

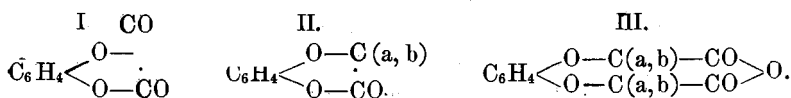
aufzugeben und etwa ebenso zu sagen: »Ignorabimus«. Das Licht wird uns, wenn überhaupt, nicht durch Umhertasten im Dunkeln werden, sondern von dem vertrauensvollen Streben, die Tatsachen zu entdecken, und von logischen Schlüssen, die man auf ihrer Grundlage aufbaut.

374. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Versuche zur Darstellung ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins.

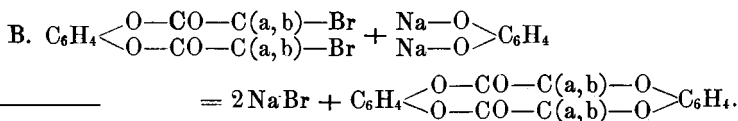
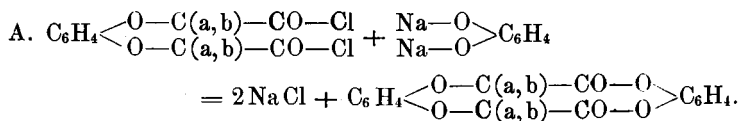
[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Über Verkettungen des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons hat der eine von uns schon früher berichtet. Während von allen drei Dioxybenzolen die entsprechenden Oxalsäureester¹⁾ (I) erhalten werden konnten, hätten sich Lactone²⁾ (II) nur beim Brenzcatechin isolieren lassen; auch der Typus der Anhydride (III) ist vorläufig nur in der Orthoreihe vertreten:



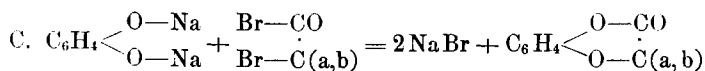
In letzteren liegt ein neungliedriger Ring vor. Wir suchten nun den Einfluß der Ortho-, Meta- und Parastellung der Hydroxyle einerseits und den der Reste a und b (H, CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇) andererseits auf die Bildung der Lactone (II) und der *Bis*-Ester (III) aufzuklären. Letztere konnten entweder aus den Säurechloriden (A) oder aus den Halogenfettsäureestern der Dioxybenzole (B) erhalten werden:



¹⁾ C. A. Bischoff u. A. v. Hedenström, diese Berichte **35**, 3452 [1902].

²⁾ C. A. Bischoff, *ibid.* **33**, 1668 ff. [1900].

Ferner war für die Bildung der Lactone (II), die seither als Nebenprodukte erhalten worden waren, noch der folgende Weg vorgezeichnet:



Für diese drei Schemata erbringt diese sowie die folgende Abhandlung neues Material, das wir am Schluß besprechen wollen.

Zur Ausführung der Reaktionen des Schemas A stellte hr. Differt die drei *Bis*-Oxyessigsäurederivate dar. Für die Brenzcatechin-*bis*-oxyessigsäure (Brenzcatechindiacetsäure) erwies sich das folgende Verfahren als das beste, obwohl auch bei ihm die Bildung der Monosäure nicht vermieden wird.

27.5 g Brenzcatechin (1 Mol.), 47.4 g Chloressigsäure (2 Mol.) wurden in wäßriger Lösung partienweise mit im ganzen 40 g Ätznatron (5 Mol.) in 80 g Wasser versetzt. Beim Eindampfen vermehrt sich der hellgraue Niederschlag des Natriumsalzes. Nach vollendeter Reaktion wurde die wäßrige Lösung des Salzes durch Salzsäure gefällt, wobei vorübergehend das saure Natriumsalz auftrat. Hierin unterscheidet sich das Brenzcatechinderivat von den Abkömmlingen des Resorcins und Hydrochinons. W. Carter und W. T. Lawrence¹⁾ beobachteten das saure Kaliumsalz beim Aufarbeiten der Verseifungsprodukte des Diäthylesters. Die Brenzcatechindiacetsäure, die schon Ch. Moureu²⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung der Brenzcatechinglykolsäure, Carter und Lawrence wie erwähnt erhalten hatten, schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 177—178°. Die Ausbeute betrug bis 50 % der berechneten Menge. Die Säure ist schwer löslich in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin. Als Nebenprodukt tritt hier die genannte Brenzcatechinglykolsäure (Brenzcatechin-*mono*-oxyessigsäure) Brenzcatechin-*mono*-acetsäure, *o*-Oxyphenoxyessigsäure, auf, deren Natriumsalz bekanntlich das Guajacetin des Handels ist. Zu ihrer Darstellung stehen (vergl. Beilsteins Handbuch II, Spl. 551) sieben Methoden zur Verfügung. Wir fanden den Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle bei 133°, während in der Literatur 152° und 131° angegeben sind. Die Analyse bestätigte die Reinheit unserer Säure.

