

Die rühmlich bekannte Glas-Instrumenten-Fabrik der HHrn. Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau (Thüringen) hat mir nach meinen Angaben den Apparat billig und in tadelloser Vollkommenheit angefertigt.

Athen. Universitätslaboratorium, 4. October 1894.

508. R. Anschütz und W. Posth: Ueber zwei cyclische Ester des Brenzcatechins.

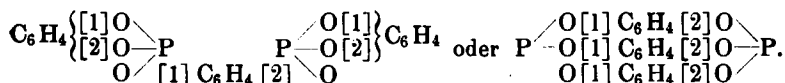
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. October.)

Im Anschluss an meine in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Salicylsäure, ihre Isomeren und Homologen, sowie auf Phenol¹⁾ prüfte ich auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin, von dem mir damals nur eine kleine Menge zur Verfügung stand. Auf diesen Versuch bin ich kürzlich wieder zurückgekommen, als mich Hr. Dr. Spiegel in Grube Messel mit einem ausgezeichnet schönen Präparat von Brenzcatechin erfreute. Das Brenzcatechin wird von der Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt als Nebenproduct gewonnen und im Zustand völliger Reinheit in den Handel gebracht.

Mit Hrn. Dr. Posth habe ich die Einwirkung anorganischer Chloride auf Brenzcatechin untersucht und werde im Nachfolgenden Einiges über den Phosphorigsäureester und den Schwefligsäureester des Brenzcatechins mittheilen.

Phosphorigsäureester des Brenzcatechins,



Wir erwarteten, dass sich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin zunächst der Körper: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{O} \\ [2] \text{O} \end{Bmatrix} \text{P} \text{Cl}$ bilden würde, entsprechend der Verbindung, die aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid in so glatter Reaction entsteht: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COO} \\ [2] \text{O} \end{Bmatrix} \text{P} \text{Cl}$.

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 301, 333; 253, 105; 273, 73.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, diese Verbindung zu fassen¹⁾, wohl aber erhielten wir einen chlorfreien, phosphorhaltigen Brenzcatechin-abkömmling, der nach der Analyse und dem sehr hochliegenden Siedepunkt drei an Phosphor gebundene Brenzcatechinreste enthält. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine mit Phosphortrichlorid versetzte Lösung von Brenzcatechin in Benzol am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt und hierauf das Lösungsmittel unter stark vermindertem Druck abgedunstet. Der Rückstand lieferte unter so stark vermindertem Druck, wie er sich mittels der Kahlbaum'schen selbstthätigen, stetig wirkenden Quecksilber-luftpumpe²⁾ ohne Schwierigkeit erreichen und während der Destillation beständig erhalten lässt, zwei Hauptfractionen. Die höchst-siedende ging unter 1 mm Druck bei 202—203° constant über (Bad-temperatur 215°) und lieferte bei der Analyse auf die Formel $C_9H_6O_3P$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_9H_6O_3P$.

Procente: C 55.96, H 3.11, P 16.06.

Gef. » » 55.17, 55.23, » 3.16, 3.25, » 15.89, 15.52.

Nach diesen Analysen, deren Kohlenstoff-Bestimmungen nicht so gut sind, als dies wünschenswerth wäre, hat man die Verbindung als Phosphortrichlorid aufzufassen, dessen Chlor durch Brenzcatechinreste ersetzt ist. Die empirische Formel $C_9H_6O_3P$ ist daher zu verdoppeln, wofür auch der sehr hohe Siedepunkt spricht. Demnach kommen für den neuen Ester die oben bereits angeführten Structurformeln in Betracht. Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft sehr leicht veränderlich ist, wobei sie in einen festen, bei 100—101° schmelzenden Körper übergeht, den wir noch nicht genauer untersucht haben.

Schwefligsäureester des Brenzcatechins, $C_6H_4\left\{\begin{matrix} [1]O \\ [2]O \end{matrix}\right\}SO$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Benzollösung äqui-molecularer Mengen Brenzcatechin und Thionylchlorid am Rückfluss-kühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt. Man filtrirt von einem festen Nebenproduct ab, verdunstet das Benzol unter stark vermindertem Druck und destillirt das flüssige Reactionsproduct. Der so dargestellte Schwefligsäureester des Brenzcatechins bildet eine farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, spec. Gewicht 1.409 bei 15° Ihr Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei 210—211°, unter 16 mm Druck bei 98.5—99° (Badtemperatur 110°). Die Dämpfe des Esters

¹⁾ Wie ich aus dem Hefte 14 dieser Berichte S. 2569 ersehe, ist es Hrn. Knauer unter Leitung von Hrn. Prof. Michaelis gelungen, diese Verbindung zu gewinnen. Anschütz.

²⁾ Diese Berichte 27, 1386.

riechen unangenehm und reizen die Augen zu Thränen. Die Analysen ergaben gut auf die Formel $C_6H_4SO_3$ stimmende Werthe:

Berechnet für $C_6H_4SO_3$.

Procente: C 46.15, H 2.57, S 20.51.

Gef. » » 45.92, » 2.58, » 20.70.

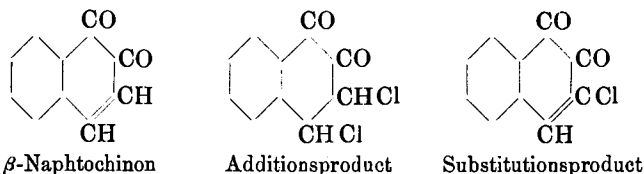
Bonn, im August 1894.

504. Th. Zincke und M. Schmidt: Ueber Halogenadditionsproducte von α - und β -Naphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 13. October.)

Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Monohalogen-derivate des β -Naphtochinons¹⁾ beobachteten wir, dass Chlor und Brom nicht direct substituierend auf β -Naphtochinon wirken, sondern dass sich zunächst Additionsproducte bilden, aus welchen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff die Substitutionsproducte entstehen²⁾:

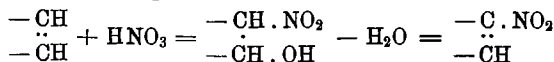


Wir haben diese Additionsproducte jetzt näher untersucht und unsere Versuche auch auf α -Naphtochinon ausgedehnt, welches ein

¹⁾ Diese Berichte 27, 733.

²⁾ Ich bin geneigt, alle Substitutionserscheinungen in ähnlicher Weise zu erklären, eine directe Substitution also nicht mehr anzunehmen, sondern immer zunächst Addition eines Moleküls, sei es Halogen, Salpetersäure oder Schwefelsäure und dann Austritt von Halogenwasserstoff resp. Wasser.

Bei den sogen. ungesättigten Verbindungen, in welchen wir zur Zeit doppelte Kohlenstoffbindungen oder freie Affinitäten annehmen, ist ein solcher Vorgang ohne Weiteres verständlich; die Bildung von Nitroderivaten ergiebt sich beispielsweise aus folgendem Schema:



Bei den sogen. gesättigten Verbindungen wird man allerdings mit dem Dogma von der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes brechen müssen, da sonst eine Anlagerung in demselben Sinne wie bei den ungesättigten nicht denkbar ist.

Th. Zincke.