

Dichloracetylkatechin löst sich leicht in Alkohol und Essigäther, schwer in Aether und schmilzt bei 169°.

Monobromacetkatechin, $C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. Acetylkatechin in Eisessig entfärbt nur sehr wenig Brom, bei 2 Theilen Acetylkatechin auf 1 Th. Brom verschwindet die Farbe nicht mehr. Daher wurde später nur 1 Th. Brom auf 3 Th. Acetylkatechin angewendet. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag gut auf Porzellan, aber nicht in der Wärme getrocknet. Aus ihrer Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die Verbindung in prächtigen, schneeweissen, asbestähnlichen Nadeln, die gegen 120° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}BrO_{11}$
C	51.92	51.99
H	4.13	3.64
Br	— 14.06	13.87.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen der Chlorverbindung. Mit verdünntem Alkali gekocht, färbt sich die Lösung schön blutroth, wahrscheinlich von einem Oxykatechin, das bei Säurezusatz in gelben Flocken ausfällt und das Beizen zwar nicht gerade schön, aber eigenthümlich anfärbt.

Die vorstehenden Bestimmungen scheinen für das Katechin die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ festzustellen, welche der von Schützenberger und Rack aufgestellten Formel $C_{22}H_{22}O_9$ am nächsten kommt.

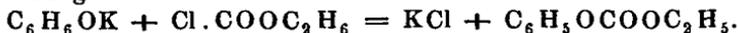
Berlin.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.

183. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers auf Phenole.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXVI; eingegangen am 25. März 1880.)

Im Jahre 1864 hat M. Fatianoff¹⁾ durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumphenolat den Phenyläthylkohlensäureäther als bei 234° siedende, farblose Flüssigkeit erhalten; nach der Gleichung:



Als ich diese Reaction auf die Pyrogallussäure anwendete, kam ich zu interessanten Ergebnissen, die mich veranlassten, die Untersuchung auf eine Reihe von Phenolen auszudehnen. Im Folgenden theile ich mit, was ich dabei gefunden habe.

Die Phenolate wurden bereitet durch Vermischen der Phenole mit gepulvertem Kali; hierauf wurde der Chlorkohlensäureäther tropfen-

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1864, 77.

weise hinzugefügt. Die anfangs im allgemeinen stürmische Reaktion wurde bald ruhiger und musste durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden.

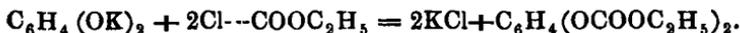
Hydrochinon.

Das Produkt der Reaktion ist eine feste Masse. Entzieht man ihr das Chlorkalium durch Wasser, so bleibt ein weisser Körper zurück, der aus absolutem Alkohol in grossen, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 101° schmelzen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$			Analyse	
			I	II
C_{12}	144	56.69	56.33	56.59
H_{14}	14	5.51	5.33	5.68.

Demnach hat sich der Körper nach der folgenden Gleichung gebildet:



Dieser Dikohlensäurephenylendiäthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Kochendes Anilin verändert ihn nicht; Säuren und Alkalien greifen ihn auch beim Erwärmen nicht an.

Resorcin.

Beim Resorcin entsteht neben Chlorkalium ein schweres Oel, das zwischen weiten Temperaturgrenzen übergeht. Hr. E. Custer, der die mühsame Trennung der hier entstehenden Produkte durch fraktionirte Destillation bewerkstelligt hat, war so freundlich mir mitzutheilen, dass sich im wesentlichen der Mono- und Diäthyläther des Resorcins bilden. Hr. Custer hat durch die Wage nachgewiesen, dass schon während der Reaktion die ganze Kohlensäure des Chlorkohlensäureäthers entweicht.

Brenzcatechin.

