

Methylierung 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 Arbeit¹ über die Resultate der von ihnen vorgenommenen Alkylierungen des Orcins, welche die auffallende und mit den damaligen Ansichten über die Alkylierung 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 methylierte 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 Alkylierung des Phloroglucins,² ist es indessen in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass bei der Ätherificirung in der Metastelle hydroxylierter 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 Alkylierung 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.

Phloroglucins moleculare Umlagerungen vollziehen, so zwar, dass die in den alkalischen Lösungen des Phloroglucins enthaltenen secundären oder biscundären Formen nicht in Äther des trihydroxylierten Benzols übergehen, sondern hexaalkyliertes Triketohexamethylen (neben biscundärem 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.

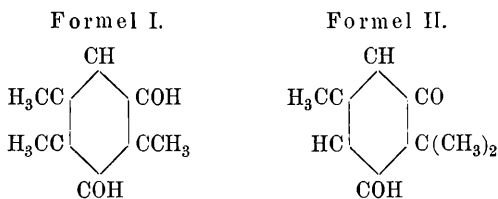
Gestützt auf die Beobachtung, dass mehratomige Phenole, welche mindestens zwei Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich bei der Alkylierung dem Phloroglucin analog verhalten, wurden die Versuche von Zeisel und Herzig auch auf das Resorcin ausgedehnt.¹ Durch diese, sowie die folgende, die Äthylirung des Orcins² behandelnde Arbeit wurde die Regel bestätigt, dass in der alkalischen Lösung der metahydroxylierten 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 parahydroxylierten 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 methylierte Orcine erhalten konnten. Im Wesentlichen führte auch meine Arbeit zu Resultaten, welche die von Zeisel und Herzig aufgestellte Regel über die Alkylierung in der Metastelle hydroxylierten Phenole bestätigt.

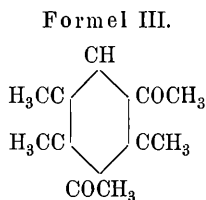
¹ Monatshefte der Chemie, 1890, S. 291.

² Ebendasselbst, 1890, S. 311 und 413.

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



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 abgetrennt werden. Da in demselben zwei Methoxylgruppen nachgewiesen wurden, ist die Verbindung vom tertiären Orcin abzuleiten und ihre Constitution durch folgende Formel auszudrücken:



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 Tetramethylorcine 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 Dimethylorcine zu seinem Methyläther zu gelangen, dessen Vergleichung mit dem erwähnten Tetramethylorcine für die Beurtheilung der Constitution beider Verbindungen hätte

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 zurtückgewonnen 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 methyilirten Orcine zu ergründen.

Methyilirung des Orcins.

Das verwendete Orcin hatte im wasserfreien Zustande den Schmelzpunkt $106.5-111^\circ C.$ und erstarrte nach dem Schmelzen wieder ganz krystallinisch mit dem Sm. P. $108-111^\circ C.$, während

Lamparter und Stomann¹ denselben für wasserhaltiges Orcin zu 58° und für wasserfreies zu 86° angaben. Neville und Winter's² 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 portionweise 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 wässriger Kalilauge gewaschen, und zwar für 50 g Orcin mit 30 cm³ gewöhnlicher Kalilauge und 70 cm³ Wasser. Das setzte ich solange fort, als sich die kalische Lösung noch färbte. Sämmtliche wässrige 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 Washwassers 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 Ebendasselbst, Bd. 15, S. 2990.

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 CO₂ und 0·1746 g H₂O.
 II. 0·2115 g „ „ 0·5500 g CO₂ „ 0·1520 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für <u>C₆H(CH₃)₃(OH)₂</u>
	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 Dimethylorcain.

Einem Monomethylorcain [C₆H₂(CH₃)₂(OH)₂] würden 69·56% C und 7·24% H entsprechen, einem Trimethylorcain [C₆(CH₃)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 C₉H₁₂O₂ ein Körper mit zwei Methoxylgruppen 40·8% CH₃O, ein Körper mit einem Methoxyl 20·4% CH₃O 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.

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:

- | | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| <i>a)</i> 129—132 | <i>b)</i> 132—135 | <i>c)</i> 135—138 |
| <i>d)</i> 138—141 | <i>e)</i> 141—144 | <i>f)</i> 144—147 |
| | <i>g)</i> 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

öliges Bromproduct. Die aus Eisessig zweimal umkrystallisirten, rein weissen Krystalle haben den constanten Sm. P. $93-94^{\circ} \text{C}$

Die nach der Methode Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel $33.7\% \text{CH}_3\text{O}$.

Die Elementaranalyse ergab:

0.1514 g Substanz lieferten 0.4049 g CO_2 und $0.1256 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{OCH}_3)_2$
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.
$\text{CH}_3\text{O} \dots$	22.00	22.47

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0.3535 g Substanz lieferten 0.9499 g CO_2 und $0.2765 \text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.1900 g 0.5080 g CO_2 $0.1487 \text{ g H}_2\text{O}$.

III. 0.2037 g 0.5445 g CO_2 $0.1605 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	73.26	72.89	72.90
H.	8.66	8.68	8.75

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 CO₂ und 0·1745 g H₂O.
 II. 0·2210 g „ „ 0·4905 g CO₂ 0·1450 g H₂O.

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 Analyseergebnisse, welchen C_{5·04} H_{7·58} Br_{0·18} O_{1·1} entsprechen würde, keine einheitliche Formel aufstellen.

Um nun die Anzahl der in dem Körper enthaltenen Methoxygruppen 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.

[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 $0.1541\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
C	67.51	67.74
H . .	6.70	6.45.

Fraction 141—144 [e)].

Die Methoxylbestimmungen ergaben im Mittel nur 14·09%
CH₃O:

I. 0·2435 g Substanz lieferten 0·2680 g AgJ.

II. 0·2240 g „ 0·2309 g AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.
CH ₃ O	14·37	13·81

Die Elementaranalysen ergaben:

I. 0·1221 g Substanz lieferten 0·3265 g CO₂ und 0·0974 g H₂O.

II. 0·1695 g „ 0·4540 g CO₂ „ 0·1352 g H₂O.

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 CO₂ und 0·1015 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H(CH ₃) ₃ (OH) ₂
C .	71·01	71·05
H .	8·08	7·89

Eine vorgenommene qualitative Methoxylbestimmung stellte die Abwesenheit von Methoxylgruppen fest.

Der Analyse nach dürfte dieses Dimethylorcins mit dem Körper, welcher sich freiwillig aus dem in Kali löslichen Theile der Methylierung 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: [Methylierung des symmetrischen Orcins. 217-230](#)