

Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole

I. Mitteilung

Von

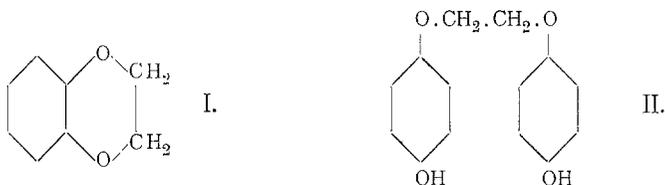
Moritz Kohn und Franz Wilhelm

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1922)

Die bloß eine Hydroxylgruppe enthaltenden Phenole lassen sich, wie aus den bisherigen Beobachtungen hervorgeht, leicht in die zugehörigen Äthylen- und Trimethylenäther überführen. Über Äthylenäther der Dioxybenzole berichtet eine Arbeit Vorländers.¹ Hingegen sind Trimethylenäther der Dioxybenzole bisher noch nicht beschrieben worden. Vorländer hat beobachtet, daß Brenzkatechin bei der Einwirkung von Äthylenbromid in Gegenwart von Kalilauge und wenig Wasser bei neunstündigem Erhitzen auf 100° in den zyklischen Brenzkatechinäthylenäther (I) übergeht.



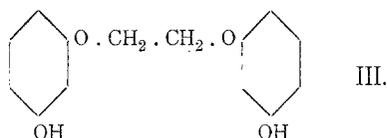
Durch Einwirkung von Äthylenbromid auf Hydrochinon in Gegenwart von Natriumäthylat bei fünfständigem Erhitzen auf 100° in geschlossenem Gefäß erhielt er den Bishydrochinonäthylenäther (II).

Beim Resorzin hat Vorländer, trotzdem er bei einer ganzen Reihe von Versuchen mehrere Hundert Gramm Resorzin im Autoklaven verarbeitet hatte, stets nur ölige und harzige Produkte

¹ Annalen 280, 201 bis 206.

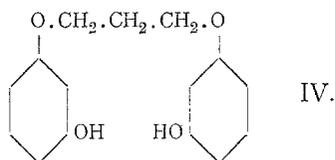
erhalten. Auch bei der Benzoylierung und Alkylierung dieser Öle entstanden keine kristallisierten Körper.

Trotz dieser Mißerfolge Vorländers haben wir uns entschlossen, neuerlich die Darstellung des Bisresorzinäthylenäthers (III) zu versuchen.



Wir haben zunächst eine große Zahl von Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, aber stets nur ölige Reaktionsprodukte erhalten können, so daß auch wir schließlich zu der Überzeugung von der völligen Aussichtslosigkeit dieser Arbeit kommen mußten. Unterdessen hatten aber unsere Überlegungen dazu geführt, daß die Bedingungen zur Entstehung des Bisresorzinäthylenäthers (III) besonders günstige sein müßten, wenn ein großer Überschuß von Resorzin in Verwendung käme, während die Kalilauge nur in der Menge genommen würde, die gerade ausreicht, um das Brom im Äthylenbromid zu Kaliumbromid umzusetzen; der große Überschuß des Resorzins würde noch, wenn gleichzeitig möglichst wenig Wasser zur Lösung des Kalis und des Resorzins benützt würde, den Vorteil bieten, daß in völlig homogener Lösung gearbeitet werden kann. Wir waren erfreut, daß unter diesen Bedingungen schon nach einstündigem Kochen des Gemisches am Rückflußkühler nicht nur nahezu neutrale Reaktion eintritt, sondern sich auch ein kristallisierter Körper gewinnen läßt, welcher den gesuchten Bisresorzinäthylenäther darstellt. Der Bisresorzinäthylenäther ist durch dieses Verfahren ein leicht darstellbarer Körper geworden.

Durch diesen Erfolg ermutigt, haben wir in völlig analoger Weise Trimethylenbromid auf Resorzin in Gegenwart von wässriger Kalilauge einwirken lassen. Auf diesem Weg ist auch der Bisresorzintrimethylenäther (IV) rasch und bequem darstellbar.



Sowohl der Bisresorzinäthylenäther als auch der Bisresorzintrimethylenäther lassen sich mit Kalilauge und Dimethylsulfat leicht methylieren und liefern hiebei die zugehörigen Dimethyläther.

