©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Methylirung des symmetrischen Orcins

von

Alfred Kraus.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Im Jahre 1867 veröffentlichten de Luynes und Lionet eine Arbeit[1] über die Resultate der von ihnen vorgenommenen Alkylirungen des Orcins, welche die auffallende und mit den damaligen Ansichten über die Alkylirung von Phenolen nicht vereinbare Thatsache ergab, dass sich bei der Wirkung von Kali und Alkyljodid auf dieses Phenol nebst den durch die Zweiatomigkeit des Phenols erklärbaren Mono- und Dimethylderivaten auch dreifach methylirte Verbindungen bildeten, welche nicht mehr in Orcin zurückverwandelt werden konnten. Die Richtigkeit dieser Versuche wurde in Folge der Abweichung von den bis dahin üblichen Anschauungen über die Ätherbildung der Phenole bezweifelt, und so finden wir noch in der zweiten Auflage von Beilstein's „Handbuch" der Formel des Trimethylorcins $C_7H_5(CH_3)_3O_2$ ein Fragezeichen angehängt. Durch die Arbeiten von Zeisel und Herzig über den Bindungswechsel von Phenolen, speciell über die Alkylirung des Phloroglucins,[2] ist es indessen in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass bei der Ätherificirung in der Metastelle hydroxylirter Phenole neben eigentlichen Äthern auch Verbindungen entstehen, welche die neu eingetretenen organischen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Deren Untersuchungen ergaben nämlich, dass sich bei der Alkylirung des

[1] Sur les dérivés méthyliques, éthyliques et amyliques de l'orcine, Comptes rendus, 1867, t. II.

[2] Monatshefte f. Chemie, 1888, S. 217, 882; 1889, S. 144.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Phloroglucins moleculare Umlagerungen vollziehen, so zwar, dass die in den alkalischen Lösungen des Phloroglucins enthaltenen secundären oder bisecundären Formen nicht in Äther des trihydroxylirten Benzols übergehen, sondern hexaalkylirtes Triketohexamethylen (neben bisecundärem Phloroglucin und dessen Äthern) liefern. Solche Umlagerungen können aber von vornherein nur dann eintreten, wenn bei den Umlagerungsproducten eine zwischen zwei Carbonylgruppen in der Orthostellung befindliche CH_2- oder CHX-Gruppe entstehen kann; denn nur in solchen Gruppen können für H-Atome leicht Alkoholradicale eintreten, welche schwerer beweglich als jene, einmal eingetreten, ganz oder theilweise verhindern, dass die gebildete ketonartige Verbindung in eine von der ursprünglichen Phenolform abstammende zurückgeht. Diese Bedingung erfüllen Phenole, welche mindestens zwei in der Metastelle befindliche Hydroxyle enthalten.

Gestützt auf die Beobachtung, dass mehratomige Phenole, welche mindestens zwei Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich bei der Alkylirung dem Phloroglucin analog verhalten, wurden die Versuche von Zeisel und Herzig auch auf das Resorcin ausgedehnt.[1] Durch diese, sowie die folgende, die Äthylirung des Orcins[2] behandelnde Arbeit wurde die Regel bestätigt, dass in der alkalischen Lösung der metahydroxylirten Phenole durch Jodalkyl die Äther theilweise gar nicht (wie beim Phloroglucin), theilweise nicht ausschliesslich entstehen (wie beim Orcin und Resorcin), und dass in solchen Fällen immer Alkyl direct an Kohlenstoff tritt, während aus ortho- und parahydroxylirten Benzolderivaten unter gleichen Umständen glatt die zugehörigen Äther entstehen.

Auf Anregung und im Einverständnisse mit den Herren Herzig und Zeisel ging ich nun daran, die bei der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Orcin entstehenden Producte näher zu studiren, da sowohl de Luynes und Lionet, als auch Tiemann und Streng nur flüssige methylirte Orcine erhalten konnten. Im Wesentlichen führte auch meine Arbeit zu Resultaten, welche die von Zeisel und Herzig aufgestellte Regel über die Alkylirung in der Metastelle hydroxylirter Phenole bestätigt.

---

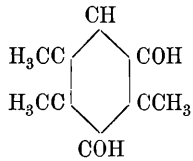
[1] Monatshefte der Chemie, 1890, S. 291.

[2] Ebendaselbst, 1890, S. 311 und 413.

