Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a. S.

Halogenderivate des Dimethylhydroresorcins;

von D. Vorländer und M. Kohlmann.

(Eingelaufen am 24. April 1902.)

Durch Einwirkung von Brom auf Hydroresorcin hat Mer-
ling¹⁾ ein Monobromhydroresorcin dargestellt,

welches gleich dem Hydroresorcin eine einbasische Säure ist und sich durch Reduction mit Natriumamalgam in Hydroresorcin zurückverwandeln lässt. Als wir vor nahezu drei Jahren Untersuchungen über Halogenderivate der Hydroresorcine und über deren Oxydation mit unterbromigsaurem Alkali²⁾ ausführten, erschienen Abhandlungen von Crossley³⁾ und von Komppa⁴⁾ über denselben Gegenstand. Crossley, welcher die Arbeiten über Hydroresorcine⁵⁾ seitdem mit unserem Einverständnisse fortsetzt, gewinnt aus Dimethylhydroresorcin und Brom ein *Monobromdimethylhydroresorcin*,

¹⁾ Diese Annalen **278**, 42.

²⁾ Vorländer und Kohlmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1878.

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, I, 251 und 779; Vorländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 245.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1423.

⁵⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 620; 1900, I, 1069; 1901, I, 567; 1901, II, 415; 1902, I, 195.

das ein Mol. Krystallwasser enthält. Komppa stellt ein Monobromderivat mittelst unterbromigsaurem Alkali dar (erwähnt jedoch nicht den Krystallwassergehalt der Verbindung) und führt das Dimethylhydroresorcin durch Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali in $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure⁶⁾ über,

auch aus Monobromdimethylhydroresorcin entsteht durch unterbromigsaures Alkali Dimethylglutarsäure.

Da die Angaben von Komppa und Crossley nicht übereinstimmten und der Ergänzung bedurften, so erschien uns das weitere Studium der Halogenderivate nothwendig, besonders auch mit Rücksicht auf einen Vergleich der Hydroresorcine mit Phenolen. Nach unseren Untersuchungen entstehen bei der Einwirkung von Halogenen auf Hydroresorcine Monohalogen- und Dihalogensubstitutionsproducte.

Monohalogendimethylhydroresorcine.

Wenn man bei Zimmertemperatur eine Lösung von einem Mol. Brom in Chloroform zu einer Lösung von Dimethylhydroresorcin langsam tropfen lässt, so dass Dimethylhydroresorcin im Ueberschusse vorhanden ist, so addirt sich das Brom zunächst. Der entstehende Körper, wahrscheinlich

bleibt im Chloroform gelöst. Dann spaltet sich Bromwasserstoff ab, besonders nach dem Abdunsten des Chloroforms, und es bildet sich das in Chloroform weniger lösliche Monobromdimethylhydroresorcin:

⁶⁾ Vergl. Vorländer und Kohlmann, loc. cit.

Ein Monobromdimethylhydroresorcin erhielten wir nach den Angaben Komppa's auch durch Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali auf Dimethylhydroresorcin:

Beide Verbindungen sind, wie wir nachweisen konnten, identisch und enthalten ein Mol. Krystallwasser, welches Komppa bei seinem Bromid übersehen hat. Auch das Monochlordimethylhydroresorcin, welches wir mit unterchlorigsaurem Alkali darstellten, krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser.

Jod verbindet sich nicht leicht mit freiem Dimethylhydroresorcin, doch erfolgt eine Reaction mit dem neutralen Natriumsalz desselben unter Bildung von Monojoddimethylhydroresorcin:

Es gelingt demnach nicht, zwei Mol. Hydroresorcin aneinander zu ketten⁷⁾ nach Art des Aethantetracarbonsäureesters aus Natriummalonester oder wie Diacetbernsteinsäureester aus Natriumacetessigester und Jod.

Die Monohalogenderivate sind einbasische Säuren; sie geben mit Alkalien neutral reagirende Salze und sind durch Alkohol in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure esterificirbar,

⁷⁾ Vergl. auch Jodphenylhydroresorcin, Manitz, Dissert., Heidelberg 1896, Seite 26, und Jodmalonsäurebismethylanilid, Vorländer und Herrmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1827.

doch schwieriger als das Dimethylhydroresorcin. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett oder braun gefärbt. Beim Erhitzen mit Anilin wird nicht das Brom durch den Anilinrest ersetzt, sondern unter Austritt von einem Mol. Wasser entsteht ein Anilid:

Sogar beim Kochen mit Alkalilauge oder mit Natriumalkoholatlösung werden nur sehr geringe Mengen von Chlor oder Brom aus den Monohalogenderivaten herausgenommen. Die Verbindungen gleichen in dieser Hinsicht dem *Chlor- oder Bromdiketohydrinden*⁸⁾,

Dihalogendimethylhydroresorcine.