Wir haben uns überzeugt, daß man zu denselben Dimethyläthern gelangen kann, wenn man Resorzinmonomethyläther (2 Mol)

Vorländer schreibt: »Aus Hydrochinon, Äthylenbromid, Kaliumhydroxyd bildet sich ein unentwirrbares Gemisch von Körpern.«

Die Methyläther dieser beiden Äther sind identisch mit den Äthylenäthern, beziehungsweise Trimethylenäthern, welche aus Hydrochinonmonomethyläther und Äthylenbromid, beziehungsweise Trimethylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat hervorgehen.

Die hier beschriebene Methode zur Darstellung der Äthylen- und Trimethylenäther der Dioxybenzole macht in allen Fällen ein mehrstündiges Erhitzen, sowie die Anwendung von Einschmelzröhren oder eines Autoklaven, wie es in Vorländer's Arbeit beschrieben ist, überflüssig. Man findet immer mit dem Kochen am Rückflußkühler völlig das Auslangen. Da das Alkali in kleinen Anteilen zugefügt und während der Reaktion rasch aufgebraucht wird, können selbst die in alkalischer Lösung dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlichen Phenole, das Hydrochinon und Brenzkatechin, ohne weitere Schwierigkeiten verarbeitet werden.

Bisresorzinäthylenäther (III).

80 g Resorzin werden mit 24 g Äthylenbromid und 10 g Wasser in einem Kolben zum lebhaften Sieden erhitzt. In das kochende Gemisch wird in kleinen Anteilen eine Lösung von 10 g Kali in 10 g Wasser von oben durch den Kühler eingetragen. Nach ein- bis eineinhalbstündigem Kochen wird abgekühlt und der Kolbeninhalt in zirka 1 l Wasser geschüttet. Man verrührt gründlich, um das überschüssige Resorzin rasch in Lösung zu bringen. Man versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark saueren Reaktion und läßt mehrere Stunden stehen; dabei erstarrt das anfangs ölig abgeschiedene Rohprodukt krystallinisch. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach. Die Ausbeute an rohem Bisresorzinäthylenäther beträgt 14 g. Für Analyse wird die Substanz durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Die vakuumtrockene Substanz schmilzt bei 163°.

- | | | | | | | | | |
|------|----------|----------|-----------|-----------|-----------------|-----|----------|-------------------------------------|
| I. | 0·1714 g | Substanz | lieferten | 0·4316 g | CO ₂ | und | 0·0900 g | H ₂ O. |
| II. | 4·006 mg | < | < | 10·000 mg | CO ₂ | und | 2·01 mg | H ₂ O. (S.) ¹ |
| III. | 3·028 mg | < | < | 7·535 mg | CO ₂ | < | 1·57 mg | H ₂ O. (S.) |
| IV. | 0·1189 g | < | < | 0·2971 g | CO ₂ | < | 0·0629 g | H ₂ O. |

Gef.: I. C 68·70 $\frac{0}{10}$, H 5·88 $\frac{0}{10}$; II. C 68·10 $\frac{0}{10}$, H 5·61 $\frac{0}{10}$; III. C 67·89 $\frac{0}{10}$, H 5·80 $\frac{0}{10}$; IV. C 68·17 $\frac{0}{10}$, H 5·92 $\frac{0}{10}$.

Ber. für C₁₄H₁₄O₄: C 68·27 $\frac{0}{10}$, H 5·73 $\frac{0}{10}$.

¹ Die Herren Dr. A. Schoeller, Tübingen, und Dr. A. Rollett, Graz (im Texte durch die Buchstaben S und R gekennzeichnet), haben diese Arbeit durch die Ausführung der Mikroelementaranalysen gefördert. Ebenso sei der bewährten Unterstützung durch Herrn H. Blesl dankend Erwähnung getan.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz folgendes mit:

