

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

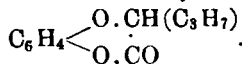
Gelbes Oel, Sdp. 210—215° bei 48 mm.

$C_{20} H_{30} O_6$. 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,



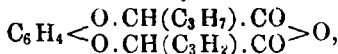
$C_{11} H_{12} O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.

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

Resorcinnatrium hätten bei vollständiger Umsetzung 41.2 g Bromnatrium entstehen sollen. Die vier Bromfettsäureester sind wie in der vorigen Abhandlung bezeichnet:

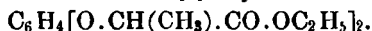
	A		B		C		D
	I	II	I	II	I	II	I
Rohes NaBr	41.42 g	39.12	40.91 g	42.88	41.34 g	42.78	41.92 g
Procente Br	72.25	73.62	73.51	72.4	69.91	71.59	72.84
Reducirtes NaBr	38.54	37.07	38.7	39.95	37.19	39.42	39.27
Rohöl berechnet	89.6		99.6		99.6		109.6
» gefunden	90.7	115.33	108	120.52	102.57	126	121.9
davon -200 ^o	37.04	55.05	40.09	53.95	47.24	69.68	59.03
Verkettungs- { gef. product { ber.	57.77	57.52	67.08	65.17	58.3	56.39	62.78
	62		67.6		67.6		73.2
Proc. der Umsetzung	92.54	90	93.93	96.96	90.77	95.68	95.31
Vorlauf an der Luft:							
-100 ^o	9.29	27.23	11.06	25.59	12.75	35.23	15.63
100-110 ^o	0.97	2.05	0.78	1.83	0.79	3.08	1.39
110-120 ^o	0.73	2.08	0.5	1.55	0.86	2.12	1.15
120-130 ^o	1.31	1.65	0.61	1.07	0.93	2.37	1.18
130-140 ^o	0.52	1.83	0.97	1.28	1.38	2.0	1.09
140-150 ^o	1.26	2.4	1.38	3.26	3.13	2.96	1.95
150-160 ^o	12.7	7.37	1.62	2.4	8.4	8.09	2.37
160-170 ^o	3.08	3.37	4.63	1.5	9.91	4.88	6.17
170-180 ^o	1.91	2.1	11.43	6.55	2.3	2.75	11.06
180-190 ^o	3.81	1.67	3.04	3.42	2.37	2.25	9.46
190-200 ^o	1.46	3.3	4.07	5.5	4.42	4.05	7.58
Summe	37.04	55.05	40.09	53.95	47.24	69.68	59.03
Verlust	0.89	2.76	0.83	1.5	1.45	—	0.09
Rest bei	6.5 mm	7 mm	4 mm	4 mm	6 mm	4 mm	5 mm
-100 ^o	—	2.95	7.33	5.75	0.22	2.9	6.42
100-110 ^o	—	—	0.1	0.45	0.23	0.05	1.85
110-120 ^o	—	—	—		0.33	—	0.37
120-130 ^o	—	—	0.21	0.58	0.14	0.5	0.36
130-140 ^o	—	—					0.37
140-150 ^o	—	—	0.44	0.25	2.67		
150-160 ^o	—	—				0.99	3.44
160-170 ^o	—	—	8.17	9.95	16.1		
170-180 ^o	—	2.75				9.58	9.95
180-190 ^o	—	2.75	17.33	2.56	2.72		
190-200 ^o	0.45	20.25				25.2	2.56
200-210 ^o	36.85	19.85	13.4	2.56	2.72		
210-220 ^o	5.62	4.89				1.95	2.56
220-230 ^o	3.97	2.0	2.85	2.27	2.72		
230-240 ^o						—	—
240-250 ^o	—	—	2.27	2.72	2.72		
250-260 ^o	—	—				2.27	2.72
Rückstand	5.9	4.62	3.8	5.3	5.19		
Verlust	—	0.21	1.84	0.3	0.91	0.48	2.93

Die Tabelle illustriert Folgendes: Die Verkettungen verliefen normal (Gegensatz zu Brenzcatechin). Der Vorlauf enthält nur die Reste

des Lösungsmittels in den Anfangsfraktionen [Aceton (II) mehr, als Aether (I), Maxima bei den Siedepunkten der Bromfettsäureester]. Der Nachlauf liefert nur ein Maximum, die normalen Verkettungsproducte, die hier schon bei der ersten Destillation in viel engeren Grenzen sieden, als die Brenzcatechinderivate. Bei Isovaler- (D) scheint der grössere Nachlauf auf theilweise Zersetzung zu deuten.