Auch hier entsteht ein Oel, dasselbe geht bei der Destillation unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage zu einem weissen Körper, der aus absolutem Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 118° schmelzen. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_7H_4O_3$:

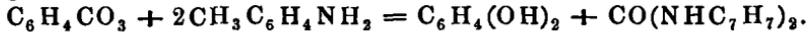
Berechnet für $C_7H_4O_3$			Analyse	
C_7	84	61.79	61.82	
H_4	4	2.92	3.17	

Die Bildung des Körpers wird durch diese Formel veranschaulicht:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2Cl-COOC_2H_5 = 2KCl + (C_2HO_5)_2CO_3 + C_6H_4CO_3.$$

Mit der angenommenen Zusammensetzung steht das Verhalten des Körpers zu Orthotoluidin im Einklang. Wird er mit diesem eine halbe Stunde lang gekocht, so scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech den Geruch der Cyanate entwickeln und bei 241° schmelzen, nachdem sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirt worden sind. Sie erweisen sich dadurch als Diorthotolyharnstoff. Wird das überschüssige Toluidin nach dem Ansäuern mit Aether geschüttelt, so hinterlässt dieser farblose Prismen, die bei 102° schmelzen und sich auch in jeder Beziehung als Brenzcatechin erweisen.

Der Diorthotolyharnstoff hat sich also nach dieser Gleichung gebildet:



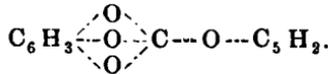
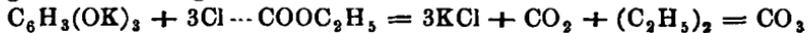
Pyrogallussäure.

Das bei der Einwirkung erhaltene, braune Oel wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann destillirt. Zwischen $250-80^{\circ}$ ging eine Flüssigkeit über, die rasch zu einem weissen Körper von aromatischem Geruch erstarrte. Der grösste Theil des Kolbeninhaltes verkohlt bei der Destillation, weshalb die Ausbeute stets eine schlechte war.

Der Körper löst sich leicht in absolutem Alkohol und fällt in perlmutterglänzenden Schuppen aus, die nach mehreren Krystallisationen bei 105° constant schmelzen. Die Analyse lieferte Werthe, welche auf die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ führen:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$			Analyse		
			I	II	III
C_9	108	60.00	60.31	59.84	59.88
H_8	8	4.45	4.85	4.99	5.04.

Erinnert man sich an das oben mitgetheilte Verhalten des Resorcins und Brenzcatechins, so wird die Bildung des Körpers nach folgender Gleichung sehr einleuchtend:



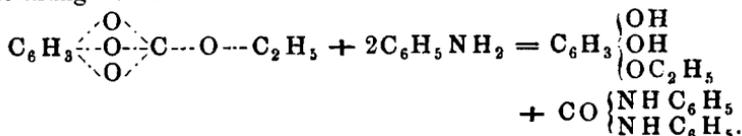
Der Körper wäre demnach ein Aether der vierbasischen Kohlensäure. Dieser Voraussetzung entspricht sein Verhalten gegen Aminbasen, mit welchen er beim Kochen sehr leicht und schnell Harnstoffe liefert. Dieselben wurden besonders erkannt durch den Geruch der Cyanate, den sie beim Erhitzen entwickeln, am Schmelzpunkt und durch die Analyse. Ich stellte so dar Carbanilid, Diorthotylharnstoff, Dibromphenylharnstoff u. s. w.

Nun giebt allerdings der Orthokohlensäureäthyläther, wie A. W. Hofmann¹⁾ gezeigt hat, mit Ammoniak nicht Harnstoff, sondern Guanidin. Ich habe mich aber durch den Versuch überzeugt, dass Anilin mit dem Orthokohlensäureäthyläther Carbanilid bildet. Die Einwirkung erfolgt hier erst bei 280° im zugeschmolzenen Rohr; die beim Erkalten reichlich ausgeschiedenen Nadeln schmolzen bei 235°. Sie wurden umkrystallisirt und analysirt, wobei sie die auf die Formel des Carbanilids stimmenden Werthe gaben:

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O		Analyse
C ₁₃	156	73.59	73.56
H ₁₂	12	5.66	6.01.

