

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,

$CH_3 \cdot C_6H_5 [O \cdot CH (i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5]_2$
oder $CH_3 \cdot C_6H_5 [O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5]_2$.

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 analysereinen 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.]

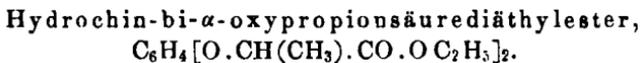
(Eingegangen am 28. Mai.)

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.

	A	B	C	D
Rohes NaBr	42.31	39.7	46.42	39.88
Procente Br	75.42	70.8	65.06	72.49
Reducirtes NaBr	41.06	36.18	38.83	37.16
Rohöl berechnet	89.6	99.6	99.6	109.6
» gefunden	104.52	107.68	124.81	121.03
davon -200 ^o	52.76	45.67	70.67	55.07
Verkettungsproduct { gef.	50.12	60.7	51.7	60.98
ber.	62.0	67.6	67.6	73.2
Procente der Umsetzung:	99.66	87.81	94.24	90.2
Vorlauf an der Luft:				
—100 ^o	20.46	12.1	35.52	9.55
100—110 ^o	0.75	0.9	1.38	2.65
110—120 ^o	0.9	0.39	0.74	2.25
120—130 ^o	0.8	0.3	0.85	2.15
130—140 ^o	1.27	0.45	0.99	0.6
140—150 ^o	1.32	0.53	1.23	1.2
150—160 ^o	3.43	1.4	3.51	1.58
160—170 ^o	8.89	8.54	10.8	1.68
170—180 ^o	8.89	8.81	5.76	10.87
180—190 ^o	2.81	6.08	4.36	13.45
190—200 ^o	3.16	6.17	5.53	9.09
Summa	52.76	45.67	70.67	55.07
Verlust	1.64	1.31	2.44	2.98
Rest bei:	7 mm	7 mm	6 mm	9 mm
—100 ^o	1.05	4.35	4.96	9.0
100—110 ^o	0.25	0.07	0.24	0.7
110—120 ^o	} 0.15	0.15	} 0.35	0.29
120—170 ^o		} 0.22		1.33
170—180 ^o	0.12		0.9	13.99
180—190 ^o	0.05	5.9	24.35	2.0
190—200 ^o	0.2	25.69	2.42	4.55
200—210 ^o	34.04	14.2	} 1.63	8.75
210—220 ^o	9.7	5.21		19.05
220—230 ^o	} 2.9	} 1.98	—	8.1
230—250 ^o			—	—
250—255 ^o	—	—	—	—
255—265 ^o	—	—	—	—
265—270 ^o	—	—	—	—
Rückstand	1.55	1.8	2.23	6.44
Verlust	0.11	0.23	0.2	0.55

Während A und B ganz normalen, C fast normalen Verlauf zeigt, trat bei D in den Fractionen des Nachlaufes: 170—200^o ein fester Körper auf, der als Hydrochinon erkannt wurde.

Die erwarteten Verkettungsproducte wurden isolirt und zwar von Hrn. stud. Olzewski die Propionyl-derivate.



Die Umsetzung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung mit Hydrochinon führt zur Abscheidung des fast farblosen Dinatriumsalzes.

Dieses wurde, ohne dass der Alkohol abdestillirt wurde, mit 2 Mol.-Gew. Brompropionsäureäthylester versetzt, wobei die Temperatur auf 50° stieg. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbad so lange gekocht, bis Phenolphthaleïn keine Röthung mehr hervorrief. Nachdem der Alkohol aus dem Salzbad abdestillirt war, wurde das Bromnatrium durch Lösen in Wasser entfernt. Bei Anwendung von Eiskühlung erstarrte ein grosser Theil des unlöslichen Esters. Die Trennung von anhaftendem Oel gelang mit kaltem Alkohol, welcher die Krystalle zurückliess. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden farblose, grosse, prismatische Krystalle erhalten. Schmp. 91—91.5°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Ligroïn, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, ferner löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, besonders in der Hitze.

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.

Gef. » 61.88, » 7.02.