0.1528 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0813 g H₂O.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **77**, 1223 [1900].

²⁾ Bull. Soc. Chim. **21**, 102 [1899].

$C_8H_8O_4$. Ber. C 57.15, H 4.76.
Gef. » 57.03, 57.05, » 4.39, 4.54.

Eine Verbindung $C_8H_8O_4$ ist ferner im Beilsteinschen Handbuch (II, Spl. 555) als »*o*-Oxyphenoxy-essigsäure« mit »?« angeführt. Sie entsteht aus Glyoxal-*o*-phenylendiäthylacetat beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Da ein aus ihr erhältliches wasserärmeres Derivat $C_8H_6O_3$ (Schmp. 189°) nicht identisch ist mit dem Lacton $C_8H_6O_3$ der Brenzcatechin-*mono*-acetsäure (Schmp. 57°), ist das Spaltungsprodukt des Glyoxalkörpers offenbar nur isomer mit der Brenzcatechin-*mono*-oxyessigsäure.

Der Diäthylester der Brenzcatechin-diacetsäure, den Carter und Lawrence aus Bromessigsäureäthylester darstellten, kann auch aus Chloressigester erhalten werden.

85 g desselben gaben mit 40 g Dinatriumbrenzcatechinat in sehr heftiger Reaktion sofortige Umsetzung. Der Bodenkörper reagierte nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbad auf Phenolphthalein neutral. Nach der üblichen Isolierung mittels Wasser und Äther ging unter 20 mm Druck bei 68—70° unveränderter Chloressigester über, dann stieg die Temperatur rasch auf 212°. Sdp. 221—224° bei 20 mm (Carter und Lawrence: 230—232° bei 32 mm). Die Verseifung lieferte die oben beschriebene Säure, Schmp. 177—178°.

0.2214 g Subst.: 0.4100 g CO_2 , 0.0856 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_6$. Ber. C 53.08, H 4.46.
Gef. » 52.90, » 4.53.

Zur eventuellen Identifizierung der Säure eignet sich das Dianilid, das bei 165° sich bildet. Schmp. 197° (Carter und Lawrence: 196°).

0.1519 g Subst.: 10.4 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 7.46. Gef. N 7.77.

Brenzcatechin-diacetsäurechlorid, $C_6H_4(O.CH_2.CO.Cl)_2$.

Zur Darstellung aus der Säure muß man Phosphorpentachlorid vermeiden, da das entstehende Phosphoroxychlorid das Brenzcatechinderivat (auch das Resorcin und Hydrochinonderivat verhalten sich analog) verharzt. Dagegen lassen sich die Chloride nach der Methode von Hans Meyer¹⁾ mittels Thionylchlorid erhalten. Letzteres löst, in der 3—5-fachen Menge mit 2 g Säure umgesetzt, wenn schließlich die Temperatur bis zum Sieden des Thionylchlorids gesteigert wird, die obige Diacetsäure nach etwa 5 Stunden auf, während bei dem Resorcinderivat 15 und beim Hydrochinonkörper sogar bis zu 25 Stunden erforderlich waren — trotz schärfster

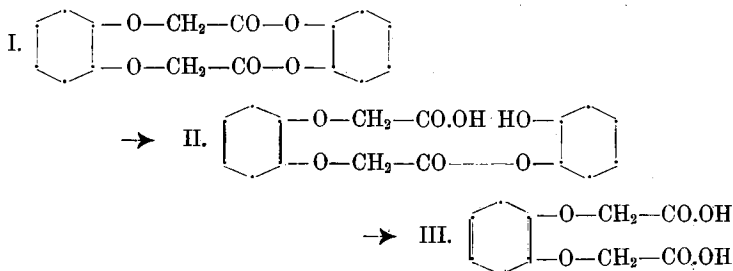
¹⁾ Analyse organ. Verbindungen, S. 349.