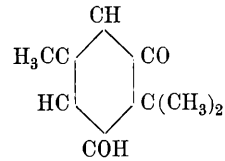
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es wurde ein krystallisirender, in Kali löslicher Körper von der Zusammensetzung eines Dimethylorcins erhalten, dem, da er kein Methoxyl enthielt, eine der nachfolgenden Structurformeln zukommen dürfte:

Formel I.

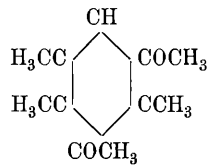


Formel II.



Aus dem in Kali unlöslichen Antheile des Reactionsproductes konnte durch fractionirte Destillation im Vacuum und Abkühlung der höher siedenden Fractionen ein Körper von der Zusammensetzung eines Tetramethylorcins in krystallisirter Form abgeschieden werden. Da in demselben zwei Methoxylgruppen nachgewiesen wurden, ist die Verbindung vom tertiären Orcin abzuleiten und ihre Constitution durch folgende Formel auszudrücken:

Formel III.



Durch Abspaltung der an O gebundenen Methylgruppen vermittelst Jodwasserstoffsäure hätte das zugehörige zweiatomige Phenol erhalten und durch Vergleichung desselben mit der oben besprochenen, in Kali löslichen Substanz die Formel I oder II ausgeschlossen und dadurch die andere als die dem Körper zukommende nachgewiesen werden können. Leider wurde von diesem in Kali unlöslichen Tetramethylorcin trotz der ziemlich grossen Menge aufgewandten Ausgangsmateriales gerade nur genug erhalten, um die Analysen durchführen zu können. Ebenso wenig konnte aus Mangel an Material versucht werden, aus dem in Kali löslichen Dimethylorcin zu seinem Methyläther zu gelangen, dessen Vergleichung mit dem erwähnten Tetramethylorcin für die Beurtheilung der Constitution beider Verbindungen hätte

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

massgebend sein können. Die ölige Mutterlauge des krystallisirten Tetramethylorcins enthielt unzweifelhaft noch von derselben Substanz gelöst und daneben einen Körper, der für dieselbe selbst bei der Temperatur der Kochsalz-Eismischung als Lösungsmittel diente. Aus einer nächst niedrigeren Siedefraction des in Kali unlöslichen Reactionsproductes konnte durch Jodwasserstoffsäure neben grösseren Mengen harziger Substanz ein krystallisirendes Phenol von der Zusammensetzung eines methoxylfreien Dimethylorcins gewonnen werden, welches mit dem direct erhaltenen phenolischen Dimethylorcin nicht identisch war. Würde eine noch auszuführende Untersuchung für den letzteren Körper die Formel I (siehe S. 219) ergeben, so müsste das durch Jodwasserstoffsäure erhaltene Dimethylorcin nach der Formel II constituirt sein, und umgekehrt. Aus den niedrigst siedenden Fractionen konnte vermittelst des Dibromsubstitutionsproductes mit Sicherheit die Gegenwart des gewöhnlichen Orcindimethyläthers von der Formel $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$ nachgewiesen werden. Unzweifelhaft ist jedoch noch eine andere Substanz zugegen, die bei Weitem methoxylärmer ist als dieser Orcindimethyläther. Es ergab sich dies aus einer Methoxylbestimmung, welche vor der Bromirung des Gemisches vorgenommen wurde. Leider war eine directe Trennung beider, sowie der in den diversen Zwischenfractionen enthaltenen Körper nicht ausführbar und lieferte die Bromirung nur einen Dibromorcindimethyläther in analysirbarer Form, während die begleitende Substanz als ein mit Resten dieses Bromids stark verunreinigtes dickes Öl zurückgewonnen wurde und in dieser Form selbstverständlich nicht weiter untersucht werden konnte. Die Zerlegung vermittelst Jodwasserstoffsäure liess mich bloss zu Orcin als einzig fassbarem Producte gelangen. Ich war bis jetzt nicht im Stande, die Natur der methoxylärmeren Substanz in den niedrigst siedenden Fractionen des in Kali unlöslichen Antheiles der methylirten Orcine zu ergründen.

Methylirung des Orcins.

Das verwendete Orcin hatte im wasserfreien Zustande den Schmelzpunkt 106·5—111° C. und erstarrte nach dem Schmelzen wieder ganz krystallinisch mit dem Sm. P. 108—111° C., während

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lamparter und Stomann[1] denselben für wasserhaltiges Orcin zu 58° und für wasserfreies zu 86° angaben. Neville und Winter's[2] Angaben stimmen mit den meinen ziemlich gut überein; sie fanden 106·5—108° Sm. P.