Das im Alkohol gelöste Oel wurde im Vacuum destillirt. Bei 6 mm ging die Hauptmenge farblos von 187—190° über. Der Analyse zu Folge liegt ein Isomeres vor, mit dem aber noch kleine Mengen der krystallinischen Form nach einiger Zeit sich ausscheiden.

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.

Gef. • 61.65, » 7.22.

Im Ganzen wurden 28 g Ester (ber. 31 g) erhalten, davon 15 g krystallinisch, 13 g ölig.

Die Verseifung des festen Esters (10 g) mit alkoholischem Kalihydrat dauerte auf dem Wasserbade ungefähr 5 Stunden. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure fiel als glänzender, silbergrauer Niederschlag aus. Sie wurde zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser gewaschen, dann aus starkem heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Schüppchen, Schmp. 235°. Ausbeute 7.5 g (ber. 8 g). Der Ester war also einheitlich. Die Säure ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Chloroform, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, ferner in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.

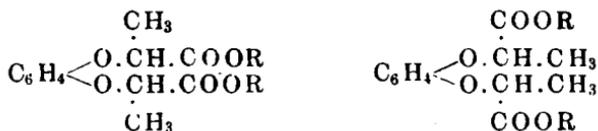
Gef. » 56.56, » 5.62.

Der flüssige Ester (10 g) war schon nach dreistündigem Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift. Die wie bei dem eben beschriebenen Isomeren durchgeführte Reinigung mittels Alkohol lieferte farblose, mikroskopische Stäbchen oder Täfelchen, die sich gegen Lösungsmittel sehr ähnlich den vorigen verhielten. Schmp. 220—224°. Ausbeute 6.5 g (ber. 8 g).

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.

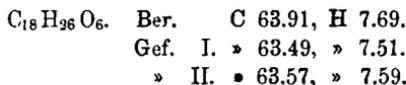
Gef. » 56.48, » 5.63.

Offenbar hat man es hier mit stereoisomeren Körpern zu thun, deren Auftreten durch die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erklärt wird:

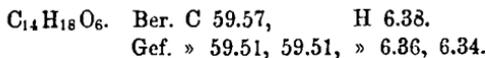


Hydrochin-bi- α -oxybuttersäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$.

Hr. stud. Bassewicz beobachtete, dass die 11 g Hydrochinon entsprechende Menge der Dinatriumverbindung, mit 39 g (2 Mol.) Brombuttersäureester in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade gekocht, schon nach 20–30 Minuten neutral reagirte. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste Wasser das Bromnatrium und schied ein nach Brombuttersäureester riechendes Oel ab. Dasselbe wurde wiederholt im Vacuum fractionirt destillirt. Es scheinen zwei Hauptfractionen (Isomere I) von naheliegender Siedepunkt aufzutreten: I. 210–212°, II. 212–217° bei 10 mm, beide dicke, hellgelbe, an der Luft bald nachdunkelnde Oele.



Die Verseifung mit alkoholischem Kali war schon nach 20 Minuten langem Kochen beendet. Die Kaliumsalzlösung gab, nach dem Vertreiben des Alkohols mit Salzsäure versetzt, ein allmählich dunkelbraun sich färbendes Oel und weisse Krystalle. Die Trennung der beiden Körper geschah durch Kochen mit Thierkohle in Alkohol, bezw. Wasser. Es gelang nur, das eine Isomere in krystallinischer Form: gut ausgebildete Prismen, Schmp. 198–199°, zu erhalten. Schwer löslich in Wasser, kaltem Ligroin, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, löslich in den letzten vier Solventien in der Hitze, ferner in Aceton.



Die ölige Substanz ist gleichfalls eine Säure, die mit Sodalösung lebhaft reagirt. Krystallisationsversuche hatten bisher keinen Erfolg.

Hydrochin-bi-oxyisobuttersäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$.

