

liefern sie wieder ein Beispiel isomorpher Mischung atomistisch ungleich constituirter Verbindungen.

Der vorstehend eingeschlagene Weg ist ohne Zweifel geeignet, weitere ausschlaggebende Versuche über Berthollet's Lehre zu liefern.

Wiesbaden, 17. Juli 1882, phys.-chem. Priv.-Labor. d. Verf.

366. Hugo Schiff: Methylarbutin.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Zum Vergleich mit dem von Michael¹⁾ aus Methylhydrochinon und Acetochlorhydrase dargestellten Methylarbutin wurde nun diese Verbindung nach einem im vorigen Jahre von mir angegebenen Verfahren dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine Lösung von Arbutin in methylalkoholischem Kali. Die berechneten Mengen von geschmolzenem Kalihydrat und von Jodmethyl wurden jedes für sich in Methylalkohol zu gleichen Volumen gelöst und allmählig gleiche Volume dieser Lösungen zu dem in wenig Methylalkohol gelösten Arbutin zugesetzt. Das die Mischung enthaltende Gefäss war an einem Rückflusskühler befestigt. Nach jedesmaligem Zusatz liess man einige Zeit kochen. Die Reaktion verläuft sehr glatt, vollständig und ohne Bildung von Nebenprodukten und bei Anwendung eines geringen Ueberschusses an Jodmethyl hat man schliesslich eine neutrale, gelbliche Lösung. Bei der Concentration scheidet sich nur ein Theil des gebildeten Jodkaliums ab. Eine Spur desselben hängt dem Methylarbutin hartnäckig an und lässt sich nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren und Abpressen entfernen. Bei allmähligem Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft krystallisirt das Methylarbutin in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche mit Eisenchlorid sich nicht mehr blau färben, sich ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in heissem Wasser lösen und übersättigte Lösungen von grosser Persistenz zu bilden vermögen.

Die gesammelten Mutterlaugen wurden zu Spaltungsversuchen mittelst verdünnter Schwefelsäure benutzt. Das Spaltungsprodukt giebt sich durch seine Leichtschmelzbarkeit und durch leichte und vollständige Löslichkeit in Benzol, sowie durch seinen eigenthümlichen Geruch als Methylhydrochinon zu erkennen.

In zwei Eigenschaften weicht mein durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes Produkt von dem von Michael Dargestellten ab, im Schmelzpunkt und im Wassergehalt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2099.

Bei verschiedenen Darstellungen erhielt ich, in den verschiedenen fraktionirten Krystallisationen, Produkte, welche nach dem Entwässern übereinstimmend bei 175—176° schmolzen, während Michael für sein Präparat den Schmelzpunkt 168—169° fand. Der Schmelzpunkt 175 bis 176° erlitt bei weiterem Umkrystallisiren keine Veränderung. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze gegen 130° krystallinisch.

Es wird hierdurch höchst wahrscheinlich, dass der früher von A. Strecker und von Anderen für Arbutin beobachtete Schmelzpunkt 168—170° sowie der von mir beobachtete 165—167° bereits einem etwas Methyларbutin enthaltenden Arbutin zukommt und dass der wirkliche Schmelzpunkt des Arbutins gegen und wahrscheinlich etwas oberhalb 187.5 liegt, welchen ich früher¹⁾ für Arbutin beobachtet hatte. Andererseits hat sich meine Vermuthung, dass der bei an Methyларbutin reichen Gemengen beobachtete, erste Schmelzpunkt von 142—145° wohl demjenigen des Methyларbutins nahe liegen möge, nicht als zutreffend erwiesen. Wir haben hier ein neues Beispiel dafür, dass Gemenge einen Schmelzpunkt zeigen können, welcher weit unterhalb des Schmelzpunktes des am niedrigsten schmelzenden Antheils liegt. Ich befand mich in der Lage, dies im vorliegenden Fall direkt nachweisen zu können.

Eine Mischung von gleichen Molekülen Arbutin (Schmp. 187°) und von Methyларbutin (176°) fing bereits bei 150° zu schmelzen an; ein grosser Theil schmolz gegen 163°, der Rest oberhalb 180°. Die Masse erstarrte glasartig und das Glas wird gegen 130° krystallinisch. Nach mehrmaligem Umschmelzen erhielt ich eine gegen 162° schmelzende Mischung. — Man gelangt hierbei zu der paradox erscheinenden Thatsache, dass durch Zusatz von hoch schmelzendem Bestandtheil der Schmelzpunkt noch weiter erniedrigt werden kann. Eine Mischung von zwei Molekülen Methyларbutin mit einem Molekül Arbutin (187°) schmilzt grösstentheils gegen 142° und der Rest bei 162—164°, erstarrt glasartig, wird zwischen 110—120° wieder krystallinisch und die mehrmals umgeschmolzene Masse schmilzt schliesslich zwischen 145 und 152°. Es ist dies vollkommen das Verhalten, welches ich früher²⁾ für einige Sorten käuflichen Arbutins beobachtet habe. — Zwei in ganz gleicher Weise sich verhaltende Präparate von käuflichem Arbutin sind mir erst in letzter Zeit wieder zugekommen. Beide waren wenig gut krystallisirt; das eine enthielt 4.36 pCt., das andere 4.40 pCt. H₂O, welche Wassergehalte ebenfalls auf ein Gemenge hindeuten.

