welche den Monoäther enthält. Um diesen zu gewinnen, wurde der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung nach dem Verjagen des Äthers fractionirt destillirt. Das erhaltene sublimirbare Product erwies sich jedoch als ein Gemenge von unverändertem Hydrochinon und Monoisobutylhydrochinon.

Diisobutylhydrochinon.

Diisobutylhydrochinon stellt im völlig reinen Zustande einen farblosen, blätterig krystallinischen, fettglänzenden Körper vor, welcher auf Wasser schwimmt und einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch zeigt. Die Verbindung löst sich in merklicher Menge weder im kalten noch im heissen Wasser, leichter in Benzol und Petroleumäther, sehr leicht und schnell in heissem Eisessig, in Alkohol und Äther. Aus der alkoholischen und der Essig-Lösung wird der Körper durch Wasser milchig gefällt und kann aus denselben auch krystallisirt in Form kleiner glänzender Schüppchen erhalten werden.

Das Diisobutylhydrochinon schmilzt leicht, siedet ohne Zersetzung bei ungefähr 262° C. und lässt sich, wie schon erwähnt, mit Wasserdämpfen destilliren.

I. 0·3107 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8642 Grm. Kohlensäure und 0·2729 Grm. Wasser.

II. 0·2042 Grm. Substanz lieferten 0·5639 Grm. Kohlensäure und 0·1799 Grm. Wasser.

Diesen Daten entsprechen:

| | | | |
|---|-----|---------|-------------|
| C ₁₄ | 168 | 75·67% | } berechnet |
| C ₂₂ | 22 | 9·90% | |
| O ₂ | 32 | 14·43% | |
| <hr/> | | | |
| C ₆ H ₄ (OC ₄ H ₉) ₂ | 222 | 100·00% | |

| | I | II | Mittel | } durch Verbrennung gefunden. |
|------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| C... | 75·82% | 75·26% | 75·54% | |
| H... | 9·75% | 9·78% | 9·76% | |

Von diesem Körper konnte ich folgende Derivate erhalten:

A. Chlorderivate.

Dichlordiisobutylhydrochinon.

Dieser Körper wird erhalten, wenn man durch die mit einem grossen Überschuss von Eisessig erzeugte Lösung von Diisobutylhydrochinon einen langsamen Strom trockenen Chlorgases unter guter Kühlung und öfterem Umschütteln leitet. Es erfolgt hierbei eine lebhaftere Absorption von Chlorgas, ohne dass jedoch das Ende der Reaction sich mit Sicherheit bemessen liesse. In der Regel wurde das Einleiten von Chlorgas solange fortgesetzt, bis die ursprünglich farblose Flüssigkeit vollständig klar goldgelb gefärbt erschien und deutlich nach Chlor roch. Hat man von Letzterem nicht genug eingeleitet, so scheidet sich auf Wasserzusatz eine röthlich gefärbte, ölige Substanz aus, die nicht erstarrt, während bei genügender Einwirkung von Chlor eine milchige Trübung entsteht. Nach beendigter Chlorirung lässt man das Kölbchen mit seinem Inhalt über gebranntem Kalk im Vacuum einige Stunden hindurch stehen, worauf sich farblose, glänzende Krystallschüppchen auszuscheiden beginnen, deren Menge späterhin rasch zunimmt. Das ausgeschiedene Product wird nach einigen Tagen filtrirt, mit wenig Eisessig und einer grösseren Menge Essigsäure von 90% gewaschen, zwischen Papier abgepresst und von der den Krystallen anhaftenden Essigsäure durch Trocknen im Vacuum über gebranntem Kalk befreit.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2131 Grm. Substanz lieferten 0·2102 Grm. Chlorsilber.

Dem entsprechen 24·4% Cl, während die Formel $C_6H_2Cl_2(OOC_4H_9)_2$ 24·39% Cl verlangt.

Das Dichlordiisobutylhydrochinon krystallisirt in farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Blättchen, welche im Wasser unlöslich sind, sich wenig im kalten, leichter im heissen Eisessig und ebensogut in Alkohol und Äther lösen.

Tetrachlordiisobutylhydrochinon.