Die Propionylverbindungen isolirte Hr. stud. Abramson.

Resorcino-bi- α -oxypropionsäureester,



Destillirte bei 13 mm von 202—204° als schwefelgelb gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit, die bei längerem Stehen grösstentheils erstarrte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.

Gef. » 61.72, » 6.99.

Die Verseifung mit Aetzkali in wässrig-alkoholischer Lösung ging glatt. Wässriges Natronhydrat verseift auch beim Kochen nur langsam. Die Säure fiel zunächst flockig aus. Aus viel heissem Wasser krystallisirten glänzende, farblose Nadeln, aus verdünntem Alkohol kleine, glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 226°. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Ligroïn, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, löslich in diesen Agentien (ausses Aether und Ligroïn) in der Hitze. In kaltem Eisessig ist sie ziemlich löslich. Nach der Analyse enthält die Säure $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 50.89, H 6.71.

Gef. » 50.18, » 6.08.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.

Gef. » 56.55, 56.25, » 5.64, 5.34.

Neben dieser schwer löslichen Säure scheint sich noch eine zweite zu bilden, die aber bisher nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte. Sie wurde dem salzsauren Filtrate des Vorigen mittels Aether entzogen. Der Aether hinterliess ein dunkelgefärbtes Oel von stark saurer Reaction, Das Natriumsalz der Säure war auch nur als zäher Syrup zu erhalten. Die durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzte Säure hinterblieb aus Aether ölig und verwandelte sich nach einigen Wochen im Exsiccator in eine dunkelgefärbte, fast ganz feste Masse, aus der aber ein einheitlicher Körper nicht zu isoliren war.

Um die zu vermuthenden stereoisomeren Säuren zu erhalten, wurde der oben beschriebene zweibasische Ester in zwei Antheile zerlegt, indem das in der Kälte Festgewordene abgesogen und mit ganz wenig Aether gewaschen wurde. Die hinterbleibenden Krystalle wurden aus Aether in farblosen Nadeln erhalten. Sie sind darin

schwer löslich, ebenso in Methylalkohol, leicht löslich in Ligroin, Xylol, sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Schmp. 72.5°.

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 62.06, » 7.11.

Dieser feste Resorcinbioxypropionsäurediäthylester (19.6 g) wurde mit 11 g Kalihydrat, 6 g Wasser und 6 g Alkohol versetzt, wobei momentan Verseifung unter Rothfärbung und beträchtlicher Wärmeentwicklung eintrat. Nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler wurde aus der abgekühlten Masse durch verdünnte Salzsäure die Säure ausgefällt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei undeutliche Nadelaggregate vom Schmp. 227° erhalten wurden. Die Säure ist identisch mit der oben beschriebenen aus dem Estergemisch.

Der in Aether gelöste flüssige Esterantheil wurde im Vacuum rectificirt. Die Vertheilung erstreckte sich auf folgende Fractionen:

180—190° bei 22 mm 1.6 g	210—220° bei 24 mm 6.5 g
190—200° » 22 » 4.4 »	220—230° » 28 » 5.6 »
200—210° » 22 » 19.4 »	

Die Hauptmenge ging als farbloses Oel fast constant von 207—208° über.

Der Analyse zu Folge liegt auch hier der zweibasische Ester vor:

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 61.78, » 7.04.

Auch dieser Ester (25 g) verseifte sich mit 18 g Kalihydrat, 9 g Wasser und 9 g Alkohol unter starker Wärmeentwicklung und Rothfärbung momentan. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde aus der abgekühlten Masse durch verdünnte Salzsäure eine Säure gefällt, die anfangs ölig war, mit der Zeit aber fest wurde. Aus Alkohol wurde sie in Form eines anscheinend amorphen, weissen Pulvers erhalten, das undeutlich bei ca. 220° schmolz.

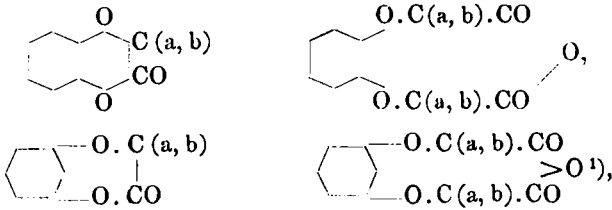
$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.19, » 5.01.