Michael hat für sein Präparat den Wassergehalt zu 3.45 pCt. gefunden, welcher für die Formel $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ (berechnet 3.05 pCt.) einen etwas zu hohen Werth ergiebt. Es würde sich hiernach für Methyларbutin bezüglich des Wassergehalts dieselbe Unregelmässigkeit ergeben,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 159.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. l. c.

wie für Arbutin, welchem man früher auch einen Wassergehalt von $\frac{1}{2}$ H₂O zuschrieb, obwohl derselbe in einigen Fällen höher gefunden wurde., Michael scheint indessen eine bereits theilweise entwässerte Verbindung analysirt zu haben. Bei drei Darstellungen ergab die luft-trockene Verbindung jedesmal einen Wassergehalt von einem Molekül. Das Trocknen geschah schliesslich bei 120—125°.

I.	1.5995	verlieren	0.0941	Wasser,	entsprechend	5.88	pCt.
II.	1.7810	»	0.1060	»	»	5.95	»
III.	1.1340	»	0.0670	»	»	5.91	»
Berechnet für	C ₁₃ H ₁₈ O ₇	+ H ₂ O	»	»	»	5.92	»

Für das Präparat I wurde bei der Elementaranalyse erhalten:

0.2411 g gaben 0.4814 g CO₂ = 54.48 pCt. C.

» » 0.1398 g H₂O = 6.44 » H.

Berechnet C₁₃H₁₈O₇.

C 54.54 pCt.

H 6.30 »

Das Methylarbutin kann aber auch wasserfrei krystallisiren. So erhielt ich es z. B. aus concentrirten Lösungen, welche viel Jodkalium enthielten. Auch aus concentrirteren und stark übersättigten reinen Lösungen scheidet sich das Methylarbutin manchmal nur äusserst langsam, im Verlauf mehrerer Tage, in kugelförmigen Aggregaten kleiner Blättchen ab, welche kein Krystallwasser enthielten. Wurden solche Präparate dann in heissem Wasser gelöst und liess man die Lösung an der Luft eindunsten, so schied sich die Verbindung wasserhaltig ab. In solcher Weise wurde das obige Präparat II gewonnen.

Wird bei 90—100° getrocknetes Methylarbutin in mit Wasserdampf gesättigte Luft unter eine Glocke gebracht, so nimmt es das Krystallwasser wieder vollständig auf. Anscheinend verhält sich auch das bei 125—130° getrocknete Präparat in gleicher Weise. Lässt man aber die die Substanz enthaltende Platinschaale, mit einem Faltenfilter lose bedeckt, an der Luft stehen, so nimmt das Gewicht rasch ab und nach 8—10 Stunden hat man wieder nahezu das Gewicht der wasserfreien Substanz. Nach dem Lösen in nicht zu wenig heissen Wassers krystallisirt aber auch in diesem Falle wieder die gewässerte Verbindung.

Methylarbutin löst sich sehr leicht und reichlich in Methylalkohol und in Weingeist, sehr wenig in Aether. Ziemlich löslich ist es beim Erwärmen in einem Gemische von drei Volumen Aether und einem Volum Alkohol. Ich habe mich dieses Gemenges bedient, um die zuletzt auskrystallisirenden Portionen theilweise vom Jodkalium zu trennen.

Das zu diesen Versuchen angewandte, käufliche Arbutin enthielt etwa 30 pCt. Methylarbutin. Da nun die Umwandlung eine vollständige war, keinerlei Nebenprodukte auftraten und namentlich auch keine Spaltung eintrat (auch die letzten Mutterlaugen waren frei von Glykose), so wurde weiter nichts als Methylarbutin erhalten. Da nun ferner bei

häufigen, fraktionirten Krystallisationen nur Produkte von gleichem Verhalten, gleichem Wassergehalt und gleichem Schmelzpunkt erhalten wurden, so gelangt man zu dem Schluss, dass das durch die Einwirkung von Methyl entstandene Methylarbutin mit dem bereits in dem käuflichen Arbutin enthaltenen, natürlichen Methylarbutin identisch sein muss. Dass es auch mit dem von Michael erhaltenen Produkt identisch sei, ist wahrscheinlich; da aber noch kleine, sich übrigens leicht erklärende, Differenzen vorhanden sind und da bei Ueberführung in Acetochlorhydrose und Wiedereinführung der Glykose eine Isomerisirung der Letzteren, oder ein Wechsel in dem zur Verkettung dienenden Hydroxyl doch nicht ganz unmöglich wären, so muss diese Identität erst noch bestimmter nachgewiesen werden.

Ich habe Arbutin in methylalkoholischer Lösung mit drei Molekülen Kalihydrat und der entsprechenden Menge Jodmethyl erhitzt, sowie auch reines Methylarbutin weiterhin mit Kalihydrat und Jodmethyl behandelt, ohne dass es gelungen wäre Methyl in den Glykoseantheil einzuführen. Es wurde immer nur Methylarbutin vom Schmelzpunkt 175 bis 176° erhalten.

Versuche über die Einwirkung aromatischer und zweiwerthiger Alkoholbromüre auf Arbutin sind bereits im Gange.

Florenz, Istituto superiore.

367. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Bibrombernsteinsäure aus der Diamidobernsteinsäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Darstellung des Bibrombernsteinsäurediäthyläthers nach Kekulé's Vorschrift¹⁾ erhält man in der Regel aus den nach dem Abscheiden dieses Aethers mit Wasser bleibenden Lösungen beim Eindampfen derselben nicht unbedeutende Mengen einer zweiten, schön krystallisirenden Verbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 275° C. (uncorr.) zeigt. — Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. H. Wagner dieses Nebenprodukt einer näheren Untersuchung unterworfen, und diese hat ergeben, dass dasselbe Nichts anderes als der saure Aethyläther der Bibrombernsteinsäure ist:

	Berechnet		Gefunden	
	für	$\begin{cases} \text{C O}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C O}_2 \text{H} \end{cases}$	I.	II.
C	23.68		23.92	23.44 pCt.
H	2.63		3.16	2.62 »
Br	52.55		52.69	— »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 388.