Trocknung und feinsten Zerreibung der Säuren. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Chlorid im Vakuum ausgetrieben, was bei 80° und 12—15 mm nach 4—5 Stunden vollendet war. Das Brenzcatechinderivat war anfangs ein braunes Öl, das zu stengeligen, eisblumenähnlichen Krystallen erstarrte. Es wurde krystallisiert aus Benzol durch Zufügen von niedrig siedendem Ligroin. Schnip. 49—50°; Sdp. 213° bei 41 mm. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform. Im Vakuum kann nur die reine Verbindung destilliert werden. Ausbeute quantitativ.

1.0632 g Sbst.: $\frac{10}{100}$ ccm, 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₀H₈O₆Cl₂. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 27.30.

Aus 5.36 g Natriumstaub (Brühl) und 12.82 g Brenzcatechin wurde in Xylol Dinatriumbrenzcatechinat hergestellt, sodann 31 g Säurechlorid zugefügt. Es trat sofortige Reaktion ein ohne bedeutendere Wärmeentwicklung. Der Bodenkörper reagierte nach 2—3-stündigem Kochen neutral. Er hatte eine harzige Beschaffenheit angenommen. Während sonst bei ähnlichen Verkettungen die Trennung vom Chlor- bzw. Bromnatrium durch einfaches Filtrieren der Xylollösung erzielt wird, ergab hier das Xylolfiltrat nach dem Abdestillieren im Vakuum nur 3 g eines gelben Öls. Aus ihm gelang es durch Behandlung mit Alkohol und Äther sehr geringe Mengen eines krystallinischen Körpers vom Schmelzintervall 140—145° zu isolieren, der aber zu weiterer Untersuchung nicht ausreichte. Der Filtrückstand hinterließ nach dem Auskochen mit Aceton 13.7 g (ber. 13.6 g) Chlornatrium. Die Umsetzung war also vollständig eingetreten. Der erwartete Ringkörper (I) hinterblieb nach dem Verdampfen des Acetons als Harz, das erst nach



monatelangem Stehen farblose Prismen zeigte. Beim Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln verharzten sie stets wieder. Es mußte daher von einer Analyse abgesehen werden. Daß der Ester entstanden war, geht daraus hervor, daß das Harz nach dem Lösen in verdünnter Natronlauge beim Ansäuern neben einer geringen Menge harziger Säure (II?) wieder die Brenzcatechin-diacetsäure (III) ergab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 177—178° schmolz.

Die folgenden Körper hat Hr. H. Hoffmann dargestellt.

30 g Dinatriumbrenzcatechinat (aus Natriumäthylat) und 50 g Benzol allmählich mit 84 g (2 Mol.) α -Brompropionylbromid, das mit Benzol verdünnt war, versetzt, ergaben nach wenigen Minuten vollständige Umsetzung. Das Bromnatrium wurde abfiltriert, mit heißem Benzol und Aceton gewaschen. Erhalten 39.7 g (ber. 40.5 g). Das Benzolfiltrat hinterließ 50 g rötlich-gelben Öls. Die Rektifikation bei 15 mm lieferte als Hauptfraktion 21.2 g (220—230°), Sdp. 227°, die in der Kälte fest wurden. Aus Alkohol krystallisierten farblose Blättchen, Schmp. 62°. Löslich in kaltem Aceton, Ather, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol. Zur Analyse bei 40° getrocknet.

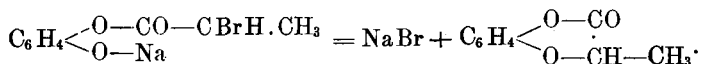
0.4471 g Sbst.: 23.5 ccm n_{D10} -AgNO₃.

C₁₂H₁₂O₄Br. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.07.

Hiernach liegt das Bis- α -brompropionylbrenzcatechin, C₆H₄(O.CO.CHBr.CH₃)₂, vor. Daneben waren 5 g (140—150°) und 2.4 g (150—160°) erhalten worden (s. u.).

20 g Dinatriumbrenzcatechinat, wie oben mit 28 g (1 Mol.) α -Brompropionylbromid umgesetzt, brauchten 3 Stunden Kochens bis zur neutralen Reaktion. Erhalten 27.6 g Bromnatrium (ber. für 2 Mol. 26.9 g). Das Benzol hinterließ 21 g gelbrotes Öl. Bei der Rektifikation (b = 20 mm) trat Zersplitterung ein: 1.6 g (—145°); 1.9 g (145—150°); 2.8 g (150—160°); 0.7 g (160—170°); 0.3 g (170—180°); 0.2 g (180—190°); 0.3 g (190—200°); 1.9 g (über 200°); 7.9 g Rückstand. Verlust mithin 3.4 g.