Aus Wasser, durch Abkühlung der kochenden Lösung auskrystallisiert, erhält man dünne, stark doppelbrechende Nadeln mit gerader Auslöschung. Im Konoskop erblickt man am Rande des Gesichtsfeldes eine optische Achse, mit stark gegen die Mitte des Gesichtsfeldes konkaven Balken, die Achsenebene steht senkrecht auf der Längsrichtung, in derselben liegt α . Die Dispersion ist $\rho > \nu$ für den spitzen Winkel. Die Enden der Nadeln sind meist spießig, vereinzelt sieht man eine schiefe Endung. Spitzer Winkel 71° . Die Dicke der Nadeln beträgt ungefähr 0.04 mm . Der vom Dekantieren der warmen Lösung gebliebene Rückstand zeigt die gleichen Krystalle, die Substanz ist also einheitlich, sie dürfte monoklinisch oder rhombisch krystallisieren, in letzteren Fälle liegen die Krystalle auf einer Prismenfläche.

Methyläther des Bisresorzinäthylenäthers.

Bisresorzinäthylenäther wird in Kalilauge gelöst und mit überschüssigem Dimethylsulfat in einer Stöpselflasche kräftig geschüttelt. Man erhält eine ölige Ausscheidung des Methylierungsproduktes. Der Inhalt der Flasche wird in einen Kolben entleert und auf dem siedenden Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt, um die Reaktion zu vervollständigen. Man läßt erkalten, worauf nach mehreren Stunden die Substanz krystallinisch erstarrt. Um sie umzukrystallisieren, kann man sie in siedendem Alkohol lösen, die filtrierte Lösung mit Wasser bis zum Eintreten einer Trübung versetzen, worauf nach einiger Zeit der Methyläther sich krystallinisch ausscheidet. Oder man kann in heißem Petroläther lösen, aus dem beim Abkühlen gleichfalls der Methyläther auskrystallisiert.

Die Substanz schmilzt bei 61° .

3.295 *mg* Substanz lieferten 8.480 *mg* CO_2 und 1.96 *mg* H_2O . (S.)

Gef.: C 70.21%, H 6.66%.

Ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C 70.05%, H 6.62%.

Der gleiche Methyläther wird erhalten, wenn man 24 g Resorzinmonomethyläther (2 Mol), 20 g Äthylenbromid (1 Mol) und 80 cm^3 Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und in kleinen Anteilen frisch bereitete Natriumäthylatlösung (2 Mol : 5 g Natrium in 80 cm^3 Alkohol) hinzufügt. Nach dreistündigem Kochen wird abgekühlt und in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird mit verdünnter Kalilauge in der Wärme extrahiert, mit Wasser gewaschen und durch starkes Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die Substanz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt ist 63° .

Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylierungsprodukt des Bisresorzinäthylenäthers wurde zu 63° gefunden.

Benzoylderivat des Bisresorzinäthylenäthers.

Das Dibenzoylderivat wird durch Schütteln der alkalischen Lösung des Bisresorzinäthylenäthers mit Benzoylchlorid als rasch krystallinisch erstarrende Ausscheidung gewonnen. Man läßt stehen,

bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, saugt ab und entfernt durch Waschen mit Wasser das anhaftende Alkali. Die Substanz ist in siedendem Alkohol gut löslich und scheidet sich beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung in körnigen Kryställchen aus, die vakuumtrocken bei 115 bis 116° schmelzen.

- I. 0·1051 g Substanz lieferten 0·2848 g CO₂ und 0·0483 g H₂O.
 II. 0·1127 g < < 0·3047 g CO₂ < 0·0507 g H₂O.
 III. 0·1457 g < < 0·3945 g CO₂ < 0·0693 g H₂O.

Gef.: I. C 74·00 0/10, H 5·15 0/10; II. C 73·76 0/10, H 5·03 0/10; III. C 73·87 0/10, H 5·32 0/10.

Ber. für C₂₃H₂₂O₆: C 73·99 0/10, H 4·84 0/10.

Bisresorzintrimethylenäther (IV).

Die Darstellung wird mit genau den gleichen Gewichtsmengen und in völlig analoger Weise vorgenommen wie die des Bisresorzinäthylenäthers. Das Rohprodukt wiegt 16 g. Es wird durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Die Substanz schmilzt vakuumtrocken bei 118°.

- I. 0·1482 g Substanz lieferten 0·3766 g CO₂ und 0·0823 g H₂O.
 II. 0·1468 g < < 0·3732 g CO₂ < 0·0799 g H₂O.
 III. 0·1451 g > < 0·3684 g CO₂ < 0·0800 g H₂O.

