

## Über einige Derivate des Methyläthylhydrochinon.

Von Franz Fiala.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. December 1885.)

In Fortsetzung meiner Untersuchung über die gemischten Alkyläther des Hydrochinons habe ich verschiedene Derivate derselben dargestellt und untersucht. Über einige derselben will ich in dem folgenden berichten.

### I. Tetrachlormethyläthylhydrochinon.

Der Körper bildet sich, wenn man in eine nicht allzu concentrirte Lösung von Methyläthylhydrochinon in Eisessig unter guter Kühlung Chlorgas bis zur vollständigen Sättigung einleitet. Die Flüssigkeit färbt sich Anfangs gelb, dann rubinroth, um sich schliesslich unter Bildung der gelben Krystallschüppchen des Chloranils wieder zu entfärben. Dies ist der Zeitpunkt, wo man das Einleiten des Chlorgases unterbricht. Die Flüssigkeit wird hierauf längere Zeit im Vacuum über gebranntem Kalke stehen gelassen, worauf sie zu einem Breie von verfilzten, gelblich-weissen Krystallnadeln erstarrt.

Die Krystalle wurden sodann auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgenutscht, vorerst mit 70 %, dann längere Zeit mit Essigsäure von geringerer Concentration gewaschen, abgepresst und behufs Trennung vom Chloranil wiederholt aus 90% Essigsäure und endlich mehreremale aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz bildet farblose seidenglänzende Nadeln, die beim Reiben stark elektrisch werden. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 101° C. (uncorr.). Über den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt er in langen, haarförmigen Krystallen.

Das Tetrachlormethyläthylhydrochinon löst sich leicht in Benzol, Petroleumäther und Äther, in Alkohol und Eisessig ist es

schwerer löslich. Aus der alkoholischen und aus der Eisessiglösung wird es durch Wasser in Krystallflocken gefällt.

Die Analyse des Körpers, welche nach der Methode von Piria-Schiff ausgeführt wurde, hat folgendes ergeben:

I. 0·301 Grm. Substanz gaben 0·5924 Grm. Chlorsilber.

II. 0·268 Grm. Substanz gaben 0·5375 Grm. Chlorsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$
I. . . . . 48·18% Chlor	48·27% Chlor.
II. . . . . 49·09% Chlor	

## II. Dibrommethyläthylhydrochinon.

Der Körper wurde durch Einwirkung von Brom auf Methyläthylhydrochinon, beide in Eisessiglösung, erhalten. Die ersten Tropfen von Bromlösung verschwinden in der erwärmten Lösung des Äthers sehr rasch; bei weiterem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom rothbraun. Man überlässt in diesem Stadium die Flüssigkeit so lange sich selbst, bis eine mit Wasser versetzte Probe zu einem Gewirre von theils dunkelvioletten, theils farblosen Krystallschüppchen erstarrt, worauf man zur Hauptmenge wenig Wasser zusetzt und das Ganze längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen lässt. Hierauf trennt man die Krystalle durch Abnutschen auf einem Leinwandfilterchen von der Mutterlauge, presst sie ab und befreit die farblose Krystallisation von der violett gefärbten Beimengung durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Eisessig und Alkohol.

Doch gelingt es hiedurch kaum, ein völlig reines Präparat zu erhalten, indem auch anscheinend ganz ungefärbte Krystallisationen beim Auflösen in den genannten Lösungsmitteln schwach violett gefärbte Lösungen geben. Die besten Resultate erhält man, wenn man schliesslich wiederholt aus 50% Weingeist umkrystallisirt; der violette Farbstoff bleibt hiebei in der Mutterlauge.

Das Dibrommethyläthylhydrochinon bildet farblose, fettglänzende Krystallschuppen, welche sich leicht in Äther, Eisessig, Benzol u. Petroleumäther, schwer in Alkohol lösen.

In Wasser ist der Körper unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 88° C. (uncorr.).

Das Analysenergebniss ist folgendes:

- I. 0·4256 Grm. Substanz lieferten 0·5112 Grm. Bromsilber.
- II. 0·401 Grm. Substanz lieferten 0·485 Grm. Bromsilber.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$
I. . . . . 51·12 %	51·61 % Brom.
II. . . . . 51·50 %	

### III. Dinitromethyläthylhydrochinon.

Das Dinitromethyläthylhydrochinon wird erhalten, wenn man den Äther in Eisessig löst, unter Kühlung das gleiche Volumen Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration einträgt und das Gemisch einige Zeit in der Kühlflüssigkeit sehen lässt.

Das Gemische färbt sich goldgelb und scheidet auf Wasserzusatz schwefelgelbe Krystallflocken aus. Man filtrirt, wäscht zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser aus. Die Substanz repräsentirt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt schwefelgelbe Krystallnadeln, die sehr elektrisch sind.

Längere Zeit der Luft ausgesetzt, färbt sich dieselbe und ebenso ihre alkoholische wie wässrige Lösung roth. Der Körper ist sublimirbar, schmilzt bei 144° C. (uncorr.), beginnt aber schon bei 135° zu erreichen.

Er löst sich etwas in siedendem Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol, schwieriger in Äther, Benzol und Petroleumäther; die Lösungen des Körpers sind gelb gefärbt.

Die Analyse hat folgendes Resultat geliefert:

- I. 0·2207 Grm. Substanz gaben bei 14° C. und 742 Mm. Barometerstand 22·7 Cc. = 0·026 Grm. Stickstoff.
- II. 0·301 Grm. Substanz gaben bei 14° C. und 739 Mm. Barometerstand 29·3 Cc. = 0·0348 Grm. Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \end{cases}$
I. . . . . 11·77 %	11·57 % Stickstoff.
II. . . . . 11·45 %	