Das Siedepunktintervall der hier und zuvor erhaltenen Fraktionen 140—160° deuten darauf hin, daß hier der Brompropionylrest nur einmal eingetreten ist unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromnatrium:



Das formulierte Brenzcatechin- α -oxypropionsäure-lacton ist früher¹⁾ als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Dinatriumbrenzcatechinat mit α -Brompropionsäureäthylester (2 Mol.) erhalten worden. Sdp. 130—140° bei 5 mm. Schmp. 51—51.5°. Die oben erwähnten Fraktionen 145—160° erstarrten. Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther lieferte farblose Nadeln, Schmp. 51°, leicht löslich in kaltem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig.

0.1166 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.71, » 5.01.

Bis- α -monobrompropionylbrenzcatechin (20 g) und Dinatriumbrenzcatechinat (8.1 g) wurden in 40 g Benzol bis zu neutraler Reaktion 2 Stunden gekocht. Erhalten 10 g Natriumbromid (ber. 10.8 g). Das Benzolfiltrat wurde mit 100 ccm 2-prozentiger Natriumhydratlösung geschüttelt, ge-

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1671 [1900].

schieden und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbad hinterblieben 8 g hellgelbes Öl, das zu farblosen Tafeln des obigen Lactons vom Schmp. 51° erstarrte.

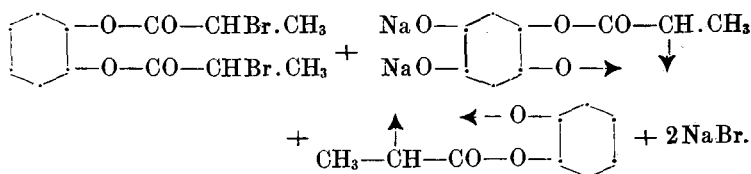
0.1188 g Sbst.: 0.2873 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.88.

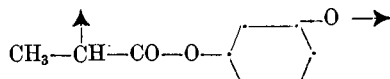
Gef. » 65.94, » 4.80.

Die Natronlauge gab nach dem Ansäuern mit Äther 3.5 g gelben Öls ab, die bei der Destillation (b = 20 mm) hauptsächlich bei 160° übergingen und sich gleichfalls als das Lacton erwiesen. Schmp. 51°. Das Lacton¹⁾ ist in Kali löslich, und Salzsäure fällt aus der Lösung nicht die Säure, sondern das Lacton.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich folgendermaßen veranschaulichen:



Bis-α-monobrompropionylbrenzcatechin (15.2 g), Dinatriumresorcinat (6.1 g) und 40 g Benzol ergaben wie zuvor 8.1 g Bodenkörper, in dem 6 g Bromnatrium nach der Titration vorhanden waren. Die Ausschüttelung der Benzollösung mit Natronlauge lieferte nach dem Ansäuern und Ausäthern 3.4 g, die aber bei dem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, unter Entwicklung von dicken Dämpfen sich zersetzten. Die Benzollösung hinterließ 5 g; bei 10 mm destillierten 0.8 g (–150°); 2.0 g (150–180°). Rückstand: 0.9 g; Verlust 1.3 g. Die Hauptfraktion erstarrte, Schmp. 51° und erwies sich wiederum als das obige Lacton. Resorcin wurde nicht aufgefunden. Es muß sich daher der Rest (Gesamtdefizit: 4.8 g)



anderweitig zersetzt haben (vergl. die folgende Abhandlung), da aus der Natronlösung durch Salzsäure und Äther nichts zu isolieren war.

Bis-α-monobrompropionylbrenzcatechin 20 g, Dinatriumhydrochinonat (8.1 g) und 40 g Benzol ergaben nach 3½-stündigem Kochen neutrale Reaktion. Bodenkörper 10.5 g, darin 8 g Bromnatrium. Aus der Benzollösung durch Natronlösung wie oben isoliert 7.4 g; Bei 20 mm: 1.6 g (–150°); 4.5 g (150–160°); Rückstand 0.8 g; Verlust 0.5 g. Die Hauptfraktion war das mehrfach erwähnte Lacton, Schmp. 51°.

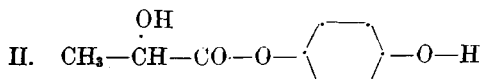
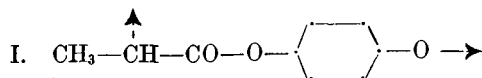
¹⁾ l. c. 1675.