Leitet man in das vom Dichlordiisobutylhydrochinon getrennte Filterat (ebenfalls bei guter Kühlung) noch weiterhin

Chlor ein, so wird dasselbe noch immer leicht absorbiert und es scheiden sich nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit einzelne gelbliche Kryställchen aus, die sich beim fortgesetzten Einleiten und nach völligem Sättigen mit Chlor so rasch mehren, dass der gesammte Inhalt des Kölbchens zu einem Brei gelber, glänzender Schüppchen erstarrt. Dieselben bestehen fast ausschliesslich aus Chloranil. Unterbricht man jedoch das Einleiten von Chlor, bevor noch die Ausscheidung der gelblichen Kryställchen eintritt und lässt die chlorierte Flüssigkeit über gebranntem Kalk unter einer Glasglocke sehr langsam verdunsten, so krystallisieren aus derselben in einiger Zeit lange, verworrene, vollkommen farblose, seidenglänzende Nadeln und daneben fast stets eine geringe Menge von Chloranil.

Die Krystalle werden nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, mit Eisessig und 90% Essigsäure gewaschen, zwischen Leinwand und Papier abgepresst und im Vacuum über Kalk andauernd getrocknet. Von dem Chloranil lassen sich die farblosen Krystallnadeln auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure von 90% nur sehr schwer befreien.

Die Analyse des erhaltenen Productes ergab:

- I. 0.1975 Grm. Substanz lieferten 0.3117 Grm. Chlorsilber.
 II. 0.2245 Grm. Substanz lieferten 0.3606 Grm. Chlorsilber.

| I | II | Mittel |
|-----------|-----------|---------|
| 39.03% Cl | 39.73% Cl | 39.38%. |

Die Formel verlangt 39.44%

Das Tetrachlordiisobutylhydrochinon repräsentiert aus Essigsäure krystallisiert, lange, verfilzte Nadeln, welche seidenglänzend und vollkommen farblos sind. Dieselben sind unlöslich im Wasser, leicht löslich im Äther, ebenso in Eisessig und Alkohol, besonders bei höherer Temperatur.

B. Bromderivate.

Von diesen konnte nur das
 Dibromdiisobutylhydrochinon
 dargestellt werden. Man erhält die Verbindung analog dem Dibromproduct des Dimethylhydrochinons, wenn man Diisobutyl-

hydrochinon in einem Überschuss von heissem Eisessig löst und diese Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig tropfenweise versetzt. Die durch den jedesmaligen Bromzusatz bewirkte braune Färbung der Flüssigkeit verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, schneller beim Erwärmen. Man fährt mit dem Bromzusatz unter fleissigem Schütteln und gelindem Erwärmen so lange fort, bis die Lösung durch einen kleinen Bromüberschuss bleibend rothbraun gefärbt erscheint, giesst hierauf die Flüssigkeit in ein Schälchen und lässt sie im Vacuum über gebranntem Kalk erkalten. Bald scheiden sich zahlreiche, vorherrschend goldglänzende Krystallblättchen aus, die sich in der Folge noch mehren, jedoch wesentlich aus Bromanil bestehen. Das eigentliche Bromproduct, welches farblos ist, scheidet sich daneben nur in untergeordneter Menge aus.

Die Bildung von Bromanil konnte auf keine Weise hintangehalten werden; am besten gelang dies noch, wenn man den Versuch in mit Eisessig stark verdünnten Lösungen bei möglichst niedrigen Temperaturen anstellte.

Das erhaltene krystallisirte Gemenge wird nach einiger Zeit auf einem Leinwandfilterchen gesammelt, zwischen Leinwand und Papier abgepresst und hierauf am besten in käuflichem Petroleumäther suspendirt. Hiebei löst sich nur das Dibromdäsobutylhydrochinon, während das Bromanil fast gänzlich ungelöst bleibt. Man trennt das Letztere durch Filtration von der röthlich gefärbten Lösung und lässt diese in einem hohen Bechergläschen auf dem Wasserbade langsam verdunsten. Der vom Petroleumäther gänzlich befreite, röthlich gefärbte und ölige Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einer fast farblosen, blätterig krystallinischen Masse, welche man aus Eisessig oder aus absolutem Alkohol umkrystallisiren kann. Dies geschieht auf leichte und schnelle Weise, wenn man die alkoholische oder Eisessig-Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder völlig klar geworden. Nach dem Erkalten erstarrt diese fast augenblicklich zu einem farblosen Krystallbrei.

Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

I. 0.2416 Grm. Substanz lieferten 0.2397 Grm. Bromsilber.

II. 0.34 Grm. Substanz lieferten 0.3392 Grm. Bromsilber.

Daraus ergeben sich:

| Gefunden | | | Berechnet |
|----------|--------|--------|-------------------|
| I | II | Mittel | |
| 42·21% | 42·41% | 42·31% | Brom. 42·1% Brom. |

Das Dibromdiisobutylhydrochinon krystallisirt aus Eisessig in farblosen, quadratischen Blättchen, welche im Wasser unlöslich sind, hingegen leicht löslich im Äther, in heissem Eisessig und Alkohol.