Durch einen Ueberschuss von Chlor oder Brom wird das Dimethylhydroresorcin in Dihalogensubstitutionsproducte verwandelt. Das Dichlorderivat entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Dimethylhydroresorcins, das Dibromderivat beim Eintropfen der Chloroformlösung in überschüssige Bromlösung. Durch Bromirung mit unterbromigsaurem Alkali erhielt Crossley ein Dibromid aus Trimethylhydroresorcin⁹⁾.

Von den Monohalogensubstitutionsproducten sind die Dihalogendimethylhydroresorcine durchaus verschieden: dort in Soda leicht lösliche, geruchlose Säuren, hier in kalten Alkalien

⁸⁾ Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1271; **21**, 293; Roser und Haselhoff, diese Annalen **247**, 148.

⁹⁾ Chem. Centralbl. 1900, I, 1069; 1901, I, 568.

unlösliche, stechend riechende, mit Wasserdampf flüchtige Substanzen; dort das gegen kochende Alkalilauge beständige Monochlor- oder Monobromdimethylhydroresorcin, hier die von warmer Sodalösung oder Alkalilauge zerstörbaren Dihalogendimethylhydroresorcine; dort das gegen Oxydationsmittel empfindliche Monobromid, hier Substanzen, welche selbst oxydirend wirken, indem sie aus Jodkaliumlösung Jod frei machen und mit Alkalien eine Lösung von unterbromigsaurem Alkali bilden. Dieser von den Monohalogenderivaten verschiedene Charakter der Dihalogensubstitutionsproducte kommt in den Formeln, z. B.

Monochlordimethyl-
hydroresorcin

Dichlordimethyl-
hydroresorcin,

nicht zum Ausdrucke; die oxydirenden Eigenschaften sind der Formel des Dichlordimethylhydroresorcins nicht abzusehen, denn Verbindungen mit der Gruppe

z. B. Dichlor-, Dibrommalonester, haben keine oxydirenden Eigenschaften. Das Gesamtverhalten der Dihalogendimethylhydroresorcine stimmt vielmehr überein mit den Formeln:

Die Dihalogensubstitutionsproducte müssen als *Ester der unterchlorigen bezw. unterbromigen Säure* aufgefasst werden. Daher sind sie flüchtig mit Wasserdampf, stechend riechend, mit Alkalien leicht zersetzbar unter Bildung von unterbromigsaurem Alkali. Von den beiden Halogenatomen muss, wie die Formel zeigt, das eine leicht austauschbar sein, das andere dagegen fest haften. In Uebereinstimmung hiermit findet man, dass die Dihalogendimethylhydroresorcine beim Erwärmen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in die Monohalogenhydroresorcine übergehen, welche von Zinnchlorür nicht weiter verändert werden. Durch

Wasserstoff entwickelnde Reduktionsmittel, Natriumamalgam oder Zinkstaub und Essigsäure, verwandeln sich Mono- wie Dihalogenderivate in Dimethylhydroresorcin, ein Beweis, dass der Kohlenstoffring in den Halogenderivaten noch ungespalten vorhanden ist.

Ester der unterchlorigen und unterbromigen Säure sind wahrscheinlich in grosser Zahl bekannt¹⁰⁾, werden aber in der Literatur meist als Ketochloride oder Ketobromide beschrieben. Die ursprüngliche Auffassung des *Tribromphenolbroms* und anderer *Bromderivate der Phenole als Unterbromigsäureester*¹¹⁾ ist im Laufe der Jahre zu Gunsten der Bromchinonformeln abgeändert worden.

Wenn auch die Chinonformeln in diesem Falle sich wohl begründen lassen¹²⁾, so muss doch anerkannt werden, dass in anderen Fällen die Auffassung als Unterbromigsäureester oder Bromoxylderivate mehr als bisher Beachtung verdient. Bei den Hydroresorcinen ist eine Chinonformel vollkommen ausgeschlossen, ebenso bei den *Dihalogenderivaten des Diketohydrindens*¹³⁾, z. B.

und auch für *Dibrombarbitursäure*¹⁴⁾ ist die Formel eines Unterbromigsäureesters,

der Ketobromidformel

¹⁰⁾ Vergl. Sandmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1767; **19**, 857.

