

konnte. Auch Oxalsäure ist in der Oxydationsflüssigkeit vorhanden, obwohl nur spurenweise; sie wurde in derselben qualitativ nachgewiesen.

Irgend eine Formel für die Heptanaphtencarbonsäure auf dieses Ergebniss der Oxydation zu gründen, wäre aussichtslos, da sowohl Essigsäure und Kohlensäure, wie Bernsteinsäure und Oxalsäure häufig bei Oxydationen auftreten. Nur kann man aus der Bildung der Essigsäure schliessen, dass wenigstens eine tertiär gebundene Methylgruppe in ihrem Moleküle vorhanden ist. Das Fehlen höherer Fettsäuren unter den Producten der Oxydation zeigt, dass keine längere offene Kette in der Heptanaphtencarbonsäure vorkommt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im December 1892.

558. C. Schall: Notiz über Brasilinmethyläther¹⁾.

(Eingegangen am 19. December.)

Auf Grund der Alkaliunlöslichkeit des von Hrn. Dralle und mir zuerst dargestellten Brasilinmethyläthers, sowie da es nicht gelang denselben noch höher zu methyliren oder zu acetyliren, hielten wir denselben für Brasilin mit vollständig alkylierten Hydroxylgruppen. Wir waren durchaus berechtigt, deren vier anzunehmen, da vollständig analysirte Tetracetylderivate des Brasilins vorlagen (diese Berichte XVII, 685; XVIII, 1139; XXII, 1552).

Trotzdem fielen uns die zu niedrigen Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff auf, die wir bei Verbrennung unseres Methyläthers erhielten. Da der letztere leicht verschmiert (l. c. XXIII, 1430), so wurde zunächst als Ursache jener zu niedrigen Zahlen an eine schwer zu entfernende Beimengung sauerstoffreicherer Abkömmlinge des Aethers gedacht.

Die (l. c. XX, 3365) angeführten Analysenresultate stimmen besser auf die Formel $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$ eines Trimethyläthers, welche 69.51 pCt.²⁾ Kohlenstoff und 6.11 pCt. Wasserstoff verlangt.

Aber sämtliche, bisher dargestellte Derivate des Methyläthers zeigen mit wenigen Ausnahmen bessere Uebereinstimmung gegenüber den ermittelten Procenten bei Annahme von drei statt vier Methoxylen.

Die für Dibromtetramethylbrasilin berechneten 32.00 pCt. Brom (l. c. XXII, 1433) stimmen mit den gefundenen Zahlen weniger als die 33.15 pCt. Brom, welche ein Dibromtrimethylbrasilinäther = $C_{16}H_9Br_2O_5(CH_3)_3$ fordert.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2365.

²⁾ l. c. XXI, 3013 steht in Folge eines Druckfehlers 69.15 pCt. Kohlenstoff statt 69.51 pCt.

Bei dem Dibromdibromid = $C_{16}H_8Br_2O_5(CH_3)_4Br_2$ (l. c. XXI, 3015) und bei dem essigsäurehaltigen Monobromdibromid¹⁾ (l. c. XXII, 1432), welche beide nicht umkrystallisirbar, stimmen die Resultate der Analyse weder auf drei noch vier Methoxyle gut. Dieses sind die erwähnten Ausnahmen.

Bei dem essigsäurehaltigen Dibromdibromid (l. c. XXII, 1433) weisen dagegen die gefundenen Werthe direct auf drei Methoxyle hin, da die Formel $C_{16}H_7Br_2O_5(CH_3)_3Br_2 + 2(C_2H_4O_2)$ verlangt 35.80 pCt. Kohlenstoff, 2.84 pCt. Wasserstoff, Brom (Gesammt) 45.45 pCt., Brom (abspaltbar) 22.73 pCt. und Krystallessigsäure 8.52 pCt.