50 *g* Orcin und 100 *g* Kali wurden in Methylalkohol gelöst, dann sehr langsam partienweise Jodmethyl hinzugefügt und auf dem Wasserbade bis zum Eintritte der neutralen Reaction erwärmt, wobei die zunächst lichtgrüne Flüssigkeit rasch dunkler wurde. Hierauf trug ich noch einmal dieselben Mengen Kali und Jodmethyl ein und führte die Umsetzung durch abermaliges Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende. Zum Schlusse wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt. Nun wurde der Rückstand der Destillation solange mit Wasser versetzt, bis alles ausgeschiedene Jodkalium gelöst war und keine neue Trübung bei Wasserzusatz mehr eintrat. In diesem Zustande wurde die Flüssigkeit dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Diese ätherischen Flüssigkeiten wurden mit wässeriger Kalilauge gewaschen, und zwar für 50 *g* Orcin mit 30 cm^3 gewöhnlicher Kalilauge und 70 cm^3 Wasser. Das setzte ich solange fort, als sich die kalische Lösung noch färbte. Sämmtliche wässerige Flüssigkeiten, inclusive derjenigen, welche die Hauptmengen Jodkalium enthielten, wurden unmittelbar, nachdem sie aus dem Trichter gelaufen, mit schwefliger Säure und mit Salzsäure versetzt, bis sie intensiv sauer waren, da diese Flüssigkeiten nur möglichst kurze Zeit im kalischen Zustande bleiben sollen. Nach dem Ansäuern wurden sie dreimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge drei- bis viermal mit Wasser gewaschen. Nach Scheidung des letzten Waschwassers destillirte ich die Hauptmenge des Äthers ab bis zur mässig dicken Consistenz des Rückstandes. Dieser wurde nun mit kleinen Mengen Äthers in ein Becherglas gespült und mit einem Uhrglase bedeckt stehen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit freiwillig Krystalle ausschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhielt ich drei Krystallfractionen; deren erste sinterte bei 192°, ihr Sm. P. lag bei 195°; die zweite und dritte begannen gleichfalls bei 192° zu sintern, ihr Sm. P.

---

[1] Journ. f. prakt. Ch., Bd. 34, S. 315.

[2] Ebendaselbst, Bd. 15, S. 2990.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

war bei 202° C. Alle drei Fractionen wurden vereinigt und aus verdünntem Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt. Derselbe war (nach zweimaligem Umkrystallisiren constant) 204° C. Ebenso wurden noch aus den Mutterlaugen Krystalle mit dem Sm. P. 204° gewonnen und mit den früher erhaltenen vereinigt. Ihre Analyse ergab:[1]

I. 0·2337 *g* Substanz lieferten 0·6105 *g* CO_2 und 0·1746 *g* H_2O.
II. 0·2115 *g* „ 0·5500 *g* CO_2 „ 0·1520 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$
	I.	II.	im Mittel	
C..	71·24	70·92	71·08	71·05
H.....	8·30	7·95	8·12	7·89

Dieselben stimmen für Dimethylorcin.

Einem Monomethylorcin [$C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$] würden 69·56% C und 7·24% H entsprechen, einem Trimethylorcin [$C_6(CH_3)_4(OH)_2$] aber 72·30% C und 8·43% H. Eine Methoxylbestimmung, welche mit diesen Krystallen ausgeführt wurde, ergab (aus 0·1960 *g* Substanz) 1·9% Methoxyl, welche aber nur von einer Verunreinigung herrühren dürften, da für die berechnete Analysenformel $C_9H_{12}O_2$ ein Körper mit zwei Methoxylgruppen 40·8% CH_3O, ein Körper mit einem Methoxyl 20·4% CH_3O verlangen würde. Es ist somit wahrscheinlich, dass der Körper kein Methoxyl, sondern nur direct an Kohlenstoff gebundene Methylgruppen enthält und dass ihm daher eine von den beiden S. 219 besprochenen Formeln zuerkannt werden muss.