¹¹⁾ Benedikt, diese Annalen **199**, 127; Wiener Monatsh. **1**, 361; ebenda **4**, 607; Langer, diese Annalen **215**, 122.

¹²⁾ Thiele und Eichwede, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 673; Zincke, diese Annalen **320**, 146 Anm.

¹³⁾ Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3216; **21**, 498 und 2390.

¹⁴⁾ Baeyer, diese Annalen **127**, 229.

vorzuziehen. Bei diesen Halogenverbindungen bestehen offenbar dieselben Verhältnisse wie bei tautomeren Wasserstoffverbindungen; bei den einen überwiegt die Bromoxyl-, bei den anderen die Ketobromid-Form:

Malonester	Hydroresorcin	Barbitursäure
$\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{OH}$	$\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdot \text{OH}$
$\text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}$	$\text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{C} \cdot \text{OBr}$	$\text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{C} \cdot \text{OBr}$
Ketobromid-	Bromoxyl-Form.	

Das Hydroresorcin gleicht mehr der Barbitursäure als dem Malonester¹⁵⁾. Das Diketohydrinden (oder überwiegend Ketoxinden) würde einen Platz zwischen Malonester und Hydroresorcin einnehmen.

Spaltung der Hydroresorcine mit unterchlorigsauren und unterbromigsaurigen Salzen.

Bei der Einwirkung eines Ueberschusses unterhalogenig-saurer Salze auf die Hydroresorcine wird das zwischen den Carbonylen stehende Kohlenstoffatom aus dem Ringe herausgelöst unter Abspaltung von Chloroform oder Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff. Aus dem übrigen Theile des Ringes bildet sich Glutarsäure,

aus Hydroresorcin	Glutarsäure,
„ Methylhydroresorcin ¹⁶⁾	β -Methylglutarsäure,
„ Dimethylhydroresorcin	$\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure,
„ Trimethylhydroresorcin ¹⁷⁾	Trimethylglutarsäure ¹⁷⁾ ,
„ Phenylhydroresorcin	β -Phenylglutarsäure,
„ Furylhydroresorcin	β -Furylglutarsäure ¹⁸⁾

u. s. w., z. B.

¹⁵⁾ Auf den Unterschied zwischen Dibrommalonester und Dibrombarbitursäure hat kürzlich auch M. Conrad hingewiesen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 522.

¹⁶⁾ Diese Annalen **308**, 192.

¹⁷⁾ Crossley, loc. cit.

¹⁸⁾ β -Furylglutarsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung gleicher Theile Benzol und Essigester bei 134°.

Als Zwischenproducte entstehen Chlor- oder Bromhydroresorcine, welche bei weiterer Einwirkung der unterhalogenigsauren Salze zerfallen und somit die Bildung von Tetrahalogenkohlenstoff verursachen; z. B.

Die Oxydation der Hydroresorcine mit Permanganat geht über die Glutarsäuren hinaus zu Bernsteinsäuren¹⁹⁾, die Reaction mit unterhalogenigsaurem Alkali dagegen bleibt bei den Glutarsäuren stehen, selbst in Gegenwart eines Ueberschusses an Oxydationsmittel. Am besten eignet sich *Chlorkalk* zur Ueberführung der Hydroresorcine in Glutarsäuren; er ist dem von uns und Komppa früher empfohlenen unterbromigsauren Alkali vorzuziehen.

Experimenteller Theil.

Monohalogenderivate.

Monochlordimethylhydroresorcin,

Bei der Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf Dimethylhydroresorcin entstehen je nach der Menge des unterchlorigsauren Salzes Chlordimethylhydroresorcin und Dimethyl-

¹⁹⁾ Merling, diese Annalen **278**, 32; Vorländer und Gärtner, ebenda **304**, 15. Oxydation von Dimethylhydroresorcin mit Salpetersäure oder Chromsäure, Crossley, Chem. Centralbl. 1899, II, 621.

glutarsäure. Um das Monochlordimethylhydroresorcin darzustellen, lässt man eine wässrige Lösung von unterchlorigsaurem Alkali zu einer alkalischen Lösung von Dimethylhydroresorcin bei Zimmertemperatur langsam zutropfen. Auf ein Mol. Dimethylhydroresorcin ist ein Mol. unterchlorigsaures Alkali anzuwenden. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich Chloroform, zum Theil als Oel, ab. Man entfernt dasselbe durch Luftdurchsaugen oder durch Ausschütteln mit Aether und fällt mit Salzsäure das gebildete Monochlordimethylhydroresorcin aus. Erhalten 3,5—4,5 g aus 5 g Dimethylhydroresorcin.

