

Über einige gemischte Äther des Hydrochinons.

Von **Franz Fiala**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1884.)

In einer Reihe von Publicationen¹ wurden in letzter Zeit eine Anzahl von Verbindungen des Hydrochinons beschrieben, die man mit Rücksicht darauf, dass sie an Stelle der zwei Hydroxylwasserstoffe des letzteren zweimal das gleiche Alkoholradikal enthalten, wohl nicht unzweckmässiger Weise als einfache Alkyläther des Hydrochinons bezeichnen kann.

Die Verbindungen des genannten Dioxybenzols mit zwei verschiedenen Alkoholradikalen wurden bisher nicht dargestellt, und es schien mir deshalb nicht ganz ohne Interesse, deren Gewinnung zu versuchen.

Heute bin ich in der Lage über drei derartige Verbindungen zu berichten, zu deren Darstellung ich mich des von Hlasiwetz und Habermann² für das Dimethylhydrochinon benützten Verfahrens bediente, und welches bekanntermassen darin besteht, dass man Hydrochinon, alkylschwefelsaures Kali und Ätzkali in dem Verhältnisse von 1:2:2 Molekülen innig mischt und das Gemisch in einem zugeschmolzenen Glasrohre während fünf bis sechs Stunden auf 160—170° C. erhitzt, den Inhalt der Röhre mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, mit Wasser stark verdünnt und die Lösung in einem Kochkolben mit vorgelegtem Kühler der Destillation unterwirft. Bekanntlich zeichnen sich alle

¹ Sitzb. d. W. Akad. Habermann, 76. Bd., Abth. II, p. 436. — Kariof, 80. Bd., Abth. II, p. 356. — Monatshefte für Chemie. Wien. Schubert, 3. Bd., p. 680. — Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Habermann, 10. Bd., p. 870 u. 11. Bd., p. 1034. — Schubert, 15. Bd.

² Annalen der Chemie und Pharmacie. 177. Bd., p. 340.

der bisher untersuchten Dialkylhydrochinonäther dadurch aus, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, und ich will schon jetzt bemerken, dass auch die von mir untersuchten neuen Verbindungen, wie ich vorausgesetzt hatte, das gleiche Verhalten zeigen. Dadurch wurde mir die Trennung von den gleichzeitig sich bildenden Monoalkylhydrochinonäthern, sowie auch die Reinigung der erhaltenen Substanzen überaus erleichtert.

Als Ausgangspunkt für die von mir dargestellten Körper nahm ich das Monomethylhydrochinon, mischte es in dem Verhältnisse von 1 : 1 : 1 Molekülen mit dem entsprechenden Alkylkaliumsulfat und Ätzkali, und ging im übrigen genau nach der obigen Methode vor.

Methyläthylhydrochinon.

Der mit den Wasserdämpfen übergegangene Äther verdichtete sich zum Theile im Kühlerrohre zu einer krystallinischen Masse und bildete zum anderen Theile mit dem wässerigen Destillate eine Emulsion mit einzelnen gröbereren Fragmenten. Der Körper wurde dem Wasser mittelst Äther entzogen, die ätherische Lösung durch den Scheidetrichter abgesondert, der Äther zum grössten Theile abdestillirt und der Rest des Lösungsmittels durch Abdunsten im Vacuum beseitigt. Zum Zwecke der Reinigung wurde sodann das Übertreiben mit Wasserdampf etc. etc. ein zweitesmal wiederholt. Ich erhielt auf diese Weise circa 70% der theoretischen Ausbeute.

Nach der Reinigung bildete das Methyläthylhydrochinon eine farblose, fettglänzende krystallinische Masse von angenehmem, anhaftenden, in verdünntem Zustande an Fenchelöl erinnernden Geruch und brennendem Geschmacke. Den Schmelzpunkt der Substanz habe ich zu 39° C. (uncorrigirt) ermittelt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, weniger leicht in kaltem absolutem Alkohol sowie Eisessig; leichter löst er sich in den letzteren Lösungsmitteln beim Erwärmen. Wasserzusatz scheidet die Substanz aus der alkoholischen sowie aus der Eisessiglösung vollständig ab.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:
0.224 Grm. Substanz gaben 0.5845 Grm. Kohlensäure und
0.1385 Grm. Wasser.