Da es sich zeigte, dass die Acetyl-, Benzoyl-, Kalium- und Bromverbindungen, die dieses Product lieferte, nur ölig oder amorph erhalten werden konnten, wurde der restirende Theil des öligen, in Kali löslichen Productes noch einmal, und zwar mit je 6 Molekülen Jodmethyl und Kali methylirt. Da sich auch aus dem hier erhaltenen, in Kali löslichen Producte keine Krystalle ausschieden, wurde dieses ein drittes Mal methylirt, ohne dass

[1] Die Verbrennungen wurden sämmtlich mit gekörntem Bleichromat im offenen Rohre ausgeführt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ich aber auch jetzt aus dem in Kali löslichen oder aus dem in Kali unlöslichen Producte selbst durch Kühlung in einer Kältemischung zu Krystallen gelangt wäre. Es wurden nun 6 *g* von dem hier erhaltenen, in Kali löslichen Körper im Vacuum aus dem Ölbade fractionirt abdestillirt, wobei die Hauptmenge bei einem Drucke von 32—33 *mm* bei 188° C. überging. Merkwürdigerweise wurde durch diese Destillation das ursprünglich in Kali lösliche Product nunmehr darin vollkommen unlöslich. Der in Kali lösliche Antheil, welcher bei der dritten Methylirung erhalten wurde und welcher sich bei einer vorgenommenen Analyse als nicht mehr jodhältig erwies, wurde einmal im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet der Elementaranalyse unterworfen, das zweite Mal nach dem Trocknen bei 100° C. Die Analysen ergaben:

I. 0·2885 *g* Substanz lieferten 0·7219 *g* CO_2 und 0·2345 *g* H_2O.
II. 0·1935 *g* 0·4830 *g* CO_2 „ 0·1565 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

			im Mittel
C	68·24	68·07	68·155
H.	9·03	8·99	9·01

Hierauf wurde das unlöslich gewordene Destillationsproduct analysirt, wobei die verschiedenen Analysen keine befriedigenden Resultate lieferten. Qualitative Methoxylproben, welche in dem nicht destillirten, in Kali löslichen Öl, sowie in demselben nach der Destillation im Vacuum ausgeführt wurden, stellten in beiden Fällen die Abwesenheit von Methoxyl fest.

Von den ätherischen Flüssigkeiten, denen durch Kalilauge der in Kali lösliche Theil entzogen worden war, wurde der Äther abdestillirt und die vereinigten Rückstände, wie folgt, mit alkoholischer Lauge gereinigt. Sie wurden noch einmal in Äther aufgenommen und mit einer Auflösung von 2 *g* Natrium in 30 *g* Alkohol gewaschen, geschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Hierauf fügte ich 150 cm^3 Wasser hinzu, schüttelte gut durch und schied nach längerem Stehen. Diese Operation wiederholte ich so lange, als die wässerige kalische Flüssigkeit noch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gefärbt war, worauf mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen wurde. Dieses in Kali unlösliche Product wird zum Schlusse mittelst Destillation unter gewöhnlichem Druck vollkommen von Äther, dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade im Vacuum von Alkohol und Feuchtigkeit befreit und schliesslich fractionirt im Vacuum aus dem Ölbade destillirt. Anfangs wurde das ganze Destillat nur in drei Hauptfractionen aufgefangen:

I. Fraction bei 23 *mm* Druck von 138—144° C., wobei das Thermometer längere Zeit bei 140 und 142°, am längsten bei 143° stationär blieb.

II. Fraction bei 18—22 *mm* Druck von 144—146° C. Bei 144° längere Zeit constant übergegangen.

III. Fraction bei 18—22 *mm* Druck von 146—156° C. Das Thermometer stieg sofort auf 149°, wo es einige Zeit stabil blieb.

Jede einzelne dieser drei Hauptfractionen wurden nun durch weiteres Fractioniren so getheilt, das schliesslich folgende Fractionen erhalten wurden:

a) 129—132	*b)* 132—135	*c)* 135—138
d) 138—141	*e)* 141—144	*f)* 144—147
	g) 147—155.	

Erheblich grösser waren nur die drei Mittelfractionen *c)*, *d)* und *e)*.

Sämmtliche Fractionen wurden in Eis gekühlt, wobei *f)* sehr bald krystallinisch erstarrte. Von diesen Krystallen wurde eine Spur in die nächst niedrigere Fraction *e)* gebracht, um die Krystallisation anzuregen, wodurch auch hier die Flüssigkeit (zum Theil) Krystalle ausschied. Die Fraction *d)* konnte auf dieselbe Weise nicht mehr in Krystallen erhalten werden.