0.1059 g Sbst.: 0.2539 g CO₂, 0.0459 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.82, » 4.88.

Aus der Benzollösung hinterblieben sodann noch 4 g gelbes Öl, die bei dem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, sich zersetzten. Auch hier ist das Schicksal des Hydrochinonrestes (I) (Gesamtdefizit 6.1 g)



nicht aufzuklären gewesen. Hierzu würde in erster Linie das Studium des Milchsäurederivates II erforderlich sein.

Bis-α-monobrombutyrylbrenzcatechin, C₆H₄(O.CO.CHBr.C₂H₅)₂.

20 g Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.), 60 g Brombutyrylbromid (2 Mol.), und 50 g Benzol gaben wie oben 27.5 g Natriumbromid (ber. 26.9 g) und 34 g rötliches Öl, das nach 24-stündigem Stehen zu krystallisieren begann. Reinigung mittels Alkohol. Farblose Blättchen, leicht löslich in kaltem Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und in heißem Alkohol. Schmp. 75–76°.

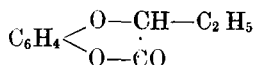
0.4760 g Sbst.: 23.9 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₄H₁₆Br₂O₄. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.00.

30 g Dinatriumsalz (1 Mol.), 45 g Brombutyrylbromid (1 Mol.), 30 g Benzol ergaben, nachdem durch Kochen neutrale Reaktion erreicht war, 41 g Bromnatrium (ber. 40.5 g) und 40 g rötlichgelben Öls, das bei 22 mm folgende Fraktionen lieferte:

0.3 g (–150°); 8.2 g (150–160°); 1.7 g (160–170°); 1.6 g (170–180°). Alle folgenden waren gering. Die Hauptfraktion wurde rektifiziert. Sdp. 131° bei 25 mm.

Der Analyse zufolge liegt Brenzcatechinomono-α-oxybutyrolacton vor:



0.2930 g Sbst.: 0.7230 g CO₂, 0.1458 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 0.3557 g CO₂, 0.70 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.28, 67.22, » 5.57, 5.43.

Der Körper war früher¹⁾ in den Vorläufen aufgefunden worden, die sich bei der Rektifikation der aus Dinatriumbrenzcatechinat

¹⁾ C. A. Bischoff, *iese Berichte* **33**, 1675 [1900].

und α -Brombuttersäureäthylester (2 Mol.) erhaltenen Produktes ergeben hatten.

Bis- α -monobromisobutyrylbrenzcatechin,



Aus 20 g Dinatriumsalz (1 Mol.) und 60 g Bromisobutyrylbromid (2 Mol.) in 50 g Benzol entstanden 27 g Bromnatrium (ber. 26.9 g) und 33 g eines noch Benzol enthaltenden rötlichgelben Öls, das nicht erstarrte. Nach der Destillation bei 19 mm wurden die Hauptfraktionen (200—210°: 6.9 g und 210—220°: 6.2 g) nicht fest. Erstere ergab bei der Analyse 35.5 % Brom statt 39.2 %. Die Rektifikation lieferte dann (b = 20 mm) 0.4 g (—190°); 1.3 g (190—195°); 5.8 g (195—200°); 3.7 g (200—205°); 1.1 g (205—210°). Als analysenrein erwies sich die ölig bleibende Fraktion 195—200° bei 20 mm.

0.3843 g Sbst.: 19.0 ccm n_{10}^{D} -AgNO₃.

C₁₄H₁₆Br₂O₄. Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.48.

Bei einer Wiederholung des Versuchs wurde speziell im Vorlauf auf das Lacton gefahndet. Die einzelnen Fraktionen betrugen aber alle nur zwischen 1.0 und 1.5 g. Danach ist der Verkettungsprozeß nicht beim Monokörper stehen geblieben.

Das Brenzcatechino- α -oxyisobutyrolacton¹⁾, das früher als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Dinatriumbrenzcatechinat mit 2 Mol. α -Bromisobuttersäureäthylester erhalten worden war, entstand als Hauptprodukt, als 30 g Dinatriumsalz (1 Mol.) mit 45 g Bromisobutyrylbromid (1 Mol.) vier Stunden mit 30 g Benzol gekocht wurden. Erhalten wurden neben der theoretischen Menge Bromnatrium 40 g Rohöl. Diese gaben bei 18 mm: 0.6 g (—140°); 0.9 g (140—150°); 20.0 g (150—160°); 0.7 g (160—170°); 0.6 g (170—180°); 1.3 g (180—190°); 1.5 g (190—200°); 5.6 g (über 200°); 8.7 g Rückstand. Die Hauptfraktion ging bei der Rektifikation (b = 20 mm) bei 123° über und erstarrte nach längerem Stehen zu farblosen Blättchen vom Schmp. 50°, die leicht in Benzol, Alkohol, Äther, schwerer in Ligroin löslich waren.