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_3$ $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$
Kohlenstoff . . .	71·16 ⁰ / ₀	71·05 ⁰ / ₀
Wasserstoff . . .	7·53 ⁰ / ₀	7·89 ⁰ / ₀

Methylpropylhydrochinon.

Beim Abdestilliren des in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit viel Wasser versetzten Röhreninhaltes gingen mit den Wasserdämpfen gelbe, ölige Tröpfchen über, die im Kühlrohre nicht erstarrten. Das Destillat war eine trübe Emulsion mit einigen grösseren darin suspendirten öligen Tropfen. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Abdestilliren und Abdunsten desselben restirte eine gelbliche Flüssigkeit von ölicher Consistenz, die erst nach längerem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Um den Körper rein zu erhalten, wurde derselbe wiederholt mit Wasserdämpfen übergetrieben, dann aus Äther krystallisiren gelassen und schliesslich die letzten Reste von Äther und Wasser durch Abpressen zwischen Filtrirpapier entfernt. Das so erhaltene Methylpropylhydrochinon bildet farblose Krystallblätter von angenehmem Geruche, den man geradezu als Fenchelölgeruch bezeichnen kann; der Geschmack ist brennend. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde zu 26° C. (uncorrigirt) ermittelt. Dieselbe löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig; aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln fällt Wasser die Substanz vollständig aus.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0·211 Grm. Substanz gaben 0·558 Grm. Kohlensäure und
0·1647 Grm. Wasser.

	<u>Gefunden</u>	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_3$ $\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$
Kohlenstoff . . .	72·09 ⁰ / ₀	72·29 ⁰ / ₀
Wasserstoff . . .	8·67 ⁰ / ₀	8·43 ⁰ / ₀

Methylisobutylhydrochinon.

Der Äther, welcher mit den Wasserdämpfen übergang, bildete gelbe ölige Tropfen, die in dem übrigen milchig getrübbten Destillate zu Boden sanken. Nach dem Ausschütteln mit Äther, Abdestilliren und Abdunsten des Lösungsmittels blieb eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, die selbst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum nicht erstarrte. Der Körper wurde zunächst in der früher angegebenen Weise durch wiederholtes Übertreiben mit Wasserdämpfen gereinigt, musste aber schliesslich, da er die letzten Reste von Äther und Wasser hartnäckig zurückhielt, in einem Retörtchen der fractionirten Destillation unterworfen werden. Es ging zuerst ein Gemische von Wasser und der Substanz über, zwischen 227° und 230° C. destillirte die Hauptmenge der Substanz, und als die Temperatur über 230° gestiegen, trat theilweise Zersetzung des noch zu destillirenden Restes der Flüssigkeit ein. Nach dieser Reinigung bildet das Methylisobutylhydrochinon eine farblose Flüssigkeit von anhaftendem, aromatischen Geruche und brennendem Geschmacke. Die Verbindung ist schwerer als Wasser, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig. Durch Wasser wird die Substanz aus der alkoholischen und aus der Eisessiglösung abgeschieden.

Die Daten der Analyse sind folgende:

0·1565 Grm. Substanz gaben 0·4185 Grm. Kohlensäure und 0·1314 Grm. Wasser.

<u>Gefunden</u>	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_3$ $\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$
Kohlenstoff . . . 72·90%	73·33%
Wasserstoff . . . 9·32%	8·88%

Mit dem Studium der Derivate dieser Körper sowie mit der Darstellung anderer gemischter Äther des Hydrochinons bin ich jetzt beschäftigt.

Brünn im Mai 1884.