Gef.: I. C 88·96 0/10, H 6·23 0/10; II. C 69·35 0/10, H 6·09 0/10; III. C 69·27 0/10, H 6·17 0/10.

Ber. für C₁₅H₁₆O₄: C 69·21 0/10, H 6·20 0/10.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform der Substanz folgendes mit:

1. Die Probe besteht aus dreierlei Kryställchen: lange flache Nadeln mit sehr schwacher Doppelbrechung; durch die breitere Fläche, auf der sie aufliegen, beobachtet man eine optische Achse, der Achsenwinkel ist anscheinend klein, die Bisektrix liegt jedoch außerhalb des Gesichtsfeldes. In der Längsrichtung liegt β .

2. Dünne Blättchen mit sehr schwacher Doppelbrechung, die fast kein Interferenzbild geben.

3. Kurze dicke Prismen mit domatischer Endigung, durch die breitere Fläche beobachtet kein deutliches Interferenzbild, es dürfte entweder die optische Normale oder die stumpfe Bisektrix auf dieser Fläche senkrecht stehen. 2 und 3 könnten miteinander identisch sein.

Aus heißem Wasser umkrystallisiert, erhält man zunächst auf der Oberfläche schwimmende Blättchen von sehr schwacher Doppelbrechung, zum Teil mit domatischer Endung, die Kanten bilden einen Winkel von ungefähr 85°, doch sind sie meist etwas gekrümmt. Die Halbierende des Domenwinkels ist γ' .

Am Boden setzen sich als Hauptmenge der ganzen Ausscheidung lange dünne Nadeln, Dicke etwa 0·06 mm, mit sehr schwacher Doppelbrechung ab. Durch die breitere Fläche ist ein der optischen Normale oder einer sehr stumpfen Bisektrix entsprechendes, verschwommenes Interferenzbild zu beobachten. Die Nadeln mit dem Austritt einer optischen Achse sind verschwunden.

Letztere dürften höchstens monosymmetrisch sein, während die schwach doppelbrechenden Nadeln und Blättchen dem rhombischen System angehören dürften.

Methyläther des Bisresorzintrimethylenäthers.

Das rohe Methylierungsprodukt scheidet sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer bei 41° schmelzenden Masse.

- I. 4·405 mg Substanz lieferten 11·455 mg CO₂ und 2·795 mg H₂O. (R.)
 II. 4·405 mg „ „ 11·4700 mg CO₂ und 2·790 mg H₂O. (R.)
 Gef.: I. C 70·94 0/10, H 7·10 0/10; II. C 71·04 0/10, H 7·08 0/10.
 Ber. für C₁₇H₂₀O₄: C 70·79 0/10, H 6·99 0/10.

Der gleiche Methyläther wird erhalten aus Resorzinmonomethyläther und Natriumäthylat in der bereits beschriebenen Weise. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Methyläthers ist 40°.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Methylierungsprodukt des Bisresorzintrimethylenäthers wurde zu 39 bis 40° beobachtet.

Benzoylderivat des Bisresorzintrimethylenäthers.

Das Rohprodukt läßt sich aus Alkohol sehr gut umkrystallisieren und scheidet sich beim Erkalten der heißen alkoholischen Lösung in flockigen Krystallaggregaten aus.

Unter dem Mikroskop sieht man dünne gebogene Nadeln. Die Substanz schmilzt bei 97 bis 98°.

0·2000 g Substanz lieferten 0·5441 g CO₂ und 0·0967 g H₂O.

Gef.: C 74·19 0/10, H 5·05 0/10.

Ber. für C₂₉H₂₄O₆: C 74·34 0/10, H 5·17 0/10.

Bishydrochinonäthylenäther (II).

Bei der Verarbeitung von 80 g Hydrochinon in der früher geschilderten Weise erhält man 28 g Rohprodukt. Die Substanz wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt 222 bis 224°. (Vorländer, a. a. O., 219 bis 220°.)