Es scheinen demnach zwei stereoisomere Ester vorzuliegen, die zu isomeren Säuren führen, welche sich im Schmelzpunkt noch näher kommen, als die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Isomeren der Brenzcatechinbioxypropionsäure.

Die Resorcindiacetsäure, Schmp. 193—195.5°, hat bekanntlich S. Gabriel¹⁾ aus Resorcin (1 Mol.), Chloressigsäure (2 Mol.) und überschüssiger Natronlauge erhalten. Versuche, analoge Ringschlüsse

¹⁾ Diese Berichte 12, 1640.

beim Resorcin herbeizuführen, wie sie nach der vorstehenden Ab-
handlung beim Brenzcatechin zu erzielen waren:



sind im Gange.

Resorcino-bi- α -oxybuttersäureäthylester,
 $C_6H_4[O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5]_2$.

Die Darstellung gelang Hrn. stud. Agrozkin sowohl mit trockenem Resorcinnatrium (vergl. oben die quantitativen Ergebnisse) als auch in alkoholischer Lösung. 78 g Brombuttersäureäthylester (2 Mol.) und die 1 Mol. entsprechende Menge Resorcinnatrium gaben auch, nachdem 20–25 Minuten in alkoholischer Lösung gekocht war, neutrale Reaction. Die Rectification des nach dem Abdestilliren des Alkohols mittels Aether isolirten Esters ergab an hochsiedenden Producten bei 55 mm,

I. 205–230°: 4.5 g III. 230–235°: 14 g Summa 55 g, ber. 67.6 g.
II. 230° : 23 » IV. 235–240°: 13.5 »

Ausbente etwa 82 pCt.

Die Vertheilung auf die Siedeintervalle rührt wesentlich davon her, dass hier zwei stereoisomere Ester entstanden sind.

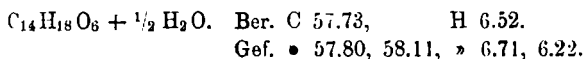
$C_{13}H_{26}O_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
Gef. II. » 63.64, » 7.85.
IV. » 63.53, » 7.34.

Die Hoffnung, die stereoisomeren Säuren zu isoliren, hat sich nicht erfüllt, da die Verseifung lediglich zu Oelen führte. Wässriges Natronhydrat hatte auch nach dreitägigem Kochen den Ester nicht vollständig verseift. Dagegen verseifte alkoholisches Kali schon in der Kälte. Zur Vollendung wurde gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, wobei das rückständige Kaliumsalz erstarrte. Dasselbe wurde in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Die Säure schied sich ölig ab und wurde mittels Aether getrennt. Nachdem die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Aether verjagt und der Rückstand im Vacuumexsiccator

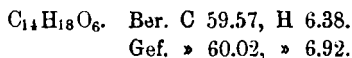
¹⁾ Vergl. H. Causse, Bull. soc. chim [3] 3, 863.

getrocknet. Es hinterblieb ein Oel, das aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten war. Die Menge desselben betrug 87.5 pCt. der für die erwartete Säure berechneten Menge. Das Oel scheint hartnäckig $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurückzuhalten.

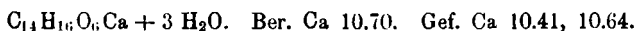
Ein geringer, nach langer Zeit fest gewordener Antheil schmolz bei 111° und löste sich in Soda unter Anfbrausen.



Bei der Destillation im Vacuum ($b = 150$ mm) geht es hauptsächlich von $220-230^{\circ}$ über. Diese Fraction wurde in Soda gelöst, mit Aether geschüttelt, die Natriumsalzlösung mit Salzsäure zersetzt und wieder ausgeäthert. Der Aether hinterliess die Säure als bräunlich gefärbtes Oel.

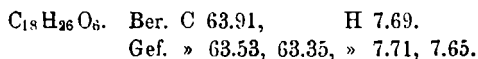


Als die Säure, in Wasser suspendirt, mit Calciumcarbonat gekocht wurde, ging das Calciumsalz in Lösung und hinterblieb nach dem Eindampfen als gelbliches Pulver. Nach dem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle resultirte ein pulverförmiges Salz, welches der Calciumbestimmung (mit Schwefelsäure) zu Folge 3 Mol. Wasser enthält.