Aus der salzsauren Lösung wurde 1,2 g Dimethylglutarsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Wendet man mehr als ein Mol. unterchlorige Säure an, so wird die Ausbeute an Monochlordimethylhydroresorcin geringer und die an Dimethylglutarsäure grösser. Bei Anwendung von drei bis vier Mol. unterchloriger Säure erhält man nur Dimethylglutarsäure.

Zur Reindarstellung des Monochlordimethylhydroresorcins wird es in möglichst wenig Weingeist gelöst und nach Zusatz von heissem Wasser zum Auskrystallisiren gebracht, indem man den Alkohol grösstentheils durch Aufkochen wieder entfernt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisiren zugespitzte, schmale Blättchen aus, welche im Exsiccator neben concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von einem Mol. Krystallwasser ihren Glanz verlieren.

I. 2,5672 g verloren nach viertägigem Stehen im Exsiccator 0,2374 H₂O.

II. 3,0064 g verloren im Exsiccator und bei 50—60° 0,2880 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
C ₈ H ₁₁ O ₃ Cl + H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	9,35	9,25	9,58

Die getrocknete Substanz wurde analysirt.

I. 0,1288 g gaben 0,2592 CO₂ und 0,0776 H₂O.

0,1706 g „ 0,1415 AgCl.

II. 0,1492 g „ 0,2986 CO₂ und 0,0926 H₂O.

0,1682 g „ 0,1398 AgCl.

III. 0,2016 g „ 0,4065 CO₂ und 0,1202 H₂O.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_2Cl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55,01	54,89	54,62	55,01
H	6,30	6,69	6,90	6,62
Cl	20,35	20,52	20,55	—

Das Monochlordimethylhydroresorcin verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure.

I. 0,1061 g der entwässerten Substanz gebrauchten 16,42 ccm Natronlauge vom Factor 0,0370.

II. 0,1018 g der entwässerten Substanz gebrauchten 16,00 ccm Natronlauge vom Factor 0,0370.

Aequivalentgewicht.

	Berechnet für $C_8H_{11}O_2Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	174,5	175	172

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 161° unter Gelbfärbung, ohne sich wie Dimethylhydroresorcin vor dem Schmelzen roth zu färben. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in Benzol, Aceton und Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlichviolett gefärbt. Kocht man eine Probe mit chlorfreier Alkalilauge, so erfolgt auf Zusatz von Silbernitrat zur salpetersauren filtrirten Lösung nur eine ganz schwache Trübung.

Monobromdimethylhydroresorcin,

Brom und Dimethylhydroresorcin. Man lässt 2,28 ccm Brom zu einer Lösung von 6 g Dimethylhydroresorcin in 70 ccm Chloroform langsam zutropfen, so dass sich die Lösung nicht erwärmt. Nachdem etwa die Hälfte des Broms zugesetzt ist, beginnt die Entwicklung von Bromwasserstoff und die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages von Monobromdimethylhydroresorcin. Nach dreistündigem Stehen der Mischung wird das Bromdimethylhydroresorcin abgesaugt und mit wenig Chloroform bis zum Verschwinden der Farbe des Broms aus-

gewaschen. Das Präparat ist wasserfrei; erhalten 45 g aus 30 g Dimethylhydroresorcin.

0,1573 g gaben 0,1352 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br$	
Br	36,54	36,57

Unterbromigsaures Alkali und Dimethylhydroresorcin. Zur Darstellung von Monobromdimethylhydroresorcin mit unterbromigsaurem Alkali ist es vortheilhaft, die alkalische Bromlösung in der Kälte bei einer Temperatur von etwa 0^0 mit der alkalischen Dimethylhydroresorcinlösung zusammen zu bringen. Auf ein Mol. Dimethylhydroresorcin wendet man ein bis zwei Mol. unterbromigsaures Salz an. Die Trennung des Bromoforms, Monobromdimethylhydroresorcins und der Dimethylglutarsäure geschieht wie bei dem analogen Versuche mit unterchlorigsaurem Salz. Erhalten aus 5 g Dimethylhydroresorcin: 3,0 g Monobromdimethylhydroresorcin, 1,7 g Dimethylglutarsäure und 0,8 ccm Bromoform. Ein anderer Versuch ergab 19 g Monobromdimethylhydroresorcin und 3,5 g Dimethylglutarsäure aus 16 g Dimethylhydroresorcin.

Das durch directe Einwirkung von Brom auf Dimethylhydroresorcin erhaltene Product ist vollständig identisch mit dem Monobromdimethylhydroresorcin, welches durch Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali auf eine alkalische Lösung von Dimethylhydroresorcin gewonnen wird.

