

phenyläther<sup>1)</sup> erforderlich. Er wurde nach A. Weddige<sup>2)</sup> 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. Perkin<sup>3)</sup> in Alkohol beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Vinylbromid) die Verkettung zu beeinträchtigen.

Mononatriumbrenzcatechinat wurde nach R. de Forcrand<sup>4)</sup> 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 berichtet<sup>5)</sup>. 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-

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

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **24**, 242 [1881].

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. **69**, 165 [1896].

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] **30**, 65 [1893].

<sup>5)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1676 [1900].

schiede gegenüber dem Verhalten der entsprechenden Brenzcatechin-derivate<sup>1)</sup> ergaben.

Resorcin-monoxyessigsäure (Resorcinmonoacetsäure, Resorcinglykolsäure),  $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O.CH}_2.\text{COOH}$ , ist inzwischen von W. C. Carter und W. F. Lawrence<sup>2)</sup> aus dem mittels Chloressigsäure-äthylester gewonnenen Ester dargestellt worden. Wir ergänzen, dass nach Versuchen des Hrn. Broyde neben dem Ester der *mono*-Säure stets der der *di*-Säure entsteht, wie von mehrfachen Versuchen namentlich der folgende beweist:

15 g Natrium wurden in Äthylat verwandelt und mit 75 g Resorcin in 150 ccm Alkohol versetzt. Dann wurde in kleineren Portionen Monochloressigsäureäthylester (52 g) zugegeben und so lange gekocht, bis Phenolphthalein nicht mehr gerötet wurde. Das Chlornatrium wurde abfiltriert, der Alkohol im Vakuum wegdestilliert, der Rückstand bei 25 mm fraktioniert. Bei 120° ging hauptsächlich Resorcin über. Das von 120—150° Aufgefangene wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und das Ungelöste mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ ein Öl, das bei der Verseifung mit alkoholischem Kali die »Resorcindiacetsäure«, Schmp. 193°, ergab<sup>3)</sup>. Die Natronlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisieren aus Wasser in glänzende, büschelförmige Nadeln überging. Sie lösten sich unter Aufbrausen in Sodalösung und erwiesen sich nach Analyse und Schmp. 158° als Resorcinmonoacetsäure. Die lufttrockne Säure hatte bei der Analyse 55.05 % Kohlenstoff, 5.15 % Wasserstoff ergeben, statt 57.12 bzw. 4.80 %. Dies stimmt mit der Angabe von Carter und Lawrence, daß die Säure  $\frac{1}{3}$  Mol. Wasser bindet. Nach dem Trocknen bei 120° wurden folgende Zahlen erhalten:

0.2002 g Sbst.: 0.4148 g  $\text{CO}_2$ , 0.0874 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2113 g Sbst.: 0.4357 g  $\text{CO}_2$ , 0.0920 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 56.52, 56.76, » 4.89, 4.94.

Es muß also beim Ausschütteln mit Natronlauge Verseifung eingetreten sein.

Das zwischen 150 und 200° Übergegangene erstarrte allmählich. Auf Ton mit Ligroin behandelt und aus Benzol umkrystallisiert, erschienen monokline Säulen, Schmp. 55°, die als Resorcin-monoacetsäureäthylester anzusehen sind.

0.1534 g Sbst.: 0.3434 g  $\text{CO}_2$ , 0.0854 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.05, » 6.18.

<sup>1)</sup> S. die vorhergehende Mitteilung.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **77**, 1222 [1900].

<sup>3)</sup> S. Gabriel, diese Berichte **12**, 1640 [1879]; vergl. Carter und Lawrence l. c.

Aus der Lösung in Natronlauge wurde die eben beschriebene Monoacetsäure, Schmp. 158°, erhalten.

Das von 200—220° Aufgefangene zersplitterte sich bei der Rektifikation. Es wurden daher alle Anteile vereinigt und die mit Öl durchtränkte Krystallmasse mit Natronlauge und Äther behandelt. Der Äther hinterließ Krystalle von derber, nadeliger Struktur, die aus Äther umkrystallisiert wurden. Schmp. 39°. Sie sind Resorcin-diacetsäurediäthylester (Carter und Lawrence, Schmp. 42°).

0.1588 g Sbst.: 0.3476 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 59.55, H 6.43.

Gef. » 59.70, » 6.45.

Bei der Verseifung entstand die Resorcindiacetsäure, Schmp. 193°. Aus der Natronausschüttelung des Rohesters wurde wieder die Resorcinmonoacetsäure erhalten. Mono- und Diester unterscheiden sich gegen Lösungsmittel insofern, als ersterer in kaltem Wasser unlöslich, in heißem löslich ist, letzterer sich weder in kaltem noch in heißem Wasser löst. Die organischen Solvenzien lösen alle beide Ester, außer Ligroin, in dem besonders der Monoester schwer löslich ist.

Die Resorcindiacetsäure durch Erhitzen an der Luft oder im Vakuum mit Phosphorpentoxyd in ein Anhydrid zu verwandeln, gelang nicht. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Säure gern Wasser abgibt, und daß sie mit Wasserdämpfen flüchtig ist; die Rückstände waren alle stark gefärbt und zersetzt. Hr. Kaminsky, der diese Versuche ausführte, hat auch das Dianilid der Säure dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig erschienen glänzende, sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 179—180°, Carter und Lawrence geben 169° an. Daß nicht etwa das Anil vorlag, zeigt die Analyse.