Resorcino-bi- α -oxyisobuttersäurediäthylester,
 $C_6 H_4 [O.C(CH_3)_2 CO.OC_2 H_5]_2$ (?)

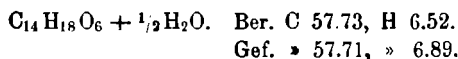
Hellgelbes, dickes Oel, Sdp. $208-209^{\circ}$ bei 4 mm.



Hr. stud. Minski, der den Ester in grösseren Mengen darstellte, führte auch die Verseifung aus. Wässriges Kalihydrat verseift schwer, alkoholisches leicht, schon bei Wasserbadsiedehitze. Die Säure fiel auf Salzsäurezusatz fast farblos als rasch erstarrendes Oel aus. Die leicht beim Umkrystallisiren zu entfernenden geringen Mengen Schmierer beeinträchtigten die Ausbeute nur unbedeutend. Aus 12 g Ester wurden 8.5 g Säure erhalten. Stereoisomerie kann hier nicht auftreten. Der Schmp. $77-89^{\circ}$ deutet aber auf das Vorhandensein von Isomeren hin. Vermuthlich handelt es sich um eine Verkettungsumlagerung, wie ich sie früher bei der Umsetzung von Bromisobuttersäureester mit Natriummalonsäureester beobachtet habe:

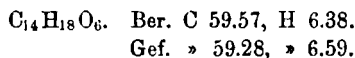


Die letztere β -Oxysäure könnte dann auch in stereoisomeren Formen auftreten. Da Krystallisation aus Wasser nicht zu einer Trennung der Säuren führte, wurde fractionirt aus Alkohol krystallisirt. Dabei blieb die eine Säure anfangs immer ölig. Schliesslich gelang es, einen bei 88—90° schmelzenden, farblosen, krystallinischen Antheil zu isoliren. Die Analyse deutet auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

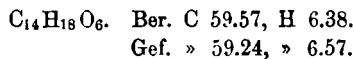


Diese Säure ist in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich in heissem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, heissem Ligroin und Benzol. Die aus den Mutterlaugen erhaltenen Antheile schmolzen niedriger: 77—79°, machten aber unter dem Mikroskop keinen einheitlichen Eindruck. Es wurde daher versucht, durch eine partielle Verseifung des Esters Aufschluss über das Vorhandensein von structur- oder stereo-isomeren Verbindungen zu gewinnen.

79 g Ester wurden mit 19.63 g Kalihydrat und 40 g Wasser 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aether entzog dann der Masse 15 g unverseiften Ester, die mit alkoholischem Kali verseift wurden. Aus der Kaliumsalzlösung fällte Salzsäure eine ölige Säure, die später fest wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform lag der Schmelzpunkt bei 105°, nach abermaligem Umkrystallisiren aus Benzol resultirten farblose Nadelchen vom Schmp. 109—110°.



Beim Aufarbeiten der Mutterlauge wurde ein zweiter Körper erhalten, der schon bei 90° zusammensinterte und dann undeutlich von 95—100° schmolz. Derselbe stellte schöne, glänzende, durchsichtige Nadelaggregate dar, die Krystallbenzol enthielten und an der Luft momentan verwitterten. Im verwitterten Zustand schmolzen die Krystalle bei 107°.

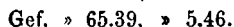
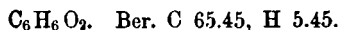


Die beiden erwähnten Säureantheile schieden sich aus Benzol, vergleichshalber umkrystallisirt, in denselben Formen aus. Ein Gemenge beider Antheile schmolz bei 106°. Darnach scheinen isomere Verbindungen in diesen Antheilen nicht vorzuliegen.

Die oben beschriebene Verseifung mit wässriger Kalihydratlösung lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine ölige Säure. Nachdem diese auch in der strengsten Winterkälte nicht fest geworden war, wurde, um eventuell vorhandenen sauren Ester:



zu zerstören, mit alkoholischem Kali gekocht. Aber auch dann resultirte lediglich eine ölige Säure, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde schliesslich versucht, die Säure im Vacuum zu destilliren. Bei 30 mm Druck begann schon bei 65° die Destillation. Es traten Dämpfe auf, heftiges Stossen in Folge Abscheidung eines Polymerisationsproducts verhinderte einen glatten Verlauf. Die Hauptfraction, 200—205° bei 40—44 mm (19 g von 30 g), konnte durch Rectification und Umkrystallisiren aus Benzol als Resorcin, farblose Nadeln, Schmp. 110°, identificirt werden.