Nach dem Umkrystallisiren der oben gewonnenen Producte aus einer Mischung von zehn Theilen Wasser und einem Theil Alkohol erhält man lange, schmale Blättchen, welche im Exsiccator neben concentrirter Schwefelsäure unter Abgabe von einem Mol. Krystallwasser ihren Glanz verlieren.

1,4516 g²¹⁾ verloren innerhalb drei Tagen im Exsiccator 0,1150 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br + H_2O$	
H ₂ O	7,60	7,92

Die wasserfreie Substanz wurde analysirt.

²¹⁾ Aus unterbromigsaurem Alkali und Dimethylhydroresorcin.

- I. 0,1626 g²⁰⁾ gaben 0,2631 CO₂ und 0,0797 H₂O.
 0,2080 g²⁰⁾ „ 0,1766 AgBr.
 II. 0,2117 g²¹⁾ „ 0,3432 CO₂ und 0,1016 H₂O.
 0,1991 g²¹⁾ „ 0,1701 AgBr.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₂ Br	Gefunden	
		I.	II.
C	43,84	44,14	44,22
H	5,02	5,45	5,33
Br	36,54	36,13	36,34

Das Monobromdimethylhydroresorcin verhält sich beim Titrieren wie eine einbasische Säure.

- I. 0,1086 g²⁰⁾ gebrauchten 5,00 ccm Barytwasser vom Factor 0,1009.
 II. 0,3060 g²¹⁾ „ 13,76 ccm desselben Barytwassers.

Aequivalentgewicht.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₂ Br	Gefunden	
		I.	II.
Br	219	215	220

Die wasserfreie Substanz schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei etwa 175° unter Bräunfärbung und Zersetzung; die krystallwasserhaltige Substanz verhält sich ebenso, da sie während des Erhitzens das Wasser verliert. Die Angabe von Crossley, dass das wasserfreie Monobromid bei 143—144° schmilzt, beruht wohl auf einem Irrthum. Das Bromid ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aceton, weniger löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violettbraun, beim Verdünnen mit Wasser violett gefärbt. Wird die Lösung der Substanz in Alkalilauge oder Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, so scheidet sich das Monobromdimethylhydroresorcin in krystallwasserhaltigen, glänzenden Blättchen aus.

- 2,1837 g²²⁾ verloren im Exsiccator und bei 50—60° 0,1746 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₁ O ₂ Br + H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	7,60	7,99

²⁰⁾ Aus Brom und Dimethylhydroresorcin.

²¹⁾ Aus unterbromigsaurem Alkali und Dimethylhydroresorcin.

²²⁾ Aus Brom und Dimethylhydroresorcin.

Eine Lösung von 2,0 g Monobromdimethylhydroresorcin in 5,8 ccm 20 procentiger *Kalilauge* wurde $6\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren der Lösung fiel beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure unverändertes Monobromdimethylhydroresorcin aus, welches nach dem Trocknen neben concentrirter Schwefelsäure 1,7 g wog. Schmelzp. 172° .

0,1779 g gaben 0,1524 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br$	
Br	36,54	36,43

Aequivalentgewicht.

0,1235 g gebrauchten 13,95 ccm Natronlauge vom Factor 0,0404.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br$	
	219	219

Kocht man Monobromdimethylhydroresorcin mit Kalilauge und setzt zur salpetersauren, filtrirten Lösung Silbernitrat, so tritt nur eine schwache, milchige Trübung von Bromsilber ein.

3,0 g Monobromdimethylhydroresorcin wurden mit *Natriumäthylatlösung* (1 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol) sieben bis acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Uebersättigen der vom Alkohol befreiten Lösung mit verdünnter Salzsäure fiel unverändertes Monobromdimethylhydroresorcin in Blättchen aus. Erhalten 2,8 g nach dem Trocknen neben Schwefelsäure. Schmelzp. 172° .

0,2169 g gaben 0,1868 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br$	
Br	36,54	36,65

Aequivalentgewicht.

0,1840 g gebrauchten 21,0 ccm Natronlauge vom Factor 0,0404.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}O_2Br$	
	219	217

Auf Zusatz einer verdünnten Lösung von *unterbromigsaurem Alkali* zu einer Lösung von Monobromdimethylhydroresorcin in

Kalilauge entsteht ein weisser Niederschlag von *Tetrabromkohlenstoff*; Schmelzp. 90—92°. Das Filtrat enthält $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure; erhalten 1,0 g aus 2,6 g Monobromdimethylhydroresorcin.