Für die oben angenommene Constitution des Körpers spricht auch, dass er durch concentrirte Salzsäure (bei 200°) in Pyrogallussäure, Kohlensäure und Chloräthyl zerlegt wird. Natronlauge verseift ihn schon in der Kälte unter Bräunung (Pyrogallussäure) und Abspaltung von Kohlensäure: die Nachweisung von Alkohol wurde nicht versucht.

Die Einwirkung des Anilins auf den Körper geht nach folgender Gleichung vor sich:



Dementsprechend gab die Reaktionsmasse mit Eisenoxydulsalz die dem Pyrogallussäureäthyläther²⁾ (allerdings auch der Pyrogallussäure) eigenthümliche Reaction.

Phloroglucin.

Das Phloroglucin stellte ich nach der von Barth und Schreder³⁾ kürzlich angegebenen Methode dar. In reinem Zustande schmolz es bei 206°.

Durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers erhielt ich daraus einen steifen Syrup, der nicht fest wurde und sich bei der Destillation zersetzte. Ich konnte ihn auf keine Weise in eine für die Analyse geeignete Form bringen. Gegen Aminbasen verhält er sich wie der Körper aus Pyrogallussäure; er könnte mit diesem isomer sein.

Orthokresol.

Wird das bei der Reaction entstandene Oel wiederholt mit concentrirter Natronlauge geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen,

1) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 107.

2) A. W. Hofmann, diese Berichte XI, S. 797.

3) L. Barth und J. Schreder, diese Berichte XII, S. 417 und 508.

so erhält man es durch Destillation sofort rein als bei 235—37° siedende, dünne, schwach gelbe Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch.

Die Analyse bestätigt die Bildung des erwarteten Tolyläthylkohlen säureäthers:

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$			Analyse
C_{10}	120	66.66	66.38
H_{12}	12	6.66	6.76.

Metakresol.

Auf dieselbe Weise wie beim Orthokresol erhält man hier eine bei 245—47° siedende Flüssigkeit, die nach der ersten Destillation farblos ist, bei weiterem Destilliren aber bräunlich wird durch theilweise Zersetzung; daher auch die Analysen nicht gut stimmen:

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$			Analyse			
			I	II	III	IV
C_{10}	120	66.66	67.09	67.19	67.30	67.30
H_{12}	12	6.66	6.84	6.96	6.81	6.77.

Wonach der Körper, wie der vorige, diese Zusammensetzung hat:



Parakresol.

Aus Parakresol erhält man ganz auf dieselbe Weise eine bei 245° siedende, dünne, gelbe Flüssigkeit von dem Geruch der beiden vorigen. Die Analyse erweist sie als isomer mit denselben:

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$		Analyse
C	66.66	66.53
H	6.66	6.68.

Die drei isomeren Körper entstehen in reichlicher Menge; sie werden von Alkalien auch beim Erwärmen nicht verändert.

Orcin.

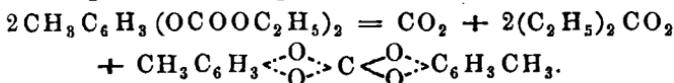
Ein bei der Reaktion gebildetes, steifes Oel lässt nach der Destillation in der Kälte einen festen Körper ausfallen; derselbe ist in absolutem Alkohol schwer löslich und fällt in gelblichen Nadeln aus, die bei 195° schmelzen, wobei sie sich zersetzen. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ hin:

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$			Analyse	
			I	II
C_{15}	180	70.31	70.86	70.09
H_{12}	12	4.69	5.13	4.98.

Ich denke mir den Körper aus einer ursprünglich gebildeten Verbindung:



nach der folgenden Gleichung entstanden:



In der That entwickelt sich bei der Reaktion reichlich Kohlensäure.