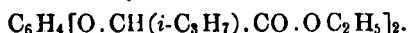


Die daneben gebildete Methacrylsäure hatte sich grösstentheils polymerisirt. Die Resorcinobioxyisobuttersäure zerfällt mithin im Vacuum vollständig:

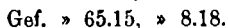
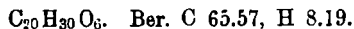


wodurch sie sich von der folgenden homologen Säure unterscheidet.

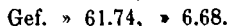
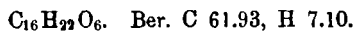
Resorcino-bi- α -oxyisovaleriansäurediäthylester,



Die Fraction 200—206° bei 20 mm, ein hellgelbes Oel, war analysenrein.



Die Säure erschien ölig. Sie wurde im Vacuum destillirt, wobei sie unter 85 mm Druck von 230—240° übergang. In der Kälte wurde sie sehr zähflüssig, aber nicht fest.



Derivate des Orcins.

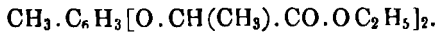
Die Ausbeuten bei der Umsetzung von je 33.6 g Orcindinatrium sind in folgender Tabelle enthalten. Zur Trennung des Bromnatriums (ber. 41.2 g) wurde bei A und B Aether, bei C und D Aceton verwendet.

	A	B	C	D	
Rohes NaBr	42.86	39.54	40.62	40.72	
Proc. Br	73.7	74.66	70.86	74.67	
Reducirtes NaBr	40.65	38.01	37.05	39.15	
Rohöl berechnet	92.4	102.4	102.4	112.4	
» gefunden	91.72	107.86	107.9	123.72	
davon -200°	39.8	45.63	52.12	58.18	
Verkettungsproduct { gef.	50.92	61.03	55.2	64.48	
{ ber.	64.8	70.4	70.4	76.0	
Proc. d. Umsetzung	98.66	92.55	90	95.02	
Vorlauf an der Luft:					
-100°	10.86	13.48	15.03	18.2	
100-110°	0.51	0.87	2.62	2.27	
110-120°	0.31	0.81	2.55	2.11	
120-130°	0.7	1.14	2.2	1.32	
130-140°	0.49	0.54	1.7	1.37	
140-150°	1.15	0.71	2.2	1.55	
150-160°	7.91	1.35	6.15	1.28	
160-170°	6.4	6.27	9.07	2.68	
170-180°	4.39	7.32	3.13	9.12	
180-190°	4.69	6.7	3.53	9.7	
190-200°	2.39	6.44	3.94	8.58	
Summa:	39.8	45.63	52.12	58.18	
Verlust	1.0	1.2	0.58	1.06	
Rest bei:	5 mm	10 mm	4 mm	4 mm	
-100°	—	6.45	2.9	9.58	
100-110°	—	0.55	0.2	0.4	
110-120°	—	} 0.65	} 0.99	0.35	
120-130°	—			0.27	
130-140°	—			0.21	
140-150°	—			} 0.93	} 2.8
150-160°	—				
160-170°	—	0.75			
170-180°	—	0.12	1.1	4.92	
180-190°	—	0.45	7.95	7.01	
190-200°	19.16	4.57	25.93	15.48	
200-210°	12.55	13.32	5.63	9.0	
210-220°	8.61	23.13	} 3.25	} 7.05	
220-230°	} 3.95	3.35			
230-250°		—			
250-275°	—	6.5	—	—	
Rückstand	5.99	2.0	6.05	6.0	
Verlust	0.66	0	0.45	0.48	

Die Tabelle zeigt die vollständige Uebereinstimmung mit der für die Resorcinumsetzungen charakteristischen. Nebenreactionen treten auch hier nicht auf. Der genauere Vergleich wird in der folgenden Abhandlung besprochen werden.

Die erhaltenen Ester lassen sich alle ohne grössere Zersetzung an der Luft destilliren.