Damit sind alle Derivate unseres Brasilinmethyläthers bis auf die Monobromverbindung (l. c. XXI, 3014)²⁾ besprochen. Hier war der Wasserstoffgehalt für einen trimethylirten Brasilinabkömmling viel zu hoch gefunden worden. Ich habe inzwischen eine grössere Menge der bromirten Substanz durch fortgesetzte Umkrystallisation möglichst gereinigt. (Da bei der Darstellung nur 1 Atom Brom auf 1 Mol. Aether zugefügt wird, bleibt etwas des letzteren leicht beigemengt.) Der bei 184–185° C. corr. schmelzende Körper gab als Mittel zweier Verbrennungen Kohlenstoff = 55.945 pCt.; Wasserstoff = 4.715 pCt., während Monobromtrimethylbrasilin = $C_{16}H_{10}BrO_5(CH_3)_3$ verlangt Kohlenstoff 56.02 pCt.; Wasserstoff = 4.64 pCt. Bromgehalt für das Trimethylderivat = 19.65 pCt., für die tetramethylirte Substanz = 19.00 pCt. Gefunden 18.81 pCt.

Ferner wollte ich auf den Brasilinäther schliesslich die Methoxybestimmungsmethode Zeisel's anwenden. Inzwischen lief aber eine Privatmittheilung seitens des Herrn J. Herzig ein, des Inhalts, dass er, in der Absicht, die Spaltung durch alkoholisches Kali bei dem methylirten Brasilin zu versuchen, das letztere verbrannt und die gleichen, zu niedrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente wie einst Dralle und ich erhalten habe. Ausserdem vermochte er nach der Zeisel'schen Methode nur drei Methyle als Jodmethyl aus dem Brasilinäther abzupalten³⁾. Ob indessen durch letzteres Verfahren immer und in jedem Fall alles an Hydroxyl gebundene Methyl und zwar durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.68 spec. Gewicht abgespalten wird, darüber ist ein Zweifel erlaubt.

¹⁾ Hier ist unter der Rubrik: Berechnet statt der gegebenen Zahlen zu setzen 22.89 pCt. Brom (abspaltbar) 17.17 pCt. Ac. und 41.20 pCt. Kohlenstoff.

²⁾ Auch hier ist 56.70 pCt. Kohlenstoff statt 57.60 pCt. zu lesen. Ein ähnlicher unangenehmer Druckfehler findet sich noch (l. c. XXV, 20), wo es 64.00 pCt. Kohlenstoff statt 63.00 pCt. heissen muss.

³⁾ Ich konnte dieses Resultat inzwischen bestätigen. Gefunden Methoxyl (OCH_3) = 27.5 pCt.: berechnet für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3$ = 28.35 pCt.

Hr. Herzig hat vergeblich das Methylbrasilin zu acetyliren versucht. Somit erschien es vor der Hand zweifelhaft, ob vier Hydroxylgruppen im Brasilin vorhanden seien. Demnach waren die Tetracetyl-derivate desselben einem erneuten Studium zu unterziehen.

Ich habe mich, nach Verabredung mit Hrn. Herzig, in dieser Richtung zu erneuter Prüfung entschlossen. Indessen dürfte dieselbe wohl bestätigend ausfallen, da erstens sehr sichere Analysenbefunde entschieden für die Maximalzahl von vier Acetylen im peracetylrten Brasilin sprechen¹⁾.

Zweitens ist es Hrn. stud. Koch unter meiner Leitung gelungen, Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid auf den Brasilinmethyläther zu erhalten, deren Zusammensetzung gegenwärtig erforscht wird.

Bis zur Aufklärung der Zusammensetzung dieser Einwirkungsproducte möchte ich den endgültigen Entscheid darüber, ob in dem von Dralle und mir dargestellten Brasilinäther ein Tetra- oder (wie wahrscheinlich) Trimethyläther vorliegt, noch zurückhalten.

Diese Notiz soll die Priorität bezüglich Auffindung der Reactionsfähigkeit des Brasilinmethyläthers gegen Essigsäureanhydrid wahren.

Universitätslaboratorium Zürich. Abtheilung des Herrn Prof. V. Merz.

¹⁾ Vermuthlich ersetzen diese vier Acetylene im Brasilin den Wasserstoff eines alkoholischen Hydroxyls und dreier Phenolhydroxyle.