C. Nitroderivate.

Löst man reines, trockenes Diisobutylhydrochinon in einer hinreichenden Menge von Eisessig und versetzt die Lösung unter Abkühlen tropfenweise mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure, so tritt sogleich unter Erwärmung eine merkliche Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich nach dem Zusatz von Salpetersäure deutlich schwefelgelb und es scheiden sich, wenn nicht ein Überschuss von Eisessig zum Lösen verwendet wurde, zahlreiche gelbe Flocken aus. Diese mehren sich in bedeutendem Masse, wenn man das Gemisch einige Minuten sich selbst überlässt und hierauf mit Wasser stark verdünnt. Trennt man das ausgeschiedene Product durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit und wäscht dasselbe rasch mit kaltem Wasser, so erhält man einen schwefelgelb gefärbten, sublimirbaren Körper, der sich im feuchten Zustande an der Luft intensiv roth färbt und in heissem Wasser und verdünntem Alkohol in geringer Menge mit dunkelrother Farbe löst. Diese Färbung verschwindet sofort auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salpetersäure. In absolutem Alkohol lösen sich die Flocken zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus welcher sie leicht in rhombischen Blättchen krystallisirt erhalten werden können. Trotzdem diese Krystalle selbst unter dem Mikroskop vollkommen gleichgestaltig und homogen erscheinen, so gehören sie dennoch anscheinend zwei verschiedenen Verbindungen an, da keine der zahlreich ausgeführten Analysen

ein befriedigendes Resultat ergab. Da der Stickstoffgehalt im Mittel circa 10⁰/₀ beträgt, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass man es hier mit einem Gemenge von Dinitro und Trinitrodiisobutylhydrochinon zu thun hat, welchen Verbindungen ein Stickstoffgehalt von 8·97⁰/₀ und 11·76⁰/₀ entspricht. Es gelang mir nicht, diese beiden Substanzen auf irgend eine Weise zu trennen, noch auch durch Einschlagen einer anderen Darstellungsweise einen oder den anderen dieser Körper isolirt zu erhalten. Bei dem Versuche, das Gemenge höher zu nitriren, erhielt ich das

Tetranitrodiisobutylhydrochinon.

Da das erwähnte Gemenge selbst bei mehrmaliger Behandlung mit stark concentrirter Salpetersäure gänzlich unverändert blieb und nicht wie man etwa hätte voraussetzen können, in Trinitrodiisobutylhydrochinon überging, versuchte ich mit rother rauchender Salpetersäure ein günstiges Resultat zu erzielen. Hiebei wurde der Weg eingeschlagen, den J. Habermann behufs der Darstellung des Trinitrodimethylhydrochinons vorschreibt. Das gut getrocknete krystallisirte Gemenge wurde unter Erwärmen in Eisessig gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und hierauf tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure so lange versetzt, bis das Flüssigkeitsvolumen verdoppelt erschien. Die Reaction geht energisch und unter Erwärmung vor sich, wesshalb gut mit Wasser gekühlt werden muss. Auf Salpetersäurezusatz wurde die klare Lösung tief goldgelb gefärbt, auf Zusatz von Schwefelsäure begannen sich jedoch bereits hellgelbe Flocken auszuscheiden, die sich nach dem Verdünnen mit viel Wasser rasch vermehrten. Sie wurden nach einiger Zeit von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol von 90⁰/₀ umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich in reichlicher Menge kleine isabellgelbe Kryställchen aus, welche im getrocknetem Zustande spröde und elektrisch sind. Sie färben sich an feuchter Luft roth und sind leicht löslich in hochgradigem Alkohol, in Äther und heissem Eisessig, wenig im Wasser. In grösserer Menge aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, repräsentiren sie bis 2 Cm. lange, dünne, meist zerfaserte und verfilzte Nadeln.

Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung des Tetranitroäthylsobutylhydrochinons.

- I. 0·1925 Grm. Substanz gaben 25 CC. Stickstoff bei 742·5 Mm. Barometerstand und 25° C.
II. 0·2425 Grm. Substanz gaben 30·4 CC. Stickstoff bei 745·5 Mm. Barometerstand und 27° C.

| Die Theorie verlangt: | Gefunden wurden: | |
|-----------------------|------------------|--------|
| | I | II |
| 13·93% N. | 14·11% N. | 13·78% |

Brünn, Laboratorium des Prof. Habermann.