Hr. stud. Stielmann erzielte bei Verwendung von 4.6 g Natrium, in Alkohol gelöst, 11 g Hydrochinon, 39 g α -Bromisobuttersäureäthylester durch 1½-stündiges Kochen auf dem Wasserbad neutrale Reaction. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste Wasser das Bromnatrium

und schied einen krystallinischen Ester ab. Derselbe wurde aus Alkohol in Form langer Nadeln erhalten. Schmp. 81°. Diese sind in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig schon in der Kälte, in Alkohol und Ligroin erst in der Hitze löslich.

$C_{18}H_{26}O_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
Gef. » 63.67, 63.92, » 7.81, 7.78.

Die Verseifung von 10 g Ester mit alkoholischer Kalilösung war nach halbstündigem Kochen vollendet. Die Masse erstarrte beim Erkalten. Salzsäure fällte 7.5 g (ber. 8.3 g) Säure, die aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, farblosen Tafeln krystallisirte. Schmp. 189°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, löslich in kaltem Aceton, heissem Aether und Eisessig. Anzeichen für die Existenz eines Isomeren waren nicht vorhanden.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.57, H 6.38.
Gef. » 59.04, » 6.49.

Hydrochin-bi- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_6H_4[O.CH(i-C_3H_7).CO.O C_2H_5]_2$.

Hr. stud. Dunin-Sulgustowski musste zur Erzeugung neutraler Reaction, die 11 g Hydrochinon entsprechende Menge Dinatriumsalz, welche durch Abdestilliren des Alkohols fest erhalten worden war, mit 42 g Bromisovaleriansäureäthylester 48 Stunden auf dem Wasserbade kochen, bis neutrale Reaction eingetreten war. Der Ester war ölig und hellgelb gefärbt. Sdp. 210—215° bei 20 mm.

$C_{20}H_{30}O_6$. Ber. C 65.57, H 8.19.
Gef. » 65.15, » 8.18.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali (11 g Ester) dauerte 48 Stunden (im Oelbad bei 120°). Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure war mit einem bräunlichen Oel durchsetzt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether konnte sie von diesem befreit werden.

Farblose, drüsig verwachsene, gedrungene Krystalle von tafelförmigem Habitus, Schmp. 209°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform. Vermuthlich ist die zu erwartende Stereoisomere in dem Oel enthalten.

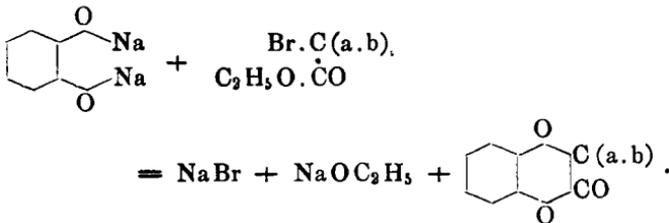
$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 61.93, H 7.09.
Gef. » 61.90, 6.25, » 7.08, 7.24.

Wegen der Unbeständigkeit der Dinatriumverbindungen der zweiwerthigen Phenole an der Luft wurden keine quantitativen Vergleiche bei unvollständiger Umsetzung angestellt. Indess gestatten die in den Tabellen aufgeführten Umsetzungen bei 160°: neutrale Reaction, wenn man die Ausbeuten an den hochsiedenden normalen Verkettungsproducten betrachtet, schon die Aufstellung einer dynamischen Skala. In der folgenden Zusammenstellung sind die Summen der Hauptfractionen

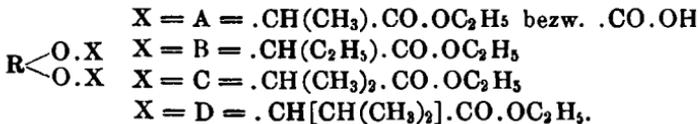
nen, gerechnet vom deutlichen Anwachsen nach dem vorbergehenden Minimum an, aufgeführt. Die Procente sind Mittelwerthe aus den Bestimmungen des Bromnatriums.