Anilid des Monobromdimethylhydroresorcins,

Eine Mischung von 5,0 g Monobromdimethylhydroresorcin und 4,5 g Anilin wurde vier bis fünf Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt die geschmolzene Masse krystallinisch. Zur Entfernung des überschüssigen Anilins verreibt man dieselbe mit verdünnter Salzsäure, filtrirt ab und wäscht mit angesäuertem Wasser aus. Sodann wird der Rückstand zur Entfernung des unveränderten Monobromdimethylhydroresorcins mit Sodalösung verrieben, wieder abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Das Anilid wog lufttrocken 3,5 g. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist und etwas Eisessig schmolz das in glänzenden Blättchen krystallisirende Anilid bei 159—160°. Es ist in Sodalösung und Alkalilauge unlöslich.

0,0991 g gaben 0,0644 AgBr.

0,2069 g „ 9,7 ccm Stickgas bei 18,2° und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{OBrN}$	
Br	27,21	27,65
N	4,76	5,37

Methylester des Monobromdimethylhydroresorcins,

Eine Lösung von 4,0 g Monobromdimethylhydroresorcin in 20 ccm Methylalkohol wurde mit 1,6 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt und vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Aufgiessen des erkalteten Ge-

misches auf Eis und Krystallsoda schied sich der Methylester krystallinisch aus. Er wurde nach dem Abdunsten des Alkohols abfiltrirt und aus Methylalkohol umkrystallisirt; Schmelzpunkt 104° ; die Ausbeuten sind sehr gering; 2,6 g unverändertes Monobromid wurden zurückgewonnen.

*Einwirkung von Brom auf den Methylester des
Dimethylhydroresorcins.*

Esterificirung des Dimethylhydroresorcins. Eine Mischung von 20 g Dimethylhydroresorcin, 80 ccm Methylalkohol und 8 ccm reiner, concentrirter Schwefelsäure wurde sieben bis acht Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Methylester schied sich aus der erkalteten, mit Eis und Krystallsoda vermengten Flüssigkeit nach dem Abdunsten des Alkohols als braunes Oel ab. Bei der Vacuumdestillation des mit Aether aufgenommenen und getrockneten Esters (14,2 g) destillirte die Hauptmenge bei $132\text{--}134^{\circ}$ unter 15 mm Druck als klares, farbloses Oel, welches in einer Kältemischung krystallinisch erstarrte.

0,1370 g gaben 0,3502 CO_2 und 0,1085 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden
C	70,13	69,71
H	9,09	8,81

Durch Kochen mit Sodalösung wird der Ester leicht verseift; selbst beim Aufbewahren zerfällt er allmählich unter Abscheidung von Dimethylhydroresorcin.

Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 1,5 g Dimethylhydroresorcinester in 5 ccm Chloroform wurde eine Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise zugegeben. Die Bromfärbung verschwand anfangs sofort und dann langsamer, bis sie nach Zusatz von 0,5 ccm Brom bestehen blieb. Dies entspricht ungefähr einem Mol. Brom. Während der Bromirung bildeten sich farblose Krystalle von *Monobromdimethylhydroresorcin*, 0,4 g; Aeqgew. gefunden 221, berechnet 219. Beim Abdunsten des Chloroforms im evacuirten Exsiccator entwickelte sich fortge-

setzt Bromwasserstoff. Der Rückstand bestand aus einem harzigen Körper, welcher nicht rein erhalten wurde.

Monojoddimethylhydroresorcin,

Lässt man eine Lösung von Jod in Chloroform zu einer Lösung von Dimethylhydroresorcin in Chloroform zutropfen, so tritt keine Entfärbung ein, auch nicht beim Erwärmen auf dem Wasserbade.

