

Studien über Kernalkylierung bei Phenolen

(I. Abhandlung)

von

J. Herzig und F. Wenzel.

Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1906.)

Obwohl nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel¹ alle metahydroxylierten Phenole der Kernalkylierung unterliegen, sind bis jetzt gute Resultate doch nur beim Phloroglucin und den Phloroglucinderivaten erhalten worden. Bei den anderen zur Untersuchung gelangten Phenolen war die Menge der gebildeten echten Äther eine relativ bedeutende; außerdem entstanden neben ihnen sehr schwer zu trennende Gemische, welche nur selten Kristallisationsvermögen zeigten, so daß bei den bisherigen Studien beispielsweise bei der Kernalkylierung des Resorcins und Orcins nur sehr wenig ermittelt wurde.

Mit Rücksicht auf die von Kaufler² beobachtete Gesetzmäßigkeit, welche dahin geht, daß mit der Größe der Alkylgruppe die Menge der echten Äther sich vermehrt, während hingegen die Bildung der Pseudoäther zurückgedrängt wird, konnte man das nicht besonders günstige Resultat der bisherigen Versuche darauf zurückführen, daß in der Regel mit Jodäthyl gearbeitet wurde. Es war daher vom Studium der Methylderivate ein weiterer Fortschritt zu erwarten.

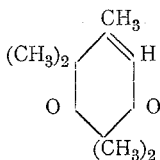
Das Studium der Kernmethylierung ist im Laufe der Zeit auch auf die entsprechenden Carbonsäuren ausgedehnt worden

¹ Monatshefte für Chemie (1888), p. 217, 882; (1889), p. 144.

² Monatshefte für Chemie (1900), p. 993.

und hat beispielsweise A. G. Perkin¹ die β -Resorcylsäure der Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali unterworfen. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Einwirkung keine tief eingreifende ist und infolgedessen hat auch Perkin tatsächlich nur zum ersten Homologen der β -Resorcylsäure gelangen können. Die Versuche Perkin's sind im hiesigen Laboratorium weiter ausgedehnt worden.

Als dann im Verlaufe dieser Untersuchung auch die Orcincarbonsäure in Betracht gezogen worden war, ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß diese Säure außerordentlich viel besser reagiert und ist es Kurzweil² nach einem vorläufigen Bericht gelungen, von dieser Säure ausgehend bis zum Tetramethylorcincin von der Konstitution



zu gelangen.

Das verschiedene Verhalten der obgenannten beiden Säuren konnte fürs erste darauf zurückzuführen sein, daß die Orcincarbonsäure leichter Kohlensäure abspaltet. Berücksichtigt man aber alle Verhältnisse, welche bei dieser Reaktion in Betracht kommen, so sieht man, daß dieser Umstand in die zweite Linie rückt und daß man zur Erklärung dieser Differenz die symmetrische Struktur des Orcincins heranziehen muß.

Mit Rücksicht auf die erwähnten Momente haben wir das genaue Studium der bei der Methylierung des Orcincins und der Orcincarbonsäure obwaltenden Verhältnisse unternommen und das Resultat der in dieser Richtung ausgeführten Versuche soll hier näher behandelt werden.

Im allgemeinen müssen wir im voraus bemerken, daß der Gang der Reaktion ein außerordentlich komplizierter zu sein scheint, daß die geringste Änderung in der Konzentration und in der Temperatur auf die Natur der sich bildenden Körper von

¹ Journ. Chem. Soc. (1895), p. 990.

² Monatshefte für Chemie (1903), p. 744.

großem Einfluß ist. Es liegt beispielsweise hier der erste Fall vor, daß verschiedene Körper erhalten werden, je nachdem die Reaktion in methyl- oder in äthylalkoholischer Lösung vor sich geht, ja, es muß der Wahrheit gemäß erwähnt werden, daß überhaupt, was die relativen Verhältnisse der sich bildenden Körper zueinander betrifft, trotz der größten Sorgfalt in Bezug auf die Bedingungen nicht ein Versuch so verlief wie der andere.