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des Bishydrochinonäthylenäthers folgendes mit:

Das käsig aussehende Produkt besteht aus winzig kleinen Kryställchen mit schiefer Auslöschung, ohne deutliche Formen. Aus heißem Alkohol durch Abkühlen neu ausgeschieden, bildet sich das gleiche käsiges Produkt, daneben durch Verdunstung an den Rändern etwas größere, farblose Krusten. Einzelne Splitter zeigten den schiefen Austritt einer spitzen +Bisektrix. In Schnitten, welche annähernd gerade Auslöschung zeigen, liegt die Achsenebene senkrecht zur Längsrichtung; in anderen Splintern mit deutlichen Rissen bildete γ zirka 20 mit denselben Manche Individuen löschten nicht einheitlich aus, es scheint polysynthetische Zwillingsbildung vorzukommen.

Die Doppelbrechung ist schwach, die Achse schwach dispergiert, $> \rho$.

Die Substanz scheint demnach dem triklinen Krystallsysteme anzugehören.

Benzoylderivat des Bishydrochinonäthylenäthers.

Das Rohprodukt der Benzoylierung wird nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Aus der filtrierten benzolischen Lösung fällt es

nach Zusatz von Alkohol körnig krystallinisch aus. Die vakuumtrockene Substanz schmilzt bei 186° .

- I. 3·254 mg Substanz lieferten 8·805 mg CO_2 und 1·48 mg H_2O . (S.)
 II. 3·666 mg „ „ 9·875 mg CO_2 „ 1·63 mg H_2O . (S.)
 Gef.: I. C 73·82 $\frac{0}{10}$, H 5·08 $\frac{0}{10}$; II. C 73·49 $\frac{0}{10}$, H 4·97 $\frac{0}{10}$.
 Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_6$: C 73·99 $\frac{0}{10}$, H 4·84 $\frac{0}{10}$.

Methyläther des Bishydrochinonäthylenäthers.

Dieser Methyläther entsteht aus Hydrochinonmonomethyläther bei der Umsetzung von Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat in der bekannten Weise. Das Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt 148 bis 150° ; Schmelzpunkt des aus Bishydrochinonäthylenäther erhaltenen Methylierungsproduktes 146 bis 148° . Mischschmelzpunkt 145 bis 148° .

- I. 3·254 mg vakuumtrockene Substanz lieferten 8·325 mg CO_2 und 1·95 mg H_2O . (S.)
 II. 3·480 mg Substanz lieferten 8·900 mg CO_2 und 2·13 mg H_2O . (S.)
 Gef.: I. C 69·78 $\frac{0}{10}$, H 6·71 $\frac{0}{10}$; II. C 69·77 $\frac{0}{10}$, H 6·85.
 Ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$: C 70·05 $\frac{0}{10}$, H 6·82 $\frac{0}{10}$.

Bishydrochinontrimethylenäther (VIII).

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei der Verarbeitung von 80 g Hydrochinon 14 g. Der Körper wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 142 bis 144° .

- I. 0·1699 g Substanz lieferten 0·4287 g CO_2 und 0·0987 g H_2O .
 II. 2·995 mg „ „ 7·580 mg CO_2 „ 1·59 mg H_2O . (S.)
 III. 3·325 mg „ „ 8·405 mg CO_2 „ 1·82 mg H_2O . (S.)
 Gef.: I. C 68·84 $\frac{0}{10}$, H 6·50 $\frac{0}{10}$; II. C 69·05 $\frac{0}{10}$, H 5·94 $\frac{0}{10}$; III. C 68·96 $\frac{0}{10}$, H 6·13 $\frac{0}{10}$.
 Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$: C 69·21 $\frac{0}{10}$, H 6·20 $\frac{0}{10}$.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des Bishydrochinontrimethylenäthers folgendes mit:

Die mir zur Untersuchung übergebene Probe bestand aus rechteckigen Blättchen von schwacher Doppelbrechung, mit angedeuteten Spaltrissen parallel der einen Kante; senkrecht auf die Blättchenebene steht eine spitze \rightarrow Eisektrix, der scheinbare Achsenwinkel $2E$ beträgt ungefähr 45° . Die Dispersion ist sehr stark, die farbigen Ränder der Achsenbalken (innen gelbgrün, außen schmutzviolett) deuten auf ein Maximum des Achsenwinkels für grüne Farben. Die Achsenebene liegt in der Richtung der Spaltrisse.