Die Krystalle aus *f)* wurden nun in einen Trichter, welcher durch eine Kochsalz-Eismischung gekühlt war, gebracht, eine Stunde darin stehen gelassen und abgesaugt. Ebenso verfuhr ich mit den Krystallen der Fraction *e)* und vereinigte dann beide, nicht aber die Mutterlaugen. Die Krystalle lösen sich in Äther und können aus Eisessig umkrystallisirt werden; sie liefern ein

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

öliges Bromproduct. Die aus Eisessig zweimal umkrystallisirten, rein weissen Krystalle haben den constanten Sm. P. 93—94° C

Die nach der Methode Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel 33·7% CH_3O.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1514 *g* Substanz lieferten 0·4049 *g* CO_2 und 0·1256 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OCH_3)_2$
C..	72·93	73·33
H.	9·21	8·88
CH_3O	33·70	34·40

Die anderen Fractionen waren zu klein, und es wurden daher nur die beiden Hauptfractionen *c)* und *e)* einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Fraction 135—138 [*c)*].

Die Methoxylbestimmungen, welche ich hier ausführte, ergaben:

I. 0·2250 *g* Substanz lieferten 0·3750 *g* AgJ.
II. 0·2220 *g* 0·3780 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.
CH_3O....	22·00	22·47

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·3535 *g* Substanz lieferten 0·9499 *g* CO_2 und 0·2765 *g* H_2O.
II. 0·1900 *g* 0·5080 *g* CO_2 0·1487 *g* H_2O.
III. 0·2037 *g* 0·5445 *g* CO_2 0·1605 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	73·26	72·89	72·90
H.	8·66	8·68	8·75

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da die Elementaranalysen für einen sehr methylreichen Körper, etwa für Tetramethylorcin, für welches die Theorie 73·33% C und 8·88% H verlangt, stimmen, die Methoxylbestimmungen im Mittel aber nur 22·24% CH_3O ergaben, so ist es fast sicher, dass vorliegende Fraction ein Gemenge eines bei Weitem methoxylärmeren Körpers mit einem Dimethyläther darstellt, welch' letzterer aus derselben auch in Form seines Bromproductes abgeschieden werden konnte.

Es wurden zu diesem Zwecke 5 *g* der Fraction in 50 *g* Eisessig gelöst und unter Kühlung bromirt. Die Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure entfärbt, hierauf die Krystalle abgesaugt und spärlich mit 50%-igem Eisessig gewaschen, auf eine Thonplatte gebracht, nach dem Trocknen noch einmal aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und analysirt. Sm. P. aus Eisessig 163° C, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant 165° C.

Die Methoxylbestimmungen, welche ich an dem ganz rein weissen Bromproducte ausführte, ergaben:

I. 0·2690 *g* Substanz lieferten 0·4030 *g* AgJ.
II. 0·1330 *g* 0·2020 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
CH_3O...	19·78	20·05	19·91	20·00

Brombestimmung:

I. 0·1770 *g* Substanz lieferten 0·2135 *g* AgBr.
II. 0·3000 *g* 0·3605 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
Br	51·27	51·00	51·14	51·53

Die Elementaranalyse endlich ergab:

0·3005 *g* Substanz lieferten 0·3813 *g* CO_2 und 0·0923 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$
C.....	34·60	34·83
H....	3·41	3·23

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein Theil des Bromproductes, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, dürfte stark verunreinigt gewesen sein. Die Analysen ergaben:

I. 0·2660 *g* Substanz lieferten 0·5887 *g* CO_2 und 0·1745 *g* H_2O.
II. 0·2210 *g* „ 0·4905 *g* CO_2 0·1450 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	im Mittel
C . . .	60·35	60·53	60·44
H	7·28	7·28	7·28
Br	14·58	—	—

Es liess sich für diesen Körper in Folge der Analysenergebnisse, welchen $C_{5\cdot04}H_{7\cdot58}Br_{0\cdot18}O_{1\cdot1}$ entsprechen würde, keine einheitliche Formel aufstellen.

Um nun die Anzahl der in dem Körper enthaltenen Methoxylgruppen zu beweisen, wurde die

Spaltung der Fraction 135—138 mit Jodwasserstoff

ausgeführt, durch welche ich als Beweis, dass in der Fraction wirklich ein Körper mit zwei Methoxylen enthalten war, wieder zum Orcin zurückgelangte.