Dagegen reagirt Jod mit dem Natriumsalz des Dimethylhydroresorcins. Man giebt 8,0 g Dimethylhydroresorcin (ein Mol.) zu einer concentrirten Lösung von 1,32 g Natrium (ein At.) in absolutem Alkohol. Hierzu lässt man eine ätherische Jodlösung, welche 14,52 g Jod (zwei At.) enthält, so lange zutropfen, bis die Jodfärbung nicht mehr verschwindet. Dann werden 0,7 g Natrium, die Hälfte der obigen Menge, in wenig absolutem Alkohol gelöst, zur Mischung hinzugefügt, und darauf lässt man wieder von der ätherischen Jodlösung zutropfen, bis die Jodfärbung bestehen bleibt. Dies Verfahren wird wiederholt, bis die Jodlösung nahezu aufgebraucht ist. Auf Zusatz des sechsfachen Volumens Aether krystallisirt neben Jodnatrium das Natriumsalz des Monojoddimethylhydroresorcins in langen, flachen Nadeln aus. Die Ausscheidung nimmt nach mehrstündigem Stehen der Lösung zu. Aus der wässrigen, mit einigen Tropfen Sodalösung versetzten und dann filtrirten Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure und wenig schwefliger Säure das Monojoddimethylhydroresorcin als gelbliches Krystallpulver aus. Erhalten 9,0 g. Das Monojoddimethylhydroresorcin krystallisirt aus gleichen Theilen Wasser und Weingeist in kleinen, feinen Nadeln, welche wahrscheinlich kein Krystallwasser enthalten.

0,8133 g verloren im Vacuumexsiccator kaum an Gewicht; bei 60° bis 65° betrug die Gewichtsabnahme 0,0562 g, welche indessen

auf Zersetzung oder Verflüchtigung der Substanz zurückgeführt werden muss.

0,1813 g gaben 0,1582 AgJ.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_8H_{11}O_2J$	$C_8H_{11}O_2J + H_2O$	
J	47,7	44,7	47,2

Aequivalentgewicht.

0,1254 g gebrauchten 13,15 ccm Natronlauge vom Factor 0,0370.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_{11}O_2J$	
266	258

Die Verbindung schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung. Bei etwa 135° beginnt Jodausscheidung und theilweise Zersetzung. Sie ist in viel heissem Wasser löslich, leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger löslich in Aether. Beim Erhitzen mit 60 procentiger Schwefelsäure scheidet sich Jod aus.

Eine Lösung von 0,47 g Joddimethylhydroresorcin in 12 ccm siebenprocentiger, halogenfreier *Natronlauge* wurde 3½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der nach dem Erkalten auf Zusatz von Salpetersäure ausfallende Niederschlag bestand grösstentheils aus unverändertem Joddimethylhydroresorcin. Er wog 0,40 g.

Im Filtrate der salpetersauren Lösung schied sich auf Zusatz von Silbernitrat Jodsilber aus, welches 0,0518 g wog, entsprechend 6,0 pC. Jod (Theorie 47,7 pC.). Das Joddimethylhydroresorcin wird demnach von kochender Natronlauge etwas leichter angegriffen als Chlor- und Bromdimethylhydroresorcin.

Aus einer Lösung von Dimethylhydroresorcin und Jod in Jodkalium und Kaliumcarbonat scheidet sich beim Erwärmen auf 50—60° Jodoform aus.

Dihalogenderivate.*Dichlordimethylhydroresorcin,*

Man leitet in eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin in 130 ccm Chloroform so lange trocknes Chlorgas ein, bis dasselbe nicht mehr absorbiert wird. Während des Einleitens entweicht Chlorwasserstoff. Nach dem Abdunsten der Chloroformlösung bleibt das Dichlordimethylhydroresorcin in Form von kleinen, weissen Krystallen zurück; 14 g. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist erhält man glänzende Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

- I. 0,1856 g gaben 0,3121 CO₂ und 0,0891 H₂O.
 0,1822 g „ 0,2499 AgCl.
 II. 0,1286 g „ 0,2153 CO₂ „ 0,0621 H₂O.
 0,1632 g „ 0,2231 AgCl.
 III. 0,1909 g „ 0,3185 CO₂ „ 0,0900 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂ Cl ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45,93	45,84	45,65	45,50
H	4,78	5,33	5,36	5,23
Cl	33,98	33,90	33,83	—

Die Verbindung schmilzt bei 112°, ist leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform. Sie ist in Wasser schwer löslich; beim Kochen verflüchtigt sie sich mit den Wasserdämpfen, welche einen stechenden, eigenartigen Geruch annehmen. Auch bei den Chlorbestimmungen durch Schmelzen der Substanz mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel verflüchtigt sich ein Theil (gefunden 28,1, 31,2, 30,5 pC. Chlor statt 33,9 pC.). Die alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid nicht gefärbt.

Das Dichlordimethylhydroresorcin ist in kalter *Alkalilauge* und *Sodalösung* unlöslich; beim Stehen färbt sich die Alkali-

laue gelblich und enthält dann unterchlorigsaures Alkali. Die Gelbfärbung erfolgt sofort beim Erwärmen mit Alkalilauge, wobei das Chlorid sich zersetzt. Chloroform wird nicht bemerkbar. Beim Schütteln des gepulverten Dichlorids mit *Jodkaliumlösung* bildet sich Jod.