0.1903 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 757 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.46. Gef. N 7.43.

Das Dianilid ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, besonders in der Hitze, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Sodalösung und in verdünnter Salzsäure.

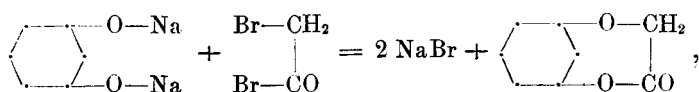
Resorcin-diacetsäurechlorid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O.CH<sub>2</sub>.CO.Cl)<sub>2</sub>, wurde von Hrn. Differt nach dem in der vorhergehenden Abhandlung beim Brenzcatechinderivat beschriebenen Verfahren dargestellt. Es ist ein bräunliches Öl, das auch in der Kältemischung nicht erstarrte und im luftverdünnten Raum unter teilweiser Zersetzung bei 232° überging, wobei der Druck von 12 auf 60 mm stieg. Unlöslich in Ligroin, löslich in Benzol, Xylol, Chloroform.

1.8274 g Sbst.:  $\frac{10}{100}$  ccm brauchten 13.85 ccm  $\frac{N}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

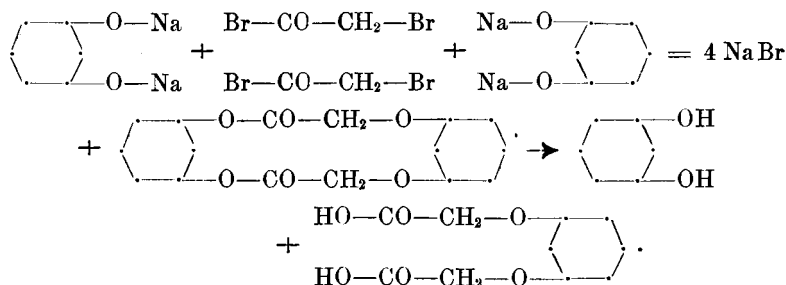
C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 26.87.

Aus 25.67 g Resorcindiacetsäure wurden 30.14 g Chlorid (ber. 29.85 g) erhalten. Die Lösung in Xylol wurde mit 17.5 g Dinatriumresorcinat versetzt und kräftig geschüttelt. Nach 12-stündigem Kochen zeigte der Bodenkörper neutrale Reaktion. Das Xylolfiltrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Xylols nur eine unwägbare Menge gelblichen Öls. Der Niederschlag wurde mit Aceton zweimal ausgekocht und so 23.2 bzw. 12.0 g Harz erhalten. Der Rückstand war Natriumchlorid: 13.45 g (bezw. 13.32 g). Die Harze verhielten sich gegen Lösungsmittel und gegen Natronlauge genau wie die oben aus den Brenzcatechinderivaten erhaltenen. Auch hier wurde schließlich Resorcindiacetsäure zurückerhalten.

Um die Frage nach der Existenz eines Resorcin-monooxyessigsäurelactons zu beantworten, wurden, nach Analogie der Brenzcatechinreaktionen im Sinne folgender Gleichung:



5.4 g Dinatriumresorcinat mit 50 ccm Benzol übergossen und mit 20.2 g Bromacetyl bromid, die mit 50 ccm Benzol verdünnt waren, 8 Stunden gekocht. Vor dem Filtrieren wurde zwecks besserer Lösung der organischen Bestandteile Aceton zugegeben. Der Filterrückstand ergab bei der Titration nach Volhard 75% Umsetzung. Das Filtrat lieferte nur Harz. Daß in ihnen der gesuchte Ringkörper vorliegt, ist nicht anzunehmen, denn die Verseifung — das Harz löste sich unter Selbsterwärmung in Natronlauge — ergab Resorcindiacetsäure, Schmp. 193°. Es muß demnach die Umsetzung folgendermaßen verlaufen sein:



Die folgenden Versuche hat Hr. F. Ulmann ausgeführt.

*Bis-mono-brompropionylresorcin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O.CO.CHBr.CH}_3)_2$ .

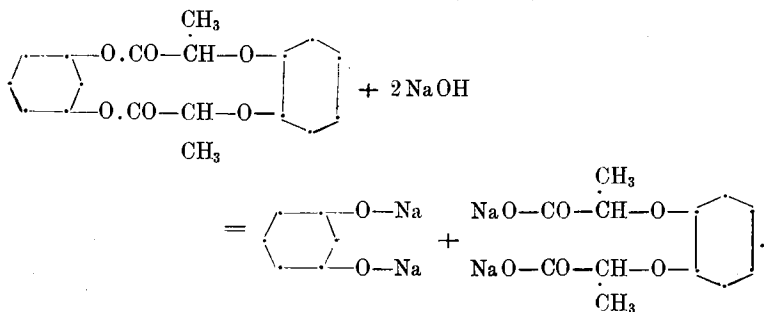
20 g Dinatriumresorcinat, 50 ccm Benzol und 56 g Brompropionylbromid (2 Mol.) wurden allmählich in Reaktion gebracht und zuletzt noch eine halbe Stunde gekocht. Das Filtrat des Bodenkörpers (26 g, ber. für 2 NaBr: 26.7 g) wurde durch Abdestillieren vom Benzol befreit, der Rückstand, der nach einigen Tagen krystallisierte, unter Zuhilfenahme von Alkohol

abgesogen, auf Ton getrocknet und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 66°, Sdp. 217—220° bei 10 mm. Farblose Krystalle, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, weniger in Chloroform.