	Propion- säureäthylester	Butter- säureäthylester	Isobutter- säureäthylester	Isovaler- säureäthyl- ester
Brenzcatechin	97 pCt.	96 pCt.	87 pCt.	81 pCt.
Fraction	180—250°	180—250°	180—250°	180—250°
Gramm	I. 33.72, II. 35.93	I. 28.58, II. 28.43	I. 19.85, II. 14.73	9.24
Resorcin	91 pCt.	95 pCt.	93 pCt.	95 pCt.
Fraction	190—220°	190—220°	170—220°	170—210°
Gramm	I. 42.92, II. 44.99	I. 50.72, II. 46.77	I. 44.34, II. 44.39	38.8
Orcin	99 pCt.	93 pCt.	90 pCt.	95 pCt.
Fraction	190—230°	190—230°	170—210°	160—210°
Gramm	40.32	44.37	40.61	39.21
Hydrochinon	100 pCt.	88 pCt.	94 pCt.	90 pCt.
Fraction	210—230°	190—230°	170—210°	180—230°
Gramm	43.74	51	41.99	42.45

Am günstigsten wirkt die Parastellung des Hydrochinons, dann folgen die Metakörper Resorcin und Orcin, die unter sich kaum Unterschiede zeigen. Die ungünstigsten Verhältnisse liegen bei der Ortho-Verbindung, dem Brenzcatechin, vor, wo auch der stärkste Abfall der Isoester gegenüber den normalen Estern zu Tage tritt. Man würde aber fehlgehen, dies nur durch die »räumliche Nähe« der Orthoorte zu erklären. Die geringen Beträge an zweibasischen Estern können vielmehr, wie oben gezeigt wurde, damit zusammenhängen, dass hier die Bedingungen für die Ringschliessung vorhanden sind, wodurch die Bildung der Bisstitutionsproducte verhindert wird:



Der Einfluss der ortho-, meta- und para-Stellung äussert sich ferner in den Eigenschaften der Ester, der Säuren, in der Neigung zur Bildung von Isomeren, wie folgende Zusammenstellung illustriert.



Ester.

	A	B	C	D
	Sdp. 201° bei 6 mm	195—225° bei 13 mm 290—330° bei 744 mm	197° bei 27 mm	210—215° bei 48 mm
	a) Schmp. 72.5° b) Sdp. 207—208° bei 24—28 mm	a) Sdp. 230° b) » 235—240° bei 50 mm	Sdp. 208—209° bei 4 mm	Sdp. 200—206° bei 20 mm
	Sdp. 320—323° bei 755 mm	Sdp. 298—302° bei 755 mm	Sdp. 288—292° bei 755 mm	Sdp. 307° bei 755 mm
	a) Schmp. 91—91.5° b) Sdp. 187—190° bei 6 mm	a) Sdp. 210—212° b) » 212—217° bei 10 mm	Schmp. 81°	Sdp. 210—215° bei 20 mm

Säuren.

	a) Schmp. 167—168° b) » 145.5—146°	Oel	Oel	—
	a) + 1 1/2 aq. Schmp. 226—227° b) Schmp. 220°	a) Oel + 1/2 aq. b) Schmp. 111° [?] c) Sdp. 220—230° bei 150 mm	a) Oel + 1/2 aq. Schmp. 88—90° b) » 107—110° c) Oel	Oel, Sdp. 230—240° bei 85 mm
	Gemisch: Schmp. 137—146°	Oel	Oel	Oel
	a) Schmp. 235° b) 220—224°	a) Schmp. 198—199° b) Oel	Schmp. 189°	a) Schmp. 209° b) Oel

Ringderivate der Orthoreihe.

	Schmp. 51—51.5° Sdp. 130—140° bei 5 mm	Sdp. 120—130° bei 6 mm	Schmp. 49.5—50.5° Sdp. 110—120° bei 7 mm	Sdp. 120—130° bei 2 mm Sdp. 250—260° bei 753 mm
	statt dieses entsteht der obige Körper	Sdp. 240—250° bei 107 mm	Schmp. 188—188.5° Sdp. 224° bei 24 mm	Sdp. 230—240° bei 20 mm

Zur Zeit bin ich damit beschäftigt, diese Verkettungsstudien auf die Combinationen der Mononatrium- und Dinatrium-Dioxybenzole mit Monochloressigester und Chloroxalsäureester auszudehnen.