Ueberführung des Dichlorids in Monochlordimethylhydroresorcin.

Eine alkoholische Lösung von Dichlordimethylhydroresorcin wirkt auf salzsaure Zinnchlorürlösung leicht oxydirend ein. Dabei entsteht Monochlordimethylhydroresorcin. Die Lösung von 1 g Dichlorid in 20 ccm Weingeist wird solange mit Zinnchlorürlösung versetzt und erwärmt, bis ein bleibender Ueberschuss von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid nachweisbar ist. Nach dem Abdampfen des Alkohols filtrirt man von wenig Harz ab und erhält beim Erkalten und Stehen der Lösung lange Spiesse von krystallwasserhaltigem Monochlordimethylhydroresorcin; 0,7 g. Schmelzp. 160—161°.

Dibromdimethylhydroresorcin,

Man giebt eine Lösung von 5,0 g Dimethylhydroresorcin in 75 ccm Chloroform tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 4,8—5,0 ccm Brom in 120 ccm Chloroform. Nach dem Abdunsten des Chloroforms und Bromwasserstoffs im Exsiccator verbleibt ein krystallinischer Rückstand von Dibromdimethylhydroresorcin, welcher mit Wasser verrieben, filtrirt und getrocknet wird; erhalten 10,7 g. Bei Anwendung grösserer Mengen von Dimethylhydroresorcin fällt während der Bromirung Monobromdimethylhydroresorcin aus; dasselbe wird am besten vor dem Abdunsten des Chloroforms abfiltrirt. Jedoch erhält man in solchen Fällen nach dem Abdunsten des Chloroforms zuweilen einen harzigen, wenig krystallinischen Rückstand, aus dem auch durch Umkrystallisiren kein oder nur sehr wenig

reines Dibromid gewonnen werden kann. Das krystallinische Rohproduct krystallisirt aus einem Gemisch von gleichen Theilen Weingeist und Wasser in kleinen, wenig gefärbten Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Schmelzp. 144° ; löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,2232 g gaben 0,2802 AgBr.

0,1977 g „ 0,2354 CO_2 und 0,0709 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$	
C	32,22	32,46
H	3,36	3,99
Br	53,68	53,42

In *kohlensauren* und *ätzenden Alkalien* ist das Dibromid in der Kälte unlöslich. Beim Schütteln mit kalter Kalilauge zerfliesst es allmählich unter Bildung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff. Die Lösung enthält unterbromigsaures Alkali. Rascher erfolgt die Zersetzung und Lösung beim Erwärmen mit Alkalien. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen mit zehnprocentiger halogenfreier Natronlauge unter Rückfluss liess sich etwa die Hälfte des im Dibromid enthaltenen Broms als Bromsilber ausfällen; gefunden 27 und 22 pC. Br.

Beim Schütteln mit *Jodkaliumlösung* bildet sich sofort Jod, während Dimethylhydroresorcin und das Monobromderivat auf Jodkalium nicht einwirken.

0,24 g Dibromdimethylhydroresorcin (ein Mol.), 1,3 g Jodkalium (zehn Mol.) und 10 ccm Wasser wurden im Rohre vier bis fünf Stunden auf $95\text{--}100^{\circ}$ erhitzt. Die Substanz verwandelte sich dabei in ein Harz. Die mit Salzsäure übersättigte jodhaltige Lösung wurde mit Thiosulfat titirt; gefunden 31,5 pC. Br. Bei Zerlegung mit Jodkalium und Sodalösung bildete sich in geringer Menge *Jodoform*.

Darstellung von $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure.

Ausserordentlich einfach gestaltet sich die Darstellung von Dimethylglutarsäure aus Dimethylhydroresorcin mittelst *Chlor-*

kalk. Man löst das Hydroresorcin in Sodalösung auf, erwärmt die alkalische Lösung auf circa 40° und giebt den mit wenig Wasser verriebenen Chlorkalk portionsweise hinzu, bis ein Ueberschuss desselben während ein- bis zweistündigen Erwärmens auf etwa 50° bestehen bleibt. Dann übersättigt man mit Salzsäure und entzieht der erkalteten und filtrirten Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether die entstandene Dimethylglutarsäure; erhalten 14—15 g aus 15 g Dimethylhydroresorcin; Schmelzp. $100-101^{\circ}$ nach dem Umkrystallisiren aus Benzol.

0,1594 g gaben 0,3065 CO_2 und 0,1068 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	
C	52,50	52,44
H	7,50	7,46