0.2895 g Sbst.: 0.7176 g CO₂, 0.1480 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.60, » 5.72.

Bis- α -monobromisovaleryl-brenzcatechin.

Die Darstellung erfolgte wie zuvor beim Isobutyrylkörper. Fraktionsausbeuten waren analoge. Der Bromgehalt der Hauptfraktion (b = 20 mm) 9.8 g (230—240°) war 35.9 statt 36.7 %.

Bei der Rektifikation aller von 220—250° aufgefangenen Anteile (24 g) wurde (b = 20 mm) folgendes Fraktionsbild erhalten: 1.5 g (—210°); 2.4 g (210—215°); 4.3 g (215—220°); 7.2 g (220—225°); 4.2 g (225—230°); 2.0 g (230—235°); 1.2 g (235—240°); 0.2 g (über 240°); 0.7 g Rückstand.

Die vierte Fraktion, ein farbloses Öl, blieb auch in der Kälte flüssig. Sie stellt den gesuchten Ester, Sdp. 220—225° bei 20 mm, dar.

0.8510 g Sbst.: 39.0 ccm n_{D}^{20} $\frac{1}{10}$ AgNO₃.

C₁₆H₂₀Br₂O₄. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.67.

Das Brenzcatechin-oxyisovalerolacton¹⁾ wurde erhalten aus 20 g Dinatriumsalz (1 Mol), 31.7 g Bromisovalerylbromid (1 Mol), die mit 30 g Benzol 4 Stunden lang gekocht wurden. Bromnatrium entstand in berechneter Menge. Das Öl gab bei 20 mm folgende Fraktionen: 0.7 g (—130°); 0.1 g (130—145°); 4.0 g (145—150°); 2.0 g (150—160°); 1.3 g (160—170°); 0.7 g (170—180°); 0.5 g (180—190°); 0.5 g (190—200°); 0.4 g (oberhalb 200°); 3.5 g Rückstand. Aus der dritten Fraktion ließ sich durch Rektifikation das analysenreine Präparat, Sdp. 128° bei 20 mm, als farbloses Öl gewinnen.

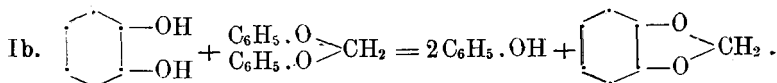
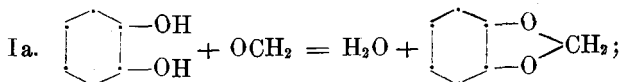
0.1609 g Sbst.: 0.4062 g SO₂, 0.0913 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.75, H 6.25.

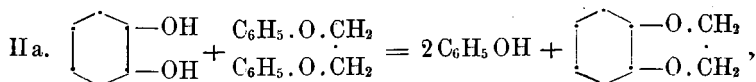
Gef. » 68.85, » 6.35.

Im Hinblick auf die Resultate der Kombination des *Bis*-Dimonobrompropionylbrenzcatechins mit den Dinatriumsalzen der drei Dioxybenzole wurde von der analogen Verwendung der Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäurederivate abgesehen.

Zur weiteren Charakteristik des Brenzcatechins in bezug auf die Ringschließung seien noch einige Versuche erwähnt, die Hr. Goldblatt anstellte, um zu den Gebilden I und II, dem Methylen- und Äthylenbrenzcatechin, die beide schon bekannt sind, auf neuen Wegen zu gelangen. Als Ausgangsmaterial diente für I Formaldehyd bzw. Methylendiphenyläther:

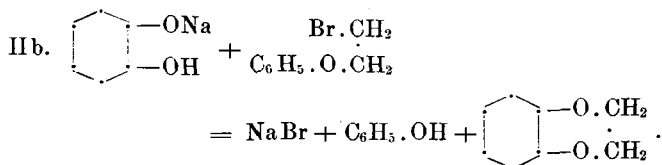


Für die Ringschließung zu II wurde Äthyldiphenyläther verwendet:



¹⁾ l. c. S. 1676.

sowie das Mononatriumsalz mit Bromäthylendiphenyläther umgesetzt:



Keine dieser Kombinationen hatte den gewünschten Erfolg. Einige Beobachtungen sind aber, da sie Vergleichsmaterial bringen, mitteilenswert.