0.50 g Sbst.: 26.2 ccm  $n_{D}^{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Br 42.10. Gef. Br 24.19.

15.2 g dieser Verbindung (1 Mol.) wurden in 40 g Xylol gelöst und mit 6.1 g Dinatriumbrenzcatechinat (1 Mol.) 18 Stunden gekocht. Der Bodenkörper wog nach dem Auskochen mit Benzol 7.5 g (ber. für 2 Mol. NaBr 8.23 g) und ergab bei der Titration 7.0 g NaBr, mithin 85 % Umsetzung. Das Xylol-Benzol-Filtrat wurde mit Natronlauge ausgeschüttelt. Die mit Salzsäure angesäuerte alkalische Schicht gab an Äther ein dickes Öl ab, das bei der Rektifikation (b = 12 mm) 3.5 g vom Siedeintervall 170—200° lieferte. Wegen der harzigen Beschaffenheit konnte der Reaktionsanteil ebenso wenig charakterisiert werden wie die 9 g, die aus der Benzol-Xylol-Lösung nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel hinterblieben. Bei einer Wiederholung des Versuchs in Benzol wurde gleichfalls nach 18-stündigem Kochen neutrale Reaktion erzielt. Die Umsetzung betrug zufolge der Titration nur 62 %. Das Bromnatrium war mit Aceton gewaschen worden. Die Benzol-Aceton-Filtrate hinterließen 30 g Harz, das nicht fest wurde. Verwendet wurden 15 g Dinatriumbrenzcatechinat, 100 ccm Benzol und 38 g *Bis*-monobrompropionylresorcin, das aber vorher nicht isoliert worden war, sondern lediglich in Benzollösung aus dem Ansatz von 15.4 g Dinatriumresorcinat und 43.2 g Brompropionylbromid nach dem Abfiltrieren von Bromnatrium in Reaktion gebracht wurde. Das Harz, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, löste sich in Natronlauge unter Erwärmung. Salzsäure fällte wieder ein Harz. In der sauren, wäßrigen Lösung konnte durch Bromwasser ein Niederschlag von Tribromresorcin hervorgerufen werden. Der Versuch, das Harz, in dem die Brenzcatechin-*bis*-oxypropionsäure zu suchen war, in die Phenetidine<sup>1)</sup> der Stereoisomeren überzuführen, lieferte nur harzige Produkte. Es bleibt also zweifelhaft, ob die Spaltung des primären Harzes durch Natronlauge im Sinne folgender Gleichung sich abgespielt hat:



Bei der folgenden Kombination gelang der Verkettungs- resp. Spaltungs-  
beweis.

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1672 [1900].

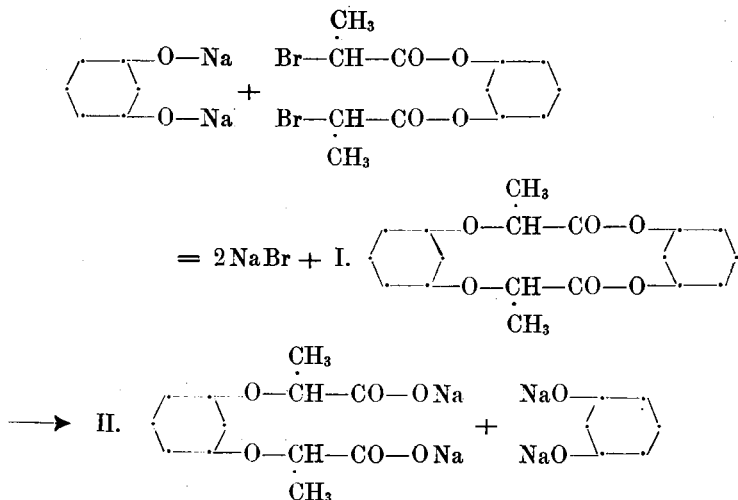
20 g *Bis*-monobrompropionylresorcin (1 Mol.), 8.1 g Dinatriumresorcinat (1 Mol.) und 50 g Benzol ergaben nach 21 Stunden neutrale Reaktion des Bodenkörpers und nach der Titration des Bromnatriums 93 % Umsetzung. Aus der Natronausschüttelung konnten auch hier durch Ansäuern und Ausäthern 4 g bei 12 mm bei 250° übergehender Anteile isoliert werden, die hauptsächlich aus Resorcin bestanden. Der harzige Rückstand der Benzollösung (10 g) zersetzte sich beim Versuch der Destillation im Vakuum. Zur Wiederholung wurden zunächst 15.4 g Dinatriumresorcinat mit 43.2 g Brompropionylbromid in 100 ccm Benzol umgesetzt, dann die 100 ccm Benzolfiltrat, die 38 g Dibrompropionylresorcin entsprechen, mit 15.4 g Dinatriumresorcinat 18 Stunden gekocht. Die Titration des vom Benzol durch Filtration befreiten und mit Aceton gewaschenen Bromnatriums ergab 75 % Umsetzung. Benzol und Aceton hinterließen 30 g Harz, das nicht fest wurde. Natronlauge löste beim Erwärmen das Harz, Salzsäure fällte wieder Harz, das aber bald teilweise fest wurde. Nach dem Behandeln mit Alkohol war der Schmelzpunkt der Krystalle 220–225°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 227°. Es lag die in Prismen krystallisierte Resorcin-*bis*- $\alpha$ -oxypropionsäure<sup>1)</sup> vor.