Die Krystalle gehören also wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an.

Benzoylderivat des Bishydrochinontrimethylenäthers.

Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert und zeigt als mikroskopisches Bild flache, nadelige Krystalle.

Schmelzpunkt der vakuumtrockenen Substanz 138 bis 139°.

- I. 4·457 *mg* Substanz lieferten 12·150 *mg* CO₂ und 2·070 *mg* H₂O. (R.)
 II. 4·145 *mg* « « 11·295 *mg* CO₂ « 1·950 *mg* H₂O. (R.)

Gef.: I. C 74·37 0/10, H 5·19 0/10; II. C 74·34 0/10, H 5·26 0/10.

Ber. für C₂₉H₂₄O₈: C 74·34 0/10, H 5·16 0/10.

Dimethyläther des Bishydrochinontrimethylenäthers.

Das aus dem Bishydrochinontrimethylenäther gewonnene rohe Methylierungsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Das mikroskopische Bild zeigt blättrige Formen der Krystalle, die vakuumtrocken bei 84 bis 85° schmelzen.

0·1996 *g* Substanz lieferten 0·5152 *g* CO₂ und 0·1238 *g* H₂O.

Gef. C 70·42 0/10, H 6·94 0/10.

Ber. für C₁₇H₂₀O₄: C 70·79 0/10, H 6·99 0/10.

Der aus Hydrochinonmonomethyläther, Trimethylenbromid und Natriumäthylat gewonnene Dimethyläther wird gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 83°.

Mischschmelzpunkt 85°.

Zyklischer Brenzkatechinäthylenäther (I).

Man verarbeitet 80 *g* Brenzkatechin in der bereits beim Resorzin beschriebenen Weise bei Zusatz von Äthylenbromid und Kali, gießt in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und äthert aus. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zunächst ölige Fraktionen, während die späteren Anteile krystallinisch erstarren, da sie unverändertes Brenzkatechin enthalten. Man destilliert ab, bis das Thermometer 235° zeigt. Hauptsächlich aus Brenzkatechin besteht auch der Anteil, der beim Abdestillieren des ätherischen Auszuges bis 235° im Destillationskolben zurückbleibt. Das bis 235° übergegangene Destillat wird mit viel Wasser mehrmals durchgeschüttelt, um unverändertes Brenzkatechin zu entfernen, nachher wird mit Kalilauge, schließlich wiederum mit Wasser ausgeschüttelt.

Das so vom überschüssigen Brenzkatechin befreite Öl geht bei der Destillation bei 209 bis 211° (unkorr.) bei einem Drucke von 748 *mm*¹ über. Die Ausbeute ist deswegen nur eine sehr mäßige — aus 80 *g* Brenzkatechin werden nur 7 *g* gewonnen —

¹ Vorländer gibt 216° unter einem Druck von 758 *mm* an.

weil der bereits erwähnte, im Destillationskolben bei 235° verbleibende Rückstand, wiewohl er zum größten Teil aus Brenzkatechin besteht, noch immer Äthylenäther zurückhält.

Bisbrenzkatechintrimethylenäther (VII).

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bei der Verarbeitung von 80 g Brenzkatechin 15 g. Der aus heißem Alkohol umkrystallisierte Körper schmilzt bei 123 bis 125° .

- I. 0·1931 g Substanz lieferten 0·4887 g CO_2 und 0·1069 g H_2O .
 II. 0·1770 g " " 0·4473 g CO_2 " 0·0973 g H_2O .
 III. 0·1708 g " " 0·4342 g CO_2 " 0·0949 g H_2O .

Gef. I. C 69·05 $\%$, H 6·20 $\%$; II. C 68·94 $\%$, H 6·15 $\%$; III. C 69·35 $\%$, H 6·21 $\%$.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$: C 69·21 $\%$, H 6·20 $\%$.

Herr Dr. Karl Hlawatsch teilt über die Krystallform des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers folgendes mit:

Die Probe besteht aus dünnen, flachen Nadeln, sofern die Enden erhalten sind, sind sie von Pyramidenflächen begrenzt. Senkrecht auf die Fläche, die am breitesten entwickelt ist, steht eine spitze, positive Bisektrix, der Achsenwinkel $2E = 48^\circ$ (mit Bertrand'scher Linse gemessen).

