

den Curie's scheinen mir nur auf dem Alter der Substanz resp. auf abweichenden Versuchsbedingungen zu beruhen.

Jedenfalls ist bis jetzt nur Wismuth, also nichts, was auf das Vorhandensein eines neuen Elementes in den Poloniumpräparaten hindeutet, gefunden worden, sodass diese Bezeichnung gegenwärtig nur als eine kürzende Unterscheidung aufzufassen ist, zumal Curie nachgewiesen hat, dass Metallen durch Bestrahlung mit intensiven Radiumstrahlen vorübergehend die Eigenschaft der Radioactivität mitgetheilt werden kann.

Braunschweig, Mai 1900.

263. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LII. Derivate des Brenzcatechins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des¹⁾Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

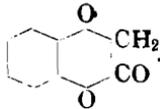
Von den für meine Verkettungen in Betracht kommenden Derivaten des Brenzcatechins ist die Darstellung der

Brenzcatechinmonoacetsäure, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{O.CH}_2.\text{CO.OH}$,

W. Majert¹⁾ patentirt worden. Es wird entweder Brenzcatechinalkali mit Chloressigsäure umgesetzt, oder Monobenzolsulfonbrenzcatechinester mit Chloressigsäure in Reaction gebracht und die Sulfonverbindung durch Alkali gespalten:



Zur Reinigung der Letzteren wird ferner²⁾ das bei 54° schmelzende, bei 242° siedende Anhydrid benutzt:



¹⁾ D. R.-P. 87336, 87668, 87669. Vergl. Ch. Moureu, Bull. soc. chim. [3] 21, 107.

²⁾ G. Tobias, D. R.-P. 89593.

Dasselbe Anhydrid (Lacton) entsteht auch aus dem Brenzcatechinmonoacetsäureäthylester¹⁾. Neben obiger Monosäure bildet sich auch die Brenzcatechindiacetsäure, Schmp. 172—174^o ²⁾.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Dinatriumbrenzcatechinat wurde durch Auflösen der berechneten Menge Brenzcatechin (22 g) in alkoholischer Natriumäthylatlösung hergestellt und durch Erhitzen im Vacuum vom Alkohol befreit. An der Luft färbt es sich schwarz³⁾. Das Erhitzen mit 100 g Brompropionsäure- (A), 110 g Brombuttersäure- (B), 110 g Bromisobuttersäure- (C), 120 g Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) dauerte 4 Stunden bei 160^o. Die Trennung des entstandenen Bromnatriums mit Aether (I) gelingt weniger gut als die mit Aceton (II). Bei vollständiger Umsetzung sollten 41.2 g Bromnatrium (Br = 77.67 pCt.) entstehen.

Erhalten:

	A		B		C		D	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Rohes NaBr	39.88 g	39.79 g	54.1 g	39.7 g	40.5 g	40.3 g	40.24 g	38.56 g
Proc. Br	74.47	72.88	55.06	72.36	69.33	69	68.57	63.03
Reducirtes NaBr	38.14	37.34	38.29	37	36.14	35.8	35.52	31.26
Rohöl { ber.	89.6	89.6	99.6	99.6	99.6	99.6	109.6	109.6
gef.	91.53	97.7	87.9	105.38	94	97.02	109.41	117.0
davon -200 ^o an der Luft	41.96	45.01	39.53	54.51	45.38	52.77	54.75	71.7
Verkettungs- { gef.	49.02	52.69	46.8	70.33	47.1	43.72	53.25	43.6
product { ber.	62	62	67.6	67.6	67.6	67.6	73.2	73.2
Proc. d. Umsetzung aus NaBr ber.	92.81	90.6	92.93	90	87.72	86.89	86.21	75.87

Die Rectification der Vorläufe an der Luft und der Verkettungsproducte im Vacuum ergab die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mengen. Bei A I und bei B I wurde die höchste Fraction des Vorlaufs mit 5.62 bzw. 6.94 g zu der Vacuumdestillation hinzugenommen, was aber das Bild gegenüber der anderen nicht wesentlich änderte. Bei D I fand im Vacuum durch plötzliches Aufschäumen ein grösserer Verlust statt, sodass von einer Aufführung der Einzelfractionen abgesehen werden soll. Die ersten Fractionen sind bei II (Aceton).

¹⁾ Ch. Moureu, l. c.

²⁾ l. c.

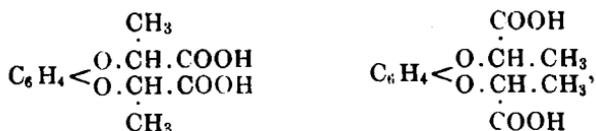
³⁾ Forcrand, Ann. Chim. et Phys. 30, 66.

natürlich stets grösser als bei I (Aether), was sich aus der Siedepunktdifferenz dieser Lösungsmittel erklärt.

	A		B		C		D	
	I	II	I	II	I	II	I	II
—100°	8.08 g	12.62 g	8.87 g	15.6 g	0.36 g	16.73 g	8.43 g	17.05 g
100—110°	0.73	2.7	0.65	1.8	0.42	2.95	0.62	0.93
110—120°	0.63	1.88	0.36	1.76	0.81	1.01	1.01	1.57
120—130°	0.9	1.6	0.44	1.77	0.53	1.19	1.3	2.6
130—140°	1.58	1.95	0.9	2.12	0.57	1.32	2.58	2.17
140—150°	2.18	2.45	1.33	2.49	1.62	1.55	3.13	2.14
150—160°	7.78	4.39	1.66	3.5	4.86	2.83	4.52	3.47
160—170°	6.56	4.52	6.08	5.06	9.62	7.35	5.0	7.85
170—180°	4.87	5.53	6.92	7.45	5.93	6.62	6.4	14.95
180—190°	3.08	2.9	5.38	7.11	5.08	5.2	13.09	9.75
190—200°	5.62	4.47	6.94	5.85	6.58	6.02	8.67	9.22
Summe	41.96	45.01	39.33	54.51	45.38	52.77	54.75	71.7
Verlust	0.55	—	1.57	0.54	1.52	0.53	1.41	1.7
bei	5 mm	4 mm	7 mm	6 mm	7 mm	4 mm	s. o.	3 mm
—100°	6.09	1.9	4.72	4.61	3.25	3.55	—	2.45
100—110°	0.55	0.55	1.93	2.32	1.52	2.05	—	1.75
110—120°	0.9	0.45	1.74		8.14	7.0	—	0.9
120—130°		1.6	1.34	4.2	2.8	3.85	—	3.8
130—140°	3.18	2.38	3.03	2.75	1.1	1.5	—	5.7
140—150°	1.72	1.8	4.28	4.7	0.99	0.9	—	1.6
150—160°	1.9	1.39	2.58		0.59	0.64	—	0.8
160—170°	1.6	4.2	1.97	1.1	0.6	—	0.8	
170—180°	1.79	1.42	0.38		1.02	—	0.72	
180—190°	2.9	7.4	2.13	4.0	5.3	—	0.9	
190—200°	5.3	16.73	13.93	6.9	6.85	3.58	—	1.33
200—210°	16.97	11.8	12.52	10.13	3.08	5.85	—	7.01
210—250°	8.55			11.4	5.92		—	
Rückstand	2.31	3.59	3.11	2.48	7.28	7.32	—	15.2
Verlust	1.88	0.48	0.08	0.84	0.5	0.56	—	0.64

Bei B II vertheilten sich die aufgeführten 11.4 g auf 5.9 g von 210—240° und 5.5 g von 240—265°. Bei C I und II wurde die Destillation wegen auftretender Dämpfe bei 250° abgebrochen, bei D II bei 225°, daher der verhältnissmässig grosse Rückstand in diesen drei Fällen. Die »Vorläufer« bieten das bekannte Bild: die Fraktionsmengen steigen successive an bis zum Siedepunkt des Bromfettsäureäthylesters. Die »Nachläufer« enthalten in der ersten Fraction noch geringe Mengen dieser Ester, dann steigen die Mengen vom Minimum rasch zum ersten Maximum: Propion: 130—140°; Butter: 130° bzw. 140—150° Isobutter: 110—120°; Isovalerian: 120—130° bzw.

suche, die hier vermutheten stereoisomeren Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäuren,



mittels der Baryum-, Calcium- oder Zink-Salze zu trennen, führten zu keinem Resultat, wohl aber eine systematische, allerdings etwas langwierige, fractionirte Krystallisation aus Wasser. Es resultirten schliesslich: I. schwerer lösliche, gut ausgebildete Tafeln, Schmp. 167—168°; II. leichter lösliche, büschelförmig gelagerte, feine Nadeln, Schmp. 145.5—146°. Offenbar liegt hier dieselbe Isomerie wie bei den Dialkylbernsteinsäuren vor.

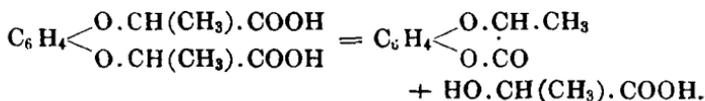
C ₁₂ H ₁₄ O ₆ .	Ber. C 56.69, H 5.51.
	Gef. Gemisch » 56.67, » 5.69.
	I. » 56.52, » 5.78.
	II. » 56.81, » 5.74.

Das Auftreten der undurchsichtigen, sphäroidischen Krystalle oder Warzen charakterisirt ein Gemisch beider Säuren. Die concentrirten Ammoniumsalzlösungen beider Säuren verhielten sich gegen folgende Agentien gleich: Chlorbaryum: weisser Niederschlag, ziemlich löslich; Chlorstrontium: ebenso, löslicher; Chlorcalcium: ebenso, noch löslicher; Zinksulfat: weisse Fällung. sehr leicht löslich; Silbernitrat: weisser, unlöslicher Niederschlag; Eisenchlorid: gelbe Fällung, schwer löslich; Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Mangan-, Nickel-, Kobalt-Sulfat: leicht lösliche Niederschläge; Quecksilberchlorid keine Fällung.

Der bei der fractionirten Krystallisation der Säuren nachgebliebene Rückstand wurde einer fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Siedepunkt war nicht zu beobachten; es traten Dämpfe auf, später destillirten Oele in grösseren Intervallen. Eine Anhydrisirung, wie sie die homologe Buttersäureverbindung zeigt, war nicht zu constatiren. Nach fünfmaliger Rectification im Vacuum konnte die von 114—120° (6—13 mm) siedende, ölige Fraction durch Reiben in der Kälte in Krystalle verwandelt werden, die aus Alkohol und Ligroin in grossen, farblosen Tafeln vom Schmp. 51° erschienen. Sie sind identisch mit dem oben beschriebenen Lacton.

C ₉ H ₈ O ₃ .	Ber. C 65.85.	H 4.88.
	Gef. » 65.58, 65.68,	» 5.15, 5.15.

Es muss mithin beim Destilliren folgende Spaltung eingetreten sein.



Die Bildung von Milchsäure erklärt auch das unconstante Sieden. Derselbe Process findet statt, wenn man die zweibasische Säure an der Luft über 120° erhitzt. Das Lacton löst sich in Kalihydrat, auf Zusatz von Salzsäure fällt nicht die einbasische Säure, sondern das Lacton aus. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Aether, Alkohol leicht, in Ligroin wenig löslich.

Es wurden ferner folgende Phenetidinderivate dargestellt:

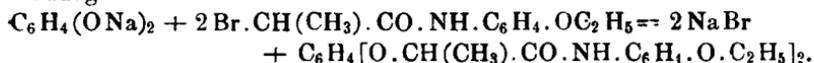
Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäurediphenetidid,
 $C_2H_5.O.C_6H_4.O.NH.CO.CH(CH_3).O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5.$

4 g Gemisch der stereoisomeren, zweibasischen Säuren wurden mit 4.32 g Phenetidin im Oelbad erhitzt; bei 100° begann die Abspaltung von Wasser. Es wurde bis 170° erhitzt; die dicke, dunkle, ölige Masse, die in der Kälte pechartig erstarrte, wurde mit Aether gewaschen, aus Benzol-Aceton-Gemisch, dann aus Alkohol-Aceton-Gemisch umkrystallisirt. Farblose, zarte Nadelchen, Schmp. 186—187°. Schwer löslich in siedendem Aether, leicht in heissem Alkohol, noch leichter in siedendem Benzol.

$C_{26}H_{32}N_2O_6.$ Ber. C 68.29, H 6.50.

Gef. » 67.93, » 6.79.

Dieselbe Verbindung entstand, als 10 g α -Brompropionylphenetidid, in absolutem Alkohol gelöst, mit 2.83 g Brenzcatechindinatrium eine Stunde im Wasserbad gekocht wurden. Aus dem alkoholischen Filtrate des Bromnatriums liess sich der gesuchte Körper durch die zuvor erwähnten Lösungsmittel isoliren. Auch eine entsprechende Mischung von Natriumäthylat, Brenzcatechin und Brompropionylphenetidid in absolutem Alkohol lieferte nach kurzem Kochen die gleiche Verbindung:



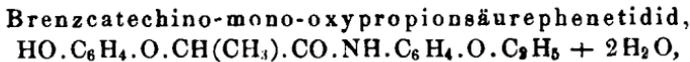
Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäuremonophenetidid,
 $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6H_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{OC}_2H_5.$

Als die zweibasische Säure (Gemisch der Stereoisomeren) längere Zeit (3½ Stunde) mit 2 Mol.-Gew. Phenetidin auf niedrigere Temperatur (130°) erhitzt wurde, trat nicht alles Phenetidin in Reaction. Die abgekühlte Masse wurde mit Alkohol-Aether behandelt, das hinterbleibende, feine, weisse Krystallmehl aus heissem Alkohol, sowie aus Wasser fractionirt krystallisirt. Es wurden erhalten ca. 80 pCt. einer bei 169 – 170° schmelzenden, aus Wasser in grossen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirenden Substanz, die bei der Analyse die der obigen Formel entsprechenden Werthe gab.

$C_{20}H_{23}NO_6.$ Ber. C 64.34, H 6.87.

Gef. » 64.03, 63.93, » 6.69, 6.87.

In der Mutterlauge waren ca. 20 pCt. einer aus Alkohol in vier-eckigen Tafeln, aus Wasser in grossen Prismen krystallisirenden Sub-stanz vom Schmp. 163.5°, die der Analyse nach das wasserhaltige

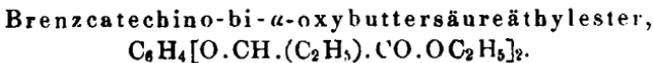


sein muss.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 60.53, H 6.63, N 4.15.

Gef. » 60.63, 60.96, » 6.85, 6.87, » 4.15.

Die beiden zuletzt erwähnten Phenetide sind in wässriger Lösung gute Nährmittel für Schimmelpilze. Da sie asymmetrischen Kohlenstoff erhalten, dürfte die Spaltung in optisch-active Isomere möglich sein.



Hellgelbes Oel von stechendem Geruch, bei 744 mm von 290—330° destillirend, bei 13 mm von 195—225°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.

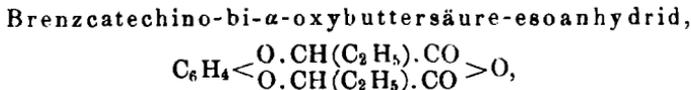
Gef. » 63.74, » 7.31.

Ob die grossen Siedeintervalle auf Zersetzung oder darauf be-ruhen, dass ein Gemisch stereoisomerer Ester vorliegt, konnte nicht aufgeklärt werden, da die Verseifung nur zu einer öligen Säure führte. Alle Versuche, die Letztere zu krystallisiren, schlugen fehl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 59.93, H 6.38.

Gef. » 60.14, » 6.50.

Als diese ölige Säure im Vacuum ($b = 10$ mm) destillirt wurde, begann bei 150° die Entwicklung weisser Dämpfe; von 150—220° wurden Destillate aufgefangen, die zur Entfernung unzersetzter Säure mit Aether verdünnt und mit Pottasche geschüttelt wurden. Der Aether hinterliess ein Oel, welches bei 107 mm von 240—250° überging und zu Folge der Analyse das



ist.

Dasselbe enthält die Combination des sechsgliedrigen mit einem neungliedrigen Ring.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 63.63, H 6.06.

Gef. » 63.45, » 6.15.

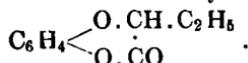
Aus dem Kaliumsalz setzte Salzsäure wieder die ölige Säure in Freiheit.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 59.93, H 6.38.

Gef. » 59.57, » 6.38.

Dieselbe hatte aber bei der Destillation theilweise Anhydrisirung erfahren, wodurch sie sich scharf von der oben beschriebenen Propionverbindung unterscheidet, die bei der Destillation ein Lacton bildet. Das diesem entsprechende

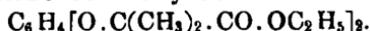
Brenzcatechino-mono- α -oxybutyrolacton,



ist als hellgelbes Oel in der bei der Darstellung des Esters erhaltenen Vorfraction 120—130° bei 6 mm enthalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.
Gef. » 66.71, » 6.14.

Brenzcatechino-bi- α -oxyisobuttersäureäthylester,

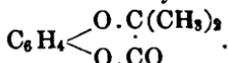


Hellgelbes Oel. Sdp. 197° bei 27 mm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
Gef. » 63.79, » 7.46.

In der Vorfraction 110—120° bei 7 mm, die sich gegen Eisenchlorid wie die entsprechende Fraction der oben beschriebenen Propionylverbindung verhält, schieden sich in der Kälte Krystalle ab, die aus Ligroin in schönen Formen wasserklar krystallisirten, Schmp. 49.5—50.5° Sie sind das

Brenzcatechino-monoxyisobutyrolacton,



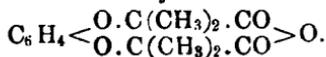
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.
Gef. » 67.44, » 5.77.

Ein Gemisch dieser Verbindung mit dem entsprechenden Propionylderivat (Schmp. 51—51.5°) schmolz schon bei 35°.

Da der zweibasische Ester bei der Verseifung eine ölige Säuregab, wurde dieselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum in ein einheitliches Product übergeführt. Sdp. 224° bei 24 mm. Die Hauptfraction 190—260° wurde grösstentheils fest. Ligroin löste die öligen Bestandtheile. Die farblosen Krystalle wurden aus Aether und Ligroin (heiss) umkrystallisirt und erschienen dann als gut ausgebildete, dicke, sechsseitige Tafeln.

Schmp. 188—188.5°. Der Analyse nach sind sie das

Brenzcatechino-bi- α -oxyisobuttersäureanhydrid,



$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 63.63, H 6.06.
Gef. » 63.96, » 6.42.

Brenzcatechino-bi- α -oxyisovaleriansäurediäthylester,
 $C_8 H_4 [O \cdot CH(i-C_3 H_7) \cdot CO \cdot OC_2 H_5]_2$.

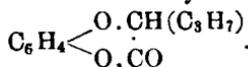
Gelbes Oel, Sdp. 210—215° bei 48 mm.

$C_{20} H_{30} O_6$. Ber. C 65.57, H 8.19.

Gef. » 65.14, » 7.87.

Die Vorfraction 120—130° bei 2 mm gab mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne Färbung, die durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak in Violet überging. Da diese noch Spuren von Brom enthielt, wurde sie bei 753 mm rectificirt. Sdp. 250—260°; hellgelbes Oel.

Brenzcatechino-monooxyisovalerolacton,



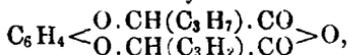
$C_{11} H_{12} O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.

Gef. » 68.31, » 6.67.

Bei der Verseifung des zweibasischen Esters trat auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Kaliumsalzes eine ölige Fällung ein. Diese wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb wieder ein Oel, dessen Analyse eher auf das Anhydrid als auf die Säure stimmte. Sodalösung wirkte in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze ein.

Um das darnach vermuthete

Brenzcatechino-bi- α -oxyvaleriansäureanhydrid,



zu isoliren, wurde das Oel im Vacuum destillirt. Die Fraction 230—240° bei 20 mm stimmte ziemlich gut zu der gegebenen Formel:

$C_{16} H_{20} O_5$. Ber. C 65.75, H 6.85.

Gef. » 66.04, » 7.33.

Bei der Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der hingebenden Hülfe meiner Assistenten, der HHrn. Dr. H. Guntrum und J. Preedit, zu erfreuen.

264. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LIII. Derivate des Resorcins und Orcins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Umsetzungen mit der Dinatriumverbindung des Resorcins wurden genau wie beim Brenzcatechin durchgeführt. Die Trennung des Bromnatriums nach vierstündigem Erhitzen auf 160° erfolgte theils mit Aether (I), theils mit Aceton (II). Aus den angewandten 30.8 g