0.1489 g Sbst.: 0.2452 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.69, H 5.51.

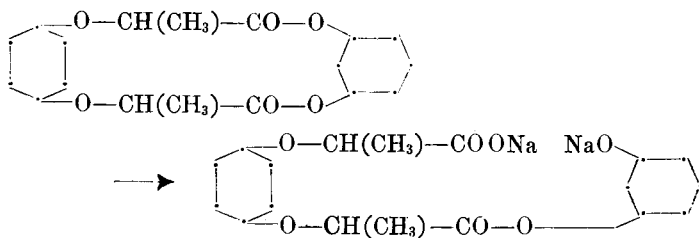
Gef. » 56.52, » 5.59.

Das salzsaure Filtrat der Säure ergab mit Bromwasser das Tribromresorcin. Schmp. 104° nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Hier war also offenbar in dem primären Harz der erwartete Ring I vorhanden, der dann durch Natronlauge leicht in seine Komponenten II gespalten wurde:



<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1678 [1900].

Die wie zuvor zweimal verschiedentlich durchgeführte Kombination des *Bis*-brompropionylresorcins mit dem Dinatriumhydrochinonat ergab zwar 90 bzw. 57 % Umsetzung, aber die erhaltenen harzigen Produkte konnten weder durch Lösungsmittel noch durch Destillation in analysenreine Präparate verwandelt werden. Das Umsetzungsprodukt war in Natronlauge unter Erwärmung löslich. Aus der Salzlösung wurde durch Salzsäure nur sehr wenig Harz gefällt; es scheint danach die Spaltung nicht bis zu den schwer löslichen hoch schmelzenden Hydrochinon-*bis*-oxypropionsäuren<sup>1)</sup> durchgegriffen zu haben, sondern sie ist vermutlich beim Zwischenprodukt stehen geblieben:



*Bis*- $\alpha$ -monobrombutyrylresorcin,  $C_6H_4(O.CO.CHBr.C_2H_5)_2$ .

Obwohl die Umsetzung von 20 g Dinatriumsalz (1 Mol.) und 59.7 g (2 Mol.)  $\alpha$ -Brombutyrylbromid in 50 ccm Benzol glatt verlaufen war und 27 g (ber. 26.7 g) Bromnatrium ergeben hatte, konnte der Rohester (39 g) nicht zur Krystallisation gebracht werden und zeigte bei der Rektifikation folgende Zersplitterungen ( $b = 15$  mm):

3.4 g (110–120°), 1.4 g (120–140°), 0 g (140–210°), 8.4 g (210–220°), 8.7 g (220–230°), 11.3 g (230–240°), 3.2 g Rückstand. Der Bromgehalt der letzten drei Fraktionen war 35.99 bzw. 38.30, bzw. 39.99, ber. 39.21 %. Die Fraktionierung in engen Grenzen ( $b = 19$  mm) ergab dann das analysenreine Präparat: 8.1 g (225–230°), Sdp. 225–227°. Hellgelbes Öl.

0.4040 g Sbst.: 19.9 ccm  $n_{D}^{20}/10$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$ . Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.39.

*Bis*- $\alpha$ -monobromisobutyrylresorcin,  $C_6H_4[O.CO.CBr(CH_3)_2]_2$ .

Analog dargestellt. Erstarrte sehr bald. Schmp. 61° (aus Alkohol), Sdp. 227–228° bei 20 mm.

0.3050 g Sbst.: 14.9 ccm  $n_{D}^{20}/10$  AgNO<sub>3</sub>.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$ . Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.08.

*Bis*- $\alpha$ -monobromisovalerylresorcin,

$C_6H_4[O.CO.CBrH.CH(CH_3)_2]_2$ .

Hier traten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der Normalbutyrylverbindung. Aus 20 g Dinatriumsalz, 63.3 g Säurebromid

<sup>1)</sup> l. c., S. 1688.