Die Reaktion 1a wurde, da die Komponenten allein bei 40° nicht reagierten, durch Salzsäurezugabe eingeleitet. Unter starker Wärmeentwicklung erstarrte die Masse zu einem braunen, hornartigen Produkt, das sehr fest war, sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel löste und oberhalb 300° schmolz. Aceton und Natronlauge lösten sehr geringe Mengen. Salzsäure fällte aus der alkalischen Lösung nichts. Dasselbe Harz entstand ohne Salzsäure, als Brenzcatechin geschmolzen, heiß mit 34-prozentiger wäßriger Formaldehydlösung versetzt wurde. Nach 15 Min. entwickelte sich — die Ölbadtemperatur war auf 110° gehalten worden — eine sehr heftige Reaktion. Ferner wurde das Harz erhalten beim Einleiten von Formaldehyddämpfen in die siedende Benzollösung des Brenzcatechins, sowie in kalter Chloroformlösung unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff. In den letzten beiden Fällen wurde unangegriffenes Brenzcatechin zurückgewonnen. Daß der Chlorwasserstoff nicht nur katalytisch, sondern auch durch Massenwirkung die Reaktion beeinflusst, geht daraus hervor, daß in Lösungen von je 11 g Brenzcatechin und 10 g 34-prozentiger Formaldehydlösung die Temperatursteigerung und der Moment der Harzerstarrung sich als abhängig erwiesen von der Menge der zugesetzten Salzsäure, obwohl diese Mengenunterschiede nur gering waren. Der Gehalt der wäßrigen Salzsäure war 10-molar.

Hiervon 0.2 ccm: Temperatur beim Mischen 22°, nach 1 Std. 35 Min. 23°; fest
nach 24 Stdn.

» 0.4 » » » 25°, nach 25 Min. 27°, 35 Min. 29°,
55 Min. 33°, 1 St. 30 Min. 51°,
1 Std. 35 Min. ü. 100°: Masse fest.

» 0.6 » » » 26°, nach 10 Min. 30°, nach 20 Min.
44°, 25 Min. 105°; fest.

» 0.8 » » » 28°, nach 10 Min. 105°; fest.

Analoge Versuche beim Resorcin und Hydrochinon ergaben ähnliche Erscheinungen und Produkte. Harze aus der Formaldehyd-Phenolkombination sind ja schon längst bekannt. A. v. Baeyer¹⁾ gab dem Gedanken Raum, die Resorcinverbindung sei ähnlich der Holz-

¹⁾ Diese Berichte 5, 25, 1094 [1872].

substanz zusammengesetzt, da sie beim Erhitzen wie Zunder brennt. Neuerdings hat sich das Phenolharz als Kolophoniumersatz¹⁾ technisch verwertbar erwiesen. Die Harze aus den Dioxybenzolen unterscheiden sich von dem Phenolharz, das einen penetranten, unangenehmen, durch Riechstoffe verdeckbaren Geruch besitzt, durch ihre Geruchlosigkeit.

Den für die Reaktion Ib nötigen Methylen-diphenyläther hat zuerst L. Henry²⁾ aus Kaliumphenolat und Methylenbromid in alkoholischer Lösung dargestellt.

20 g Methylenjodid ergaben in 100 ccm Benzol mit 18 g Natriumphenolat 15 Stdn. gekocht nur 2 %; in 150 ccm Xylol ergaben 46.4 g Natriumsalz und 54 g Methylenjodid nach 25-stündigem Kochen nur 4 %, nach Zusatz einer kleinen Menge Naturkupfer (Ullmannsches Verfahren) aber 100 % Umsetzung. Der Methylenäther ging fast glatt von 160–170° (Sdp. 165°) bei 12 mm über. Schmp. 18° [W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin³⁾: 15°].

Der Methylen-diphenyläther (20 g) spaltet mit Brenzcatechin (11 g), auf 225–230° (Ölbad) erhitzt, Phenol ab. Der Rückstand war eine schwarze, verharzte Masse (11.3 g). Aus dem Destillat ließen sich durch Alkali 14 g Phenol (Sdp. 180–182°) abtrennen und 1.2 g eines angenehm riechenden, in Alkali unlöslichen Öls (Methylenbrenzcatechin?). Mehrfache Wiederholungen führten stets ohne Verluste an Gasen zu den berechneten Phenolmengen, aber an flüchtigen, neutralen Ölen wurden nur sehr geringe Mengen erhalten. Nach dem Sdp. 175°, dem Geruch dürfte in ihnen das erwartete Methylenbrenzcatechin vorliegen, das zwischen 170° und 173° sieden soll⁴⁾.