Nadeln, die auf einer der Prismenflächen aufliegen, zeigen starke Doppelbrechung, die aber wegen der Schwierigkeit, die Dicke genau zu messen, nicht bestimmbar war, sie dürfte etwa 0·06 betragen. Dispersion der Doppelbrechung $\nu > \rho$.

Durch Umkrystallisierung aus warmen Alkohol konnten meßbare Kryställchen erhalten werden, von denen 6 zur Messung gelangten. Eine Schwierigkeit lag nur darin, daß infolge sehr geringer Dicke derselben es am Goniometer nicht möglich war, festzustellen, ob ein einspringender oder ein ausspringender Winkel vorliege. Die mikroskopische Beobachtung entschied auf beiden Seiten der breiten Fläche für das letztere. Darnach gehört die Substanz dem rhombischen System an, wie es im Einklang mit den optischen Eigenschaften steht.

Die Messungen ließen aber den Verdacht aufsteigen, daß es sich um Zwillinge handle, daher obiger Zweifel von Bedeutung war. Von den Pyramidenflächen waren nämlich gewöhnlich zwei schmaler entwickelt und gaben keinen Reflex, oder wenn eine starke Abweichung im Winkel φ , während die beiden anderen stets eine Ungleichheit im Winkel ρ aufwiesen.

Der Umstand, daß der kleine Prismenwinkel ($\alpha : n = 18^\circ 38'$) bei rhombischen Krystallen nichts Gewöhnliches ist, daß ferner die Pyramidenflächen eine konstante Abweichung vom Azimuth der Prismen zeigten, die konstant und viel zu groß war, um auf schlechte Ausbildung zurückgeführt werden zu können, wies ferner ebenfalls auf die Möglichkeit einer geringeren Symmetrie hin. Die Messungen gestatteten jedoch keine sichere Entscheidung. So wurde die Rechnung unter Annahme des rhombischen Systems geführt; dabei mußte entweder für die Prismen oder die Pyramiden ein weniger einfacher Index gewählt werden.

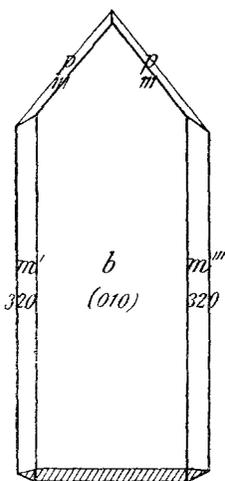
Es wurden folgende Flächen gemessen:

Buchstabe	Symbol	gemessen		berechnet		Anz. d. beobachteten Flächen
		φ	ρ	φ	ρ	
<i>b</i>	010	0	90	0	90	12
<i>m</i>	320	71 21	90	71 24 3	90	24
<i>n</i>	340	53 47	90	56 04	90	2
<i>p</i>	111	27 06	53 54	26 47	53 54	10

Berechnete Kantenwinkel $p : p'$ (111 : 111), $42^\circ 42'$.

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis $0.5047 : 1 : 0.6178$.

Nachstehende Skizze stellt die Form der Krystalle projiziert auf die *b*-Fläche schematisch dar.



Dimethyläther des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers.

Die vakuumtrockene, aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 107 bis 109°.

Denselben Dimethyläther erhält man aus krystallisiertem Guajakol, Trimethylenbromid und Natriumäthylat. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper schmilzt bei 111°.

Mischschmelzpunkt 111 bis 112°. (Gattermann, a. a. O., 111°)

Benzoylderivat des Bisbrenzkatechintrimethylenäthers.

Das Rohprodukt wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem weißen Krystallbrei.

Schmelzpunkt der vakuumtrockenen Substanz 91 bis 93°.

- I. 4.165 mg Substanz lieferten 11.320 mg CO₂ und 1.970 mg H₂O. (R.)
 II. 4.360 mg « « 11.870 mg CO₂ « 2.140 mg H₂O. (R.)

Gef.: I. C 73.98 0/0, H 5.290 0/0; II. C 74.27 0/0, H 5.49 0/0.

Ber. für C₂₉H₂₄O₆: C 74.34 0/0, H 5.17 0/0.