Die Menge dieses Körpers war gegenüber den flüssigen Produkten sehr gering. Diese letzteren siedeten zwischen 90—360° unter beträchtlicher Zersetzung. Aus ihnen ein chemisches Individuum zu isoliren war mir nicht möglich.

β -Naphtol.

Aus β -Naphtol erhielt ich eine weisse, talgartige Masse, die ausser in Wasser in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Nach dem Verdunsten derselben hinterbleibt sie als Oel, das bald fest, aber nicht krystallinisch wird. Ich reinigte den Körper durch Destillation, die er, ohne sich zu verändern, erträgt, indem er bei 298—301° übergeht. Das Destillat ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bald zu der erwähnten, weissen, amorphen Masse erstarrt. Diese schmilzt schon durch die Wärme der Hand. Sei besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt.

Die Analysen führten zu der Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$:

Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_4$		Analyse			
		I	II	III	
C_{25}	300	77.32	76.69	77.13	77.44
H_{24}	24	6.19	6.04	6.00	6.48.

Auch hier erleidet also der ursprünglich gebildete Körper $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCOOC}_2\text{H}_5$ Zersetzung und zwar nach der Gleichung:



Wie die bei der Reaktion auftretende Kohlensäure beweist, tritt diese Zersetzung im Augenblicke der Bildung des Körpers ein.

Mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt, zerfällt der Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther in Naphtol, Kohlensäure und Chloräthyl.

Anilin wirkt nur sehr schwer auf den Aether ein. Die beiden Körper wurden im Schiessrohre während 8 Stunden auf 300° erhitzt; es bildete sich dabei eine kleine Menge Carbanilid, das durch die Cyanatprobe und den Schmelzpunkt erkannt wurde.

Der Aether hat einen schwachen, sehr angenehmen, aromatischen Geruch; er wird auch in der Wärme von Alkalien nicht angegriffen. An der Luft wird er allmählich bräunlich.

α - Naphtol.

Das Produkt der Reaktion ist ein fleischfarbenedes Oel. Zur Entfernung von überschüssigem Naphtol wird es mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen. Es erstarrt schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit zu einem Haufwerk von grossen Krystallen, die bei 31° schmelzen. Diese sind leicht in kaltem, absoluten Alkohol löslich: setzt man dieser Lösung so viel Wasser zu, dass eine bleibende Emulsion entsteht, so scheiden sich in der Kälte grosse, rhombische Tafeln ab, die farblos sind und ebenfalls bei 31° schmelzen. Die Analyse erweist sie als Naphtyläthylkohlen säureäther: $C_{10}H_7OCOOC_2H_5$:

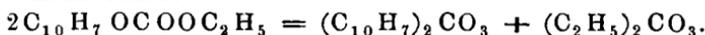
Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$		Analyse	
C_{13}	156	72.22	72.07
H_{12}	12	5.56	5.80.

Beim Kochen erleidet dieser Aether eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung; erhitzt man ihn in einem langhalsigen Kolben, so destillirt Alkohol über; derselbe wurde durch die Jodoformreaction nachgewiesen. Das Jodoform wurde am Geruch, der Krystallform und dem Schmelzpunkt erkannt. Gleichzeitig mit dem Alkohol entweicht Kohlensäure. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu gelben Prismen, die in absolutem Alkohol sehr schwer löslich sind und daraus in feinen, verfilzten, schwefelgelben Nadeln krystallisiren. Neben jenen Prismen findet sich im Kolben viel Naphtol. Der gelbe Körper schmilzt bei 240° und lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

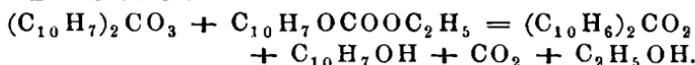
	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_2$		Analyse	
			I	II
C_{21}	252	85.13	84.75	85.39
H_{12}	12	4.05	4.18	4.51.