Der für die Reaktion IIa nötige Äthylen-diphenyläther⁵⁾ wurde aus Äthylenbromid und Natriumphenolat in Xylollösung dargestellt. Hier war der Zusatz von Kupfer nicht nötig, da die Umsetzung nach 40-stündigem Kochen 81 % betrug. Zu empfehlen ist er trotzdem, da entschieden an Zeit gespart werden kann. Im Gegensatz zu dem schwerer sich bildenden Methylenäther spaltet dieser leichter entstehende Äthylenäther mit Brenzcatechin kein Phenol ab. Nach 5-stündigem Erhitzen auf 210°, dem Siedepunkt des erwarteten Äthylenbrenzcatechins, destillierten die Ingredienzien quantitativ unverändert ab, wurden durch Natronlauge getrennt und durch ihre Schmelzpunkte identifiziert. Zur Ausführung der Reaktion IIb war Bromäthylen-

¹⁾ Seifensiederzeitung, 1906, 1029.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 30, 269 [1883].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 167 [1896].

⁴⁾ Ch. Moureu, Bull. soc. chim. [3] 15, 654 [1890].

⁵⁾ E. Mameli, Chem.-Ztg. 30, 780 [1906]; Gazz. chim. Ital. 36, 376, [1906].

phenyläther¹⁾ erforderlich. Er wurde nach A. Weddige²⁾ dargestellt, jedoch statt im Dampfstrom im Vakuum destilliert. Zuerst erstarrte die unter 35 mm bei 150—160° aufgefangene Fraktion, dann nach Impfen auch die Vorläufe von 120° an. Die Ausbeuten an krystallinischem Produkt (Schmp. 35°) betrug nur 8—9%. Es wurde daher statt Alkohol Xylol verwendet, wobei die Bildung von Bromnatrium zwar im theoretischen Betrag erfolgte, die Aufarbeitung der Destillate aber nur 12—16% krystallinischen Ester ergab. Auch in Xylol scheint daher die von W. H. Bentley, E. Haworth und W. H. Perkin³⁾ in Alkohol beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Vinylbromid) die Verkettung zu beeinträchtigen.

Mononatriumbrenzcatechinat wurde nach R. de Forcrand⁴⁾ dargestellt. Nach 30-stündigem Erhitzen von 6.6 g Salz. 10.1 g Bromäthylenphenyläther in Xylol (25 ccm) war kein Natriumbromid gebildet worden. Der Äther wurde zurückgewonnen. Auch als Naturkupfer zugesetzt war, trat nach 20-stündigem Kochen in Xylol keine Reaktion ein. Dieses Versagen der Verkettung ist um so auffallender, als Äthylenbromid selbst mit Dinatriumbrenzcatechinat (II) 47% Umsatz ergab, und zwar in siedendem Xylol mit oder ohne Kupferzusatz nach 20 Stunden.

375. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Über halogenierte Fettsäureester des Resorcins und Hydrochinons.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Vom Typus der hier in Betracht kommenden Resorcinderivate:

I. $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{a}, \text{b}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, II. $\text{C}_6\text{H}_4 [\text{O} \cdot \text{C}(\text{a}, \text{b}) \text{CO} \cdot \text{OH}]_2$,

sind die beiden Essigsäureabkömmlinge schon bekannt. Ferner wurde früher über die höheren Homologen des Typus II berichtet⁵⁾. Wir haben diese Gruppe vervollständigen lassen durch Repräsentanten des Typus III, und mit diesen, sowie dem Chlorid (IV) des Typus II

III. $\text{C}_6\text{H}_4 [\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{a}, \text{b}) \text{Br}]_2$, IV. $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl})_2$,

verschiedene Umsetzungen ausführen lassen, die wesentliche Unter-

¹⁾ E. C. Burr, Ztschr. f. Chem. **12**, 165 [1869]. E. Lippmann, Compt. rend. **68**, 1269 [1869].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **24**, 242 [1881].

³⁾ Chem. Soc. Journ. **69**, 165 [1896].

⁴⁾ Ann. chim. phys. [6] **30**, 65 [1893].

⁵⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1676 [1900].