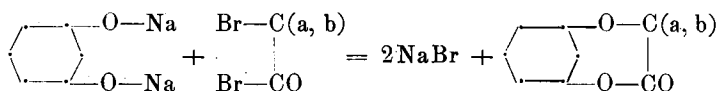
wurden 25 g (ber. 26.7 g) Natriumbromid und 51 g dickflüssiges Ö erhalten, das auch in der Kältemischung nicht fest wurde. Bei der Destillation (b = 16 mm) ergaben sich:

1 g (−120°), 3.6 g (120—130°), 0.7 g (130—140°), 0.3 g (140—150°), 0.8 g (150—180°), 0.2 g (180—200°), 0.9 g (200—210°), 4.3 g (210—220°), 8.2 g (220—230°), 11.4 g (230—240°), 10.9 g (240°—Zersetzung), 6.7 g Rückstand. Der Bromgehalt der Hauptfraktion (Sdp. 235°) war zu niedrig: 33.4 %, der der folgenden Fraktion aber stimmte: 36.3 statt 36.7%. Bei der Rektifikation ergab sich dann folgendes Bild: 0.5 g (205—210°), 3.6 g (210—215°), 3.8 g (215—220°), 4.6 g (220—225°), 10.2 g (225—230°), 2.4 g (230—236°), 2 g Rückstand. Der Ester stellt ein dickflüssiges, hellgelbliches Öl dar, Sdp. 222—228° bei 15 mm.

0.5868 g Sbst.: 26.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.26.

Die Versuche, durch Umsetzung des Dinatriumresorcinats mit 1 Mol. Säurebromid analog wie beim Brenzcatechin zu Lactonen:



zu gelangen, ergaben zwar nach längerer Kochdauer neutrale Reaktion, auch die berechnete Menge Bromnatrium wurde gefunden. Aber die Eigenschaften der organischen Produkte ließen keine sicheren Schlüsse auf ihre Natur zu. Meist zersetzten sie sich bei dem Versuch der Destillation im Vakuum. Auch bei längerem Stehen verloren sie nicht ihre harzige Beschaffenheit, so daß auch bei den homologen Säurederivaten des Resorcins die Reaktionen, wie oben beim Essigsäurederivat beschrieben, ganz anders als bei den analogen Verbindungen des Brenzcatechins sich abspielen.

### Hydrochinonderivate.

Die Hydrochinondiacetsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O.CH<sub>2</sub>.CO.OH)<sub>2</sub>, ist in- zwischen von Carter und Lawrence aus dem bei 72° schmelzenden Äthylester dargestellt worden. Im hiesigen Laboratorium wurde sie von Hrn. Schmerling aus Hydrochinon, Chloressigsäure und Natron- lauge gewonnen. Schmp. 250—251°, schwer löslich in den gebräuch- lichen organischen Solvenzien, außer in Eisessig.

0.2321 g Sbst.: 0.4476 g CO<sub>2</sub>, 0.0923 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 53.08, H 4.46.

Gef. » 52.60, » 4.75.

Das charakteristische, auch schon von Carter und Lawrence dargestellte Dianilid (Schmp. 210°) schmilzt bei 209°. Nach ein- maligem Umkrystallisieren aus Eisessig war es rein.



0.1511 g Sbst.: 0.3874 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1988 g Sbst.: 12.2 ccm N (13.5°, 763 mm.)

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.17, H 5.36, N 7.46.

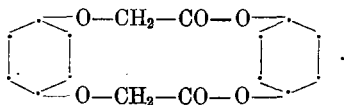
Gef. » 69.93, » 5.82, » 7.30.

Hr. Differt führte die Säure auf dem beim Brenzcatechin- und Resorcinderivat beschriebenen Weg in das Dichlorid über. Kurze, dicke, farblose Krystalle, Schmp. 84°. Destilliert unter Zersetzung (Quecksilber stieg von 12 auf über 100 mm) zwischen 240° und 250°. Löslich in Benzol, Xylol, Chloroform, unlöslich in niedrig siedendem Ligroin.

0.8835 g Sbst.: <sup>10</sup>/<sub>100</sub> ccm, 6.8 ccm <sup>10</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Cl 26.96. Gef. Cl 27.29.

30.45 g Chlorid, in Xylol gelöst, wurden zu 17.4 g Dinatriumhydrochinon, die in Xylol suspendiert waren, gegeben und gekocht. Erst nach 60-stündigem Kochen war die Reaktion des Bodenkörpers zwar nicht neutral, aber nur mehr schwach alkalisch. Das abfiltrierte Xylol hinterließ nach dem Abdestillieren im Vakuum nur 1.1 g braunes Harz, das chlorhaltig war, also verharztes Säurechlorid. Dem Filtrerrückstand entzog kochendes Aceton 0.35 g Hydrochinon, das in farblosen Nadeln gewonnen wurde. Die Verkettung war also eingetreten. Im aliquoten Teil des Niederschlages wurde durch Auslaugen mit kaltem Wasser das Chlornatrium zur Titration gebracht. Statt der theoretisch berechneten 13.25 g wurden so 11.16 g ermittelt. Mithin 84 % Umsetzung. Das vom Kochsalz Befreite war ein amorphes, aschenfreies Pulver, das sich in Alkalien beim Kochen löste, also Estercharakter besaß, sich als unlöslich erwies in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Ligroin, Wasser, Eisessig, Ameisensäure, Oxalsäure- und Malonsäurediäthylester. Aus siedendem Benzylalkohol ließ es sich krystallisieren. Schmp. 235° unter Zersetzung. Die Verseifung mit Natronlauge lieferte Hydrochinon und Hydrochinondiäcetsäure. Danach lag das normale Verkettungsprodukt mit dem sechzehngliedrigen Mittelling vor Hydrochinon-*bis*-oxy-acetylhydrochinon:



0.1960 g Sbst.: 0.4590 g CO<sub>2</sub>, 0.0771 g H<sub>2</sub>O. — 0.2001 g Sbst.: 0.4772 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 63.98, H 4.03.