Es wurde zu diesem Zwecke der Rest der Fraction mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (Dichte 1·7) am Rückflusskühler erhitzt, nach einiger Zeit das gebildete Jodmethyl abdestillirt und das so oft wiederholt, als noch Jodmethyl ins Destillat überging. Dann wurde die Flüssigkeit stark verdünnt, mit schwefliger Säure entfärbt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser darauf mit circa 3%-iger Kalilauge gewaschen. Beim Durchschütteln färbte sich diese sofort intensiv violett, welche Farbe aber nur in kalischer Lösung beständig zu sein schien, da sie beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure verschwand. Sobald die Kalilauge nichts mehr aufnahm, wurde sie angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet, wobei sich wenige Krystalle ausschieden. Nun nahm ich den Ätherrückstand in Wasser auf und filtrirte durch ein nasses Faltenfilter vom Harze ab.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

[Während ursprünglich die kalischen Lösungen eine sehr schöne grünliche Fluorescenz zeigten, wies das Harz allein in kalischer Lösung keine solche auf.] Das Filtrat wurde bis auf 10 cm^3 eindestillirt; das Destillat zeigte schwach phenolartigen Geruch, gab aber keine Eisenchloridreaction und mit Bromwasser nur eine schwache Trübung. Es wurde daher die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt. Der Destillationsrückstand erstarrte im Vacuum theilweise krystallinisch. Er wurde nun mit Wasser versetzt und die Krystalle abfiltrirt. Dieselben zeigen nach dem Trocknen den Sm. P. 127° C, waren aber zu einer weiteren Untersuchung zu wenig. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde mit Bleiessig und Bleizucker versetzt und von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt.

Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und so von Blei befreit, konnte jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Im Filtrate wurde das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt und abfiltrirt. Die bleifreie Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Der Rückstand erstarrte im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure krystallinisch. Die Krystalle wurden in grösseren Mengen Benzol gelöst, absetzen gelassen und von dem nicht Gelösten abgegossen. Es schieden sich nun aus dem abgegossenen Benzol dem Orcin ganz ähnliche Krystalle ab. Diese Operation des Lösens wurde mehrmals wiederholt, wobei aus dem anfangs nicht gelösten Theile noch gleiche Krystalle erhalten wurden. Dieselben hatten aber wegen eines vermuthlich auch durch Trocknen bei 100° nicht vollständig zu entfernenden Gehaltes an Benzol oder Feuchtigkeit einen niedrigeren Schmelzpunkt als reines Orcin. Die Analyse ergab:

0·2555 *g* Substanz lieferten 0·6325 *g* CO_2 und 0·1541 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$
C	67·51	67·74
H . .	6·70	6·45.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fraction 141—144 [*e*)].

Die Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel nur 14·09% CH_3O:

I. 0·2435 *g* Substanz lieferten 0·2680 *g* AgJ.
II. 0·2240 *g* „ 0·2309 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.
CH_3O.....	14·37	13·81

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·1221 *g* Substanz lieferten 0·3265 *g* CO_2 und 0·0974 *g* H_2O.
II. 0·1695 *g* „ 0·4540 *g* CO_2 „ 0·1352 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	72·92	73·03
H...	8·86	8·86

Es wurde auch hier ein Bromproduct dargestellt, jedoch war dasselbe grösstentheils ölig. Zur Feststellung des in der Fraction vorwiegend enthaltenen Körpers wurde auf dieselbe Weise, wie bei der vorigen Fraction die

Spaltung der Fraction 141—144 [*e*)] mit Jodwasserstoff

ausgeführt. Ich gelangte auch hier zu Krystallen, welche einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurden, wobei der Rückstand bis auf einige Harztropfen wieder krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, aus Wasser umkrystallisirt und endlich durch Bleizuckerfällung gereinigt. Das Harz wurde mit Alkohol erschöpft, konnte aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Das erhaltene krystallisirte Phenol hatte den constanten Sm. P. 156° C.

Die Elementaranalyse ergab hier:

0·1394 *g* Substanz lieferten 0·3630 *g* CO_2 und 0·1015 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$
C.	71·01	71·05
H.	8·08	7·89

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine vorgenommene qualitative Methoxylbestimmung stellte die Abwesenheit von Methoxylgruppen fest.

Der Analyse nach dürfte dieses Dimethylorcin mit dem Körper, welcher sich freiwillig aus dem in Kali löslichen Theile der Methylirung ausschied, isomer sein. Da das bei 156° schmelzende Product aus seinem Dimethyläther entstanden ist, muss es zwei Hydroxyle enthalten. Es ist somit dafür die Formel I (S. 219) bewiesen. Es bleibt daher für das Product vom Sm. P. 204° C die Formel II (S. 219) übrig.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Kraus Alfred

Artikel/Article: Methylirung des symmetrischen Orcins. 217-230