Auf Grund dieser Thatsachen erkläre ich mir die Bildung des Körpers nach folgenden Gleichungen:

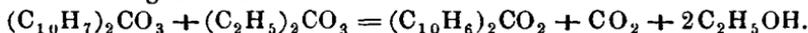
Erste Phase:



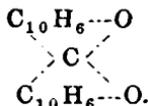
Zweite Phase:



Da ich den Kohlensäurediäthyläther unter den Spaltungsprodukten nicht aufgefunden habe, so nehme ich neben der letzten Reaction noch die folgende an:



Dem gelben Körper käme hiernach diese Constitution zu:



Damit steht die grosse Beständigkeit desselben gegen Alkalien im Einklang; die stärkste Kalilauge greift ihn bei tagelangem Erhitzen auf 280° nicht an. Selbst schmelzendes Kali zersetzt ihn nur langsam zu Naphtol und Kohlensäure.

Die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Naphtolkern ist unter Umständen, wie sie hier vorliegen, bisher unerhört. Es wäre daher erwünscht gewesen, die angenommene Molekulargrösse durch die Dampfdichte zu bestätigen. Ich musste auf diese Controle verzichten, da der Körper nicht unzersetzt flüchtig ist.

Berlin, März 1880.

184. Hermann Lönnies: Ueber die γ -Sulfoisophtalsäure und die γ -Oxyisophtalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.¹⁾

(Eingegangen am 27. März 1880.)

Ich hatte die Untersuchung der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isophtalsäure entstehenden Sulfosäure und der ihr entsprechenden Oxysäure unternommen und fast zum Abschluss gebracht, als in dem 5. Heft dieser Berichte, 491, eine denselben Gegenstand behandelnde Arbeit von K. Heine veröffentlicht wurde.

¹⁾ Ich muss hier eine kleine Ungenauigkeit berichtigen, welche sich in die letzte Mittheilung von Remsen (Diese Berichte XIII, 350) eingeschlichen hat. Derselbe schreibt: „Da ich mir früher ausdrücklich das Studium der Sulfoisophtalsäure vorbehalten habe (Diese Berichte XI, 2088), so ist es schwer einzusehen, wie Jacobsen dazu kommt, dasselbe Studium zu unternehmen“. Bei mir heisst es hingegen (Diese Berichte XII, 2319) „Einer meiner Schüler beschäftigt sich mit ihrer (der Sulfoisophtalsäure) Darstellung aus Isophtalsäure und Schwefelsäure. Sie wird vermuthlich in ihren Eigenschaften von Remsen's vermeintlicher Sulfosäure sehr auffallend verschieden sein“. Hieraus und aus dem ganzen weiteren Zusammenhange ist deutlich genug zu entnehmen, dass die „Darstellung“ der 1, 3, 4 Sulfoisophtalsäure, falls diese auf dem angegebenen Wege allein oder neben ihren Isomeren erhalten werden konnte, nur die Vergleichung mit der von Remsen beschriebenen „vermeintlichen“ Sulfoisophtalsäure zum Zweck hatte. Für den Fall der Uebereinstimmung wurde ihr weiteres Studium weder von meiner, noch von einer andern Seite in Aussicht gestellt. In dem mir wahrscheinlichen Falle vollständiger Verschiedenheit würde die Säure allerdings auch näher untersucht worden sein, eben um möglichst deutlich zu zeigen, dass Remsen's vermeintliche Sulfoisophtalsäure eine ganz andere Säure sei. Die Untersuchung der faktisch aus Schwefelsäure und Isophtalsäure entstehenden 1, 3, 5 Oxyisophtalsäure wird Remsen durch seinen Vorbehalt, der sich nur auf die eine, bestimmte, von ihm beschriebene Säure bezieht, vollends nicht allen übrigen Chemikern haben verschliessen wollen.

O. Jacobsen.