Gef. » 63.86, 68.41, » 4.34, 4.33.

Die folgenden Körper bezw. Umsetzungen bearbeitete Hr. Buchstab.

*Bis*-α-monobrompropionylhydrochinon,

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O.CO.CHBr.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

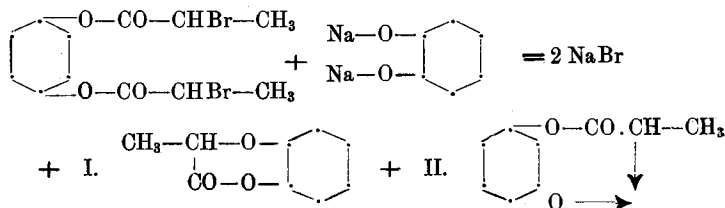
13.4 g Dinatriumhydrochinon, die mit 50 g Benzol übergossen und allmählich mit einer Lösung von 37.1 g α-Brompropionylbromid (2 Mol.) in

Benzol versetzt. Der starken Wärmeentwicklung wegen mußte gekühlt werden. Zur Vollendung der Reaktion wurde etwa eine Stunde gekocht, bis der Bodenkörper neutrale Reaktion zeigte. Das durch Filtrieren gewonnene Bromnatrium wog 17.19 g (ber. 17.65 g). Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte und lieferte 24.8 g Krystalle, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. Farblose Prismen. Schmp. 110°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.50 g Subst.: 26.4 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Br 42.10. Gef. Br 42.17.

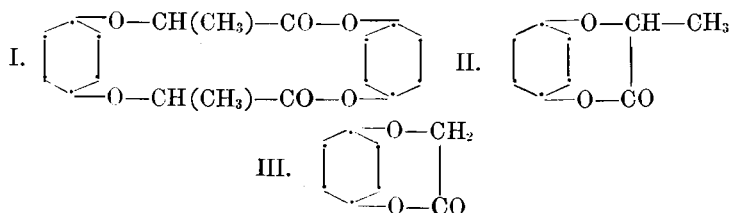
15.2 g dieses Körpers wurden mit 16.6 g Dinatriumbrenzcatechinat und 40 g Xylol 21 Stunden gekocht. Der Bodenkörper reagierte neutral, wog 7.88 g, enthält nach der Titration 6.8 g Bromnatrium (ber. 8.23 g), also 82%. Das Filtrat gab an Natronlauge 7.9 g Rohöl ab, von denen im Vakuum 4.06 g zwischen 120–130° bei 19 mm übergingen (Rückstand 1.65 g). Dieses Destillat erstarrte und erwies sich als Brenzcatechinoxypropionsäurelacton (I), Schmp. 51°. Das von Natronlauge nicht Aufgenommene hinterblieb nach dem Abdestillieren des Xylols bzw. Waschbenzols ölig, 4 g, und zersetzte sich bei dem Versuch der Vakuumdestillation. Es muß den Hydrochinonrest II enthalten haben:



Bei der in den gleichen Mengenverhältnissen durchgeführten Reaktion des Dinatriumresorcins ergab sich folgendes Verhältnis der Endprodukte: 8.52 g Bodenkörper mit 5.8 g Bromnatrium (ber. 8.23 g), also 70%; 6.68 g Rohöl aus der Natronausschüttlung, wovon 3.21 g bei 120° (b = 20 mm) übergingen; Rückstand 1.53 g. Das Destillat, das Spuren von Krystallen zeigte, verharzte. Der neutrale Körper, ein rötliches Öl, wog auch nur 4 g, die sich bei der Vakuumdestillation zersetzten.

14.2 g Bis-brompropionylhydrochinon und 5.75 g Dinatriumhydrochinonat ergaben folgendes Verhältnis der Endprodukte: 8.8 g Salz, darin 5.6 g Natriumbromid (ber. 7.69 g), also 73%; 4.75 g aus der alkalischen Ausschüttlung, die 2.66 g vom Siedeintervall 230–240° bei 22 mm und 0.95 g Rückstand gaben. Das Destillat begann zu krystallisieren, doch war die Menge der Krystalle neben dem Harz zu gering, um mit Sicherheit das nach dem Siedeintervall vermutete Hydrochinon zu identifizieren. Der Rest des Dipropionylkörpers muß in den nicht mit Natronlauge ausziehbaren 3.5 g enthalten sein, die wegen ihrer harzigen Beschaffenheit nicht weiter verarbeitet wurden.