Diese Tatsache hat zur Folge, daß hier negative Resultate lange nicht die Bedeutung besitzen können wie bei Versuchen, deren Gang man besser zu regulieren vermag. Weiterhin lag deshalb die Notwendigkeit vor, jeden Versuch für sich aufzuarbeiten und war außerdem auch in anderer Richtung Vorsicht sehr notwendig. So z. B. haben wir längere Zeit einen Unterschied zwischen dem Reaktionsverlaufe beim wasserhaltigen und beim wasserfreien Orcin wahrnehmen zu können geglaubt und auch heute kann nicht bestimmt behauptet werden, daß diese Verbindungen in Bezug auf ihr Verhalten bei der Kernmethylierung vollkommen gleich sind.

Die Verschiedenheit der beiden Orcine lag aber nicht außer dem Bereiche der Möglichkeit, insofern als man in der letzten Zeit bei derartigen Hydraten von Phenolen in beiderseits zugeschmolzener Kapillare Schmelzpunkte beobachtet hat, die von dem Schmelzpunkte der wasserfreien Substanz verschieden und außerdem oberhalb der Temperatur gelegen waren, bei der normalerweise die Verbindung das Kristallwasser abgeben sollte.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in Bezug auf die Bildung des höchsten kernmethylierten Produktes (Tetramethylorcine) die Orcincarbonensäure viel befähigter zu sein scheint als das Orcin selbst.

Die Versuche sind, wie schon erwähnt, mit Orcincarbonensäure und Orcin unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden. Trotzdem hat sich zum Unterschiede von der Orcincarbonensäure bis jetzt weder beim wasserfreien noch beim wasserhaltigen Orcin eine quantitativ so befriedigende Ausbeute an Tetramethylorcine erzielen lassen wie bei der Orcincarbonensäure. Es hat nach diesen Resultaten den Anschein, als ob sich bei der Behandlung der Orcincarbonensäure mit Alkalien

in überwiegender Menge das Salz bildet, welches dann weiterhin durch Kernmethylierung in den Methylengruppen und Abspaltung von Kohlensäure in das Tetramethylorcine umgewandelt wird.

Mit Rücksicht auf diese Beobachtung soll auch die isomere Carbonsäure, die Orsellinsäure, in dieser Richtung genauer untersucht werden.

Vor dem Übergange zum eigentlichen Thema möchten wir aber einige Beobachtungen erwähnen, die zwar nicht beim Orcine gemacht wurden, die uns aber doch für die Theorie der Kernmethylierung von einiger Bedeutung zu sein scheinen.

I. Methylierung von Phloroglucine.

Behandlung von Phloroglucine mit Diazomethane.

Alle bisher für die Tautomerie des Phloroglucins sprechenden Tatsachen rühren von Reaktionen her, die in Lösungen vor sich gegangen sind, welche bis zuletzt alkalisch bleiben mußten. Es war daher nicht ohne Interesse, einen Versuch der Alkylierung des Phloroglucins in neutraler Lösung zu unternehmen, indem aus dem Resultate desselben möglicherweise ein Schluß auf die Natur des Phloroglucins als solches gezogen werden könnte. Dazu eignet sich wohl die Einwirkung des Diazomethans in ätherischer Lösung am besten.

5 g bei 100° getrocknetes Phloroglucine wurden in Äther suspendiert und hierauf mit einer für den Eintritt von drei Methylgruppen berechneten Menge Diazomethane behandelt.

Bei der Einwirkung auf das Phloroglucine erfolgte anfangs eine sehr heftige Reaktion, welche allmählich nachließ und schließlich trotz neuerlich hinzugefügter Diazomethanlösung ganz aufhörte. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Äther abdestilliert; er zeigte durch Gelbfärbung und Reaktionsfähigkeit den Überschuß an Diazomethane an. Der Rückstand wurde behufs Trennung in Mono-, Di- und Triäther mit alkoholischem Kali behandelt. Der Triäther fiel kristallinisch aus und wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des letzteren kristallisierte er in Form weißer Nadeln, welche, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 50 bis 52° zeigten.

Die Methoxybestimmung nach Zeisel der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·1656 g Substanz lieferten 0·6879 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_3$
OCH_3	54·97	55·35

Die Ausbeute an Trimethyläther des Phloroglucins betrug 37% der theoretischen.

Die alkalische Lösung, aus welcher der Phloroglucintrimethyläther entfernt worden war, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb, wie die Methoxyzahl zeigte, ein Gemenge von Mono- und Diäther.

Wie man sieht, ist Trimethyläther in bedeutender Menge entstanden und man kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Phloroglucin als solches in ätherischer Lösung wesentlich in der Enolform reagiert.

Ein zweiter Versuch bezog sich auf die

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phloroglucin.

Derselbe wurde vorerst nur zu dem Zwecke angestellt, um womöglich bei der Kernmethylierung des Phloroglucins die Anwendung des relativ teuren Jodmethyls zu vermeiden. Da aber die Reaktion in gewöhnlicher Weise (zuerst Kali und dann das Alkylierungsmittel) sehr stürmisch verläuft, wurde der entgegengesetzte Weg eingeschlagen und dabei, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, ein wesentlich anderes Resultat erzielt, als erwartet wurde.

5 g Phloroglucin, in Methylalkohol suspendiert, wurden mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Dimethylsulfat versetzt, kräftig mit der Turbine umgerührt und unter Erhitzen tropfenweise Kalilauge zugegeben, bis schließlich schwach alkalische Reaktion eintrat. Beim Extrahieren der alkalisch gemachten Lösung mit Äther wird Phloroglucintrimethyläther direkt gewonnen. Rohschmelzpunkt 50° . Ausbeute 37·9% der theoretischen Menge.

Der in Kali lösliche Teil wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ebenfalls ausgeäthert und ergab ein Öl, welches sich als Gemenge von Mono- und Diäther erwies. Ausbeute 2·5 g. Daneben war auch unverändertes Phloroglucin nachweisbar.

Für die Kernmethylierung scheint es also sehr wesentlich zu sein, daß die Reaktion der Lösung, in welcher die Umsetzung vor sich geht, stets alkalisch bleibt. Die Art des Alkylierungsmittels hat hiefür keine Bedeutung, wie der folgende

Versuch mit Jodmethyl und Phloroglucin

beweist.

Ein Molekül Phloroglucin wird in methylalkoholischer Lösung mit sechs Molekülen Jodmethyl versetzt und dann bei Wasserbadtemperatur unter Anwendung eines Rückflußkühlers die entsprechende Menge einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat hinzutröpfeln gelassen. Aus dem Reaktionsprodukt konnten gegen 65%₀ reinen krystallisierten Phloroglucintrimethyläthers gewonnen werden, welcher den richtigen Schmelzpunkt besaß und auch den theoretisch geforderten Methoxylgehalt aufwies.

In beiden Fällen sind natürlich auch geringe Mengen kaliunlöslicher öli ger Produkte erhalten worden, die ihr Entstehen wahrscheinlich der in untergeordnetem Maße vor sich gehenden Kernmethylierung verdanken.

II. Über die Kernmethylierung der Orcincarbonsäure und des Oreins.

Von Dr. E. Hornstein.

Es sei hier gleich vorausgeschickt, daß bei allen Operationen mit Jodmethyl in Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali, welche nun beschrieben werden sollen, sowohl beim Orcin wie auch bei der Orcincarbonsäure ein einziger Körper in mehr oder weniger guter Ausbeute immer entsteht, und zwar

das bereits von Kurzweil in seiner vorläufigen Mitteilung erwähnte

Tetramethylorcine.

Ich will daher die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers im vorhinein besprechen und anschließend diejenigen Verbindungen aufführen, welche bei den verschiedenen Alkylierungsversuchen außerdem konstatiert wurden.

Das Tetramethylorcine wurde bei der Aufarbeitung im kaliumunlöslichen Teile gefunden und konnte aus demselben durch fraktionierte Vakuumdestillation isoliert werden. Es ging als niederstsiedende Partie bei zirka 128° (Druck 17 mm) über und erstarrte von selbst nur dann, wenn es in dieser Fraktion in größerer Menge vorhanden war, was bei der Orcincarbonsäure stets eingetreten ist. Beim Orcine hingegen bedurfte es einer viel gründlicheren fraktionierten Destillation und auch dann erstarrte in der Regel die niederst siedende Fraktion erst beim Abkühlen in einer Kältemischung und nach erfolgter Impfung. Auch das Absaugen mußte im Falle des Orcins unter Eiskühlung geschehen, weil die Kristalle bei Zimmertemperatur sofort wieder zerflossen. Um die öligen Produkte zu entfernen, mußten die Kristalle öfter mit verdünntem Alkohol nachgewaschen werden. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz schwankte stets zwischen 59° und 60° und blieb nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant auf 63° . Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert das Tetramethylorcine in Form langer glänzender Nadeln. In Benzol leicht löslich, hinterbleibt es nach dem Verdunsten desselben in gut ausgebildeten, großen, säulenartigen Prismen.

Behufs Identifizierung wurden bei den verschiedenen Darstellungen dieses Körpers aus wasserfreiem und wasserhaltigem Orcine und aus der Orcincarbonsäure mehrere Analysen durchgeführt.

- I. $0\cdot1466\text{ g}$ Substanz (vakuumtrocken) lieferte $0\cdot3942\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1143\text{ g}$ Wasser;
- II. $0\cdot2006\text{ g}$ Substanz lieferte $0\cdot5349\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1612\text{ g}$ Wasser;
- III. $0\cdot2400\text{ g}$ Substanz lieferte $0\cdot6438\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1900\text{ g}$ Wasser;
- IV. $0\cdot2036\text{ g}$ Substanz lieferte $0\cdot5449\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1662\text{ g}$ Wasser;

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{11}H_{16}O_2$
C	73·32	72·72	73·16	73·00	73·33
H	8·66	8·92	8·79	9·06	8·88

Die Methoxylbestimmungen waren sämtlich negativ.

Um die Größe des Moleküls zu bestimmen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn durchgeführt. Als Heizflüssigkeit war Anilin gut verwendbar.

32·9 mg Substanz ergaben in einem Apparate, dessen Konstante 1060 ist, eine Druckerhöhung von 190 mm Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{11}H_{16}O_2$
Molekulargewicht. . . .	183·5	180

Die weitere Untersuchung des Tetramethylorcins ist noch im Gange; doch kann schon hier erwähnt werden, daß die Verbindung sehr zersetzlich ist und daß die Zersetzungen ziemlich kompliziert sich zu gestalten scheinen.

In der letzten Zeit ist die Darstellung eines schön kristallisierenden Bromderivates gelungen und es ist zu erwarten, daß der Abbau dieser Verbindung ein klares Bild der Konfiguration des Tetramethylorcins liefern wird.

Kernmethylierung der Orcincarbonsäure.

Die für diese Versuche verwendete Säure wurde mit einiger Abänderung nach den Angaben von v. Kostanecki¹ aus dem Orcin dargestellt. Es wurde nur in konzentrierterer Lösung gearbeitet und hiedurch eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt.

250 g Orcin wurden in 750 cm³ Wasser gelöst, 1000 g Kaliumbicarbonat nach und nach eingetragen und schließlich vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und von unverändertem Orcin mit Natriumbicarbonat getrennt. Die Ausbeute betrug zirka 170 g, also 50·9%. Der Schmelzpunkt der

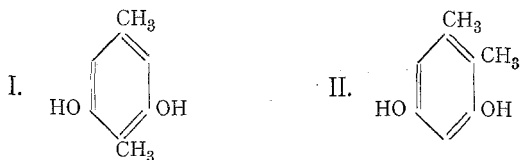
¹ Berichte der Deutsch. chem. Ges., XVIII., 1984.

bei 100° getrockneten Säure lag bei 152°. Das Umkristallisieren geschieht am besten aus Alkohol und werden die letzten Reste der Säure noch aus den alkoholischen Laugen durch Fällen mit Wasser erhalten.

Die Alkylierungsversuche sind in methyl- und äthylalkoholischer Lösung ausgeführt worden, und zwar, was