Orcino-bi- α -oxypropionsäurediäthylester,



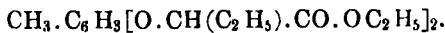
Gelb gefärbtes, gewürzig und zwiebelähnlich riechendes Oel. Sdp. 314—317.5° bei 764 mm.

$\text{C}_{17} \text{H}_{24} \text{O}_6$. Ber. C 62.96, H 7.41.
Gef. » 62.94, » 7.26.

Die Säure hinterblieb beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung zwar fest, aber nicht in gut krystallisirtem Zustand. Sie wurde in Soda gelöst und wieder durch Säure gefällt. Trotz mehrerer Versuche war kein eng begrenztes Schmelzpunktsintervall zu erhalten. Sie begann bei 137° zu sintern und war erst bei 146° klar geschmolzen, was auf das Vorhandensein der nach der Theorie zu erwartenden Stereoisomeren deutet.

$\text{C}_{13} \text{H}_{16} \text{O}_6$. Ber. C 58.21, H 5.97.
Gef. » 58.07, » 6.36.

Orcino-bi- α -oxybuttersäureäthylester,



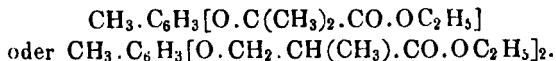
Gelbes Oel von gewürzigem, etwas stechendem Geruch, Sdp. 330—340° bei 763 mm.

$\text{C}_{19} \text{H}_{28} \text{O}_6$. Ber. C 64.77, H 7.95.
Gef. » 64.45, » 8.06.

Die Säure ist ölig. Durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Aether und Verdunstenlassen wurde sie analysenrein erhalten.

$\text{C}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_6$. Ber. C 60.81, H 6.75.
Gef. » 60.60, » 7.02.

Orcino-bi-oxyisobuttersäureäthylester,



Der auffallend niedrige Siedepunkt sowohl im Vacuum (s. o.) als bei 761 mm: 280—300° deutet darauf hin, dass hier vielleicht eine vollständige oder theilweise Umlagerung in die β -Verbindung eingetreten ist. Siedepunktsbestimmungen der Hauptfractionen nach Pawlowski ergaben folgende Zahlen bei 755 mm.

Propionyl-Derivat . . .	320—323°
Butyryl- »	298—302°
Isobutyryl- »	288—292°
Isovaleryl- »	307°

Diese Anomalien können von α - und β -Isomerie oder von Stereoisomerie herrühren. Leider gestatteten die unerquicklichen Eigenschaften der Säuren keine Aufklärung.

Die Orcinobioxyisobuttersäure ist ölig. Sie wurde wie die vorige Säure gereinigt.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60.81, H 6.75.
Gef. » 60.44, » 6.35.

Orcino-bi-oxyisovaleriansäureäthylester,

$CH_3.C_6H_5[O.CH(i-C_3H_7).CO.O C_2H_5]_2$
oder $CH_3.C_6H_5[O.C(CH_3)_2.CH_2.CO.O C_2H_5]_2$.

Gelbes Oel, von dem bei 764 mm die Hauptmenge von 310—315° überging.

$C_{21}H_{32}O_6$. Ber. C 66.32, H 8.42.
Gef. » 66.18, » 8.49.

Die nach verschiedenen Methoden versuchte Aufarbeitung des Verseifungsproductes führte zu keinem analysenreinen Präparat. Erst die fractionirte Verseifung lieferte, neben den leichter verseiften, braunschwarzen, zähen Oelen, aus den schwerer verseifbaren Esterantheilen ein hellgelbes Oel, dessen Zusammensetzung nach dem Reinigen mittels Soda, Salzsäure und Aether der Formel entspricht.

$C_{17}H_{24}O_6$. Ber. C 62.96, H 7.40.
Gef. » 62.79, » 7.47.

Auch bei den in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen unterstützte mich Hr. Dr. H. Guntrum auf das Beste.

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

LIV. Derivate des Hydrochinons.

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

(Eingegangen am 28. Mai.)

Das auf dem üblichen Wege mittels Natriumäthylat gewonnene Dinatriumhydrochinonat wurde in Portionen von 30.8 g mit den vier α -Bromfettsäureestern 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die Ausbeuten (Bromnatrium: ber. 41.2 g) sind in folgender Tabelle enthalten. Bei A, B, C wurde das Salz mittels Aether, bei D mittels Aceton getrennt.