Es bleibt daher unentschieden, ob das dem obigen Essigsäurederivat entsprechende normale Verkettungsprodukt (I) entstanden ist. Jedenfalls ist nicht das Lacton (II) als Ausweichprodukt entstanden:



Um über die Spannungsverhältnisse im Gebilde II bzw. in seinem niedrigeren Homologen III etwas zu erfahren, wurden 15.4 g Dinatriumhydrochinonat mit 50 ccm Benzol übergossen und mit 20.2 g (1 Mol.) Bromacetyl bromid in 50 ccm Benzol versetzt und schließlich 8 Stunden gekocht. Auch nach dieser Zeit war die Reaktion des Bodenkörpers noch stark alkalisch. Die Titration des Bromnatriums ergab 73 % Umsetzung. Das Verkettungsprodukt war harzig, konnte weder im Vakuum destilliert noch kristallisiert werden. Beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge trat unter Wärmeentwicklung sofort Spaltung ein. Durch Salzsäure wurde Hydrochinon, Schmp. 169°, aber keine Hydrochinondiacetsäure abgeschieden. Der analoge Versuch beim Resorcin hatte bekanntlich Resorcindiacetsäure ergeben. Mit Rücksicht auf die beschriebenen unerquicklichen Eigenschaften der Umsetzungsprodukte wurden weitere Reaktionen mit den folgenden Hydrochinonderivaten nicht angestellt.

*Bis- $\alpha$ -monobrombutyrylhydrochinon*,  $C_6H_4(O.CO.CBrH.C_2H_5)_2$ .

Aus 13.41 g Dinatriumsalz und 39.54 g Säurebromid in 100 g Benzol erhalten 16.98 g Bromnatrium (ber. 17.66). 26.4 g Krystalle. Farblose Blättchen (aus Benzol unter Zusatz von Ligroin). Schmp. 67–68°, Löslichkeit wie beim Propionderivat.

0.50 g Sbst.: 24.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$ . Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.36.

*Bis- $\alpha$ -monobromisobutyrylhydrochinon*,  $C_6H_4[O.CO.CBr(CH_3)_2]_2$ .

Aus 36.92 g Säurebromid und 12.5 g Salz: 20.8 g Krystalle. Farblose Nadeln, Schmp. 120°. Löslichkeit wie zuvor.

0.7323 g Sbst.: 35.7 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_{14}H_{16}Br_2O_4$ . Ber. Br 39.21. Gef. Br 39.36.

*Bis- $\alpha$ -monobromisovalerylhydrochinon*,

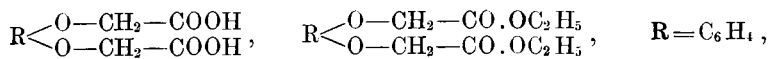
$C_6H_4[O.CO.CBrH.CH(CH_3)_2]_2$ .

Aus 39.73 g Bromid 21.4 g Krystalle. Farblose Blätter (aus Alkohol), Schmp. 53°.

0.50 g Sbst.: 23.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.90.

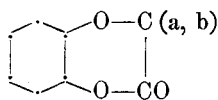
Durch die mitgeteilten Beobachtungen ist nachgewiesen worden, daß bei der Darstellung der Bis-Derivate:



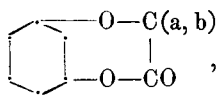
Brenzcatechin und Resorcin im Gegensatz zum Hydrochinon auch die Monosubstitute liefern. Bei den Halogenkörpern der folgenden Typen sind alle gewünschten Kombinationen erhalten worden:

	<i>ortho</i> :	<i>meta</i> :	<i>para</i> :
$R \begin{array}{l} \diagup O-CH_2-CO \cdot Cl \\ \diagdown O-CH_2-CO \cdot Cl \end{array}$	Schmp. 49—50° Sdp. 213° b = 41 mm	— 232° 12—60 mm	84° 240—250° 12—100 mm
$R \begin{array}{l} \diagup O-CHBr-CH_3 \\ \diagdown O-CHBr-CH_3 \end{array}$	Schmp. 62° Sdp. 227° b = 15 mm	66° 217—220° 10 mm	110° — —
$R \begin{array}{l} \diagup O-CHBr-C_2H_5 \\ \diagdown O-CHBr-C_2H_5 \end{array}$	Schmp. 75—76° Sdp. — b —	— 225—227° 19 mm	67—68° — —
$R \begin{array}{l} \diagup O-CBr(CH_3)_2 \\ \diagdown O-CBr(CH_3)_2 \end{array}$	Schmp. — Sdp. 195—200° b = 20 mm	61° 227—228° 20 mm	120° — —
$R \begin{array}{l} \diagup O-CHBr-CH(CH_3)_2 \\ \diagdown O-CHBr-CH(CH_3)_2 \end{array}$	Schmp. — Sdp. 220—225° b = 20 mm	— 227—228° 20 mm	53° — —

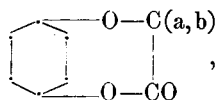
Von den Lactonen:



I.



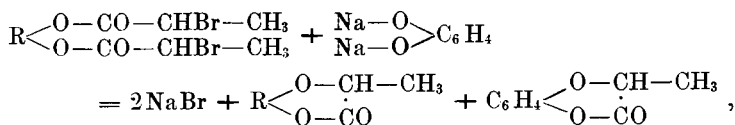
II.



III.

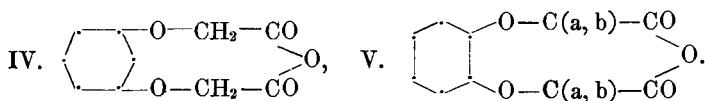
konnten die vier des Brenzcatechins aus Dinatriumssalz mit einer Molekel Bromfettsäurebromid in normaler Reaktion erhalten werden. Die des Resorcins (II) und Hydrochinons (III) wurden nicht erhalten. Speziell beim Resorcin ist nachgewiesen worden, daß der Fettsäurerest zweimal eintrat. Das Ringsystem I ist offenbar sehr begünstigt, denn überall, wo sich Brenzcatechin der Bildung größerer

Ringe widersetzt, wird ein Lacton als Ausweichprodukt erhalten, so z. B. bei den Prozessen:

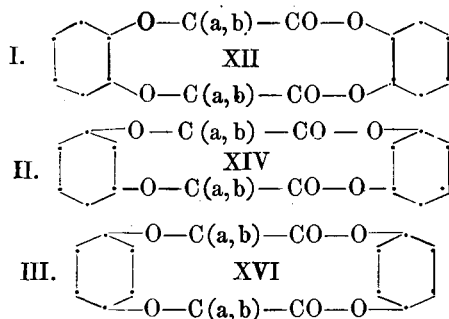


wo R *ortho*-Phylen bedeutet, für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> sowohl *ortho*-, als *meta*- und *para*-Dioxysalze gewählt wurden. Auch hier gelang es nicht, die entsprechenden Lactone II und III nachzuweisen.

Resorcindiacetsäure gibt beim Erhitzen auch kein Anhydrid (IV), wie solche von den entsprechenden homologen Brenzcatechin-derivaten (V) früher beschrieben wurden<sup>1)</sup>:



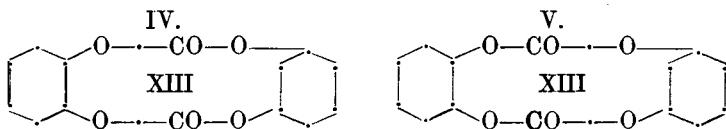
Die Versuche zu Synthesen der gliederreicheren Mittelringe:



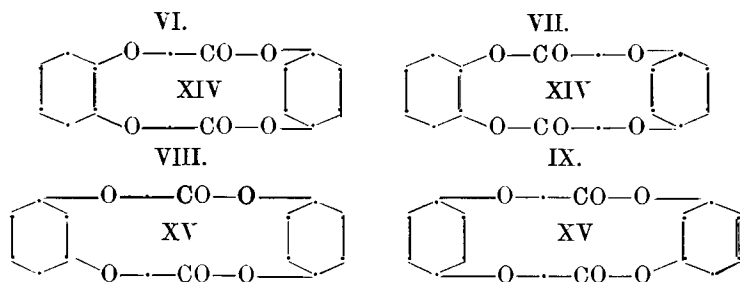
fürten nur in einem Fall zu einem reinen Produkt (III mit a=b=H), sonst trat zwar die Bildung des Natriumchlorids bzw. -bromids in hohem Betrag ein, aber die Verkettungsprodukte waren harzig. Durch die Isolierung der Verseifungsprodukte können indirekt als existenzmöglich nachgewiesen gelten:

I mit a=b=H; II mit a=b=H und a=H; b=CH<sub>3</sub>.

Dagegen sind keine Anhaltspunkte gewonnen worden, die auf die Existenz der unsymmetrischen Kombinationen:



<sup>1)</sup> C. A. Bischoff, diese Berichte **33**, 1692 [1900].



schließen ließen. Soweit in den 6 Fällen, die angesetzt wurden, Brenzcatechin beteiligt war, entstanden auch hier als »Ausweichprodukte«, die oben erwähnten Lactone.

### 376. C. A. Bischoff: Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin.

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

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Die Äthylenester der Glykol- (I) und Oxalsäure (II) wurden früher <sup>1)</sup> beschrieben. Ersterer schmolz bei 31°, letzterer bei 143°. Nach den Siedepunkten wurden sie als den einfachen Molekulargewichten entsprechend aufgefaßt:



Später hat L. Henry <sup>2)</sup> durch Vergleichung der Siedepunkte mit denen analoger Körper die Ansicht ausgesprochen, die Körper entsprächen Polymeren der gezeichneten einfachen Formeln. Bei der wiederholten Untersuchung mit größeren Materialmengen wurde beobachtet, daß außer den früher beschriebenen Modifikationen noch je eine höher schmelzende existiert, doch ist es bisher nicht gelungen, jede so weit von der niedriger schmelzenden Form zu befreien, daß Molekulargewichtsbestimmungen in einwandfreier Weise hätten ausgeführt werden können. Es wurden ferner die homologen Äthylenester der Milch-,  $\alpha$ -Oxy-butter-, -isobutter- und -isovaleriansäure dargestellt, und ferner wurden die entsprechenden Lactonringe aus Glycerin hergestellt, bei denen keine Polymeren auftraten. Das der Formel I

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte **27**, 2940 [1894].

<sup>2)</sup> Bull. Acad. Roy. de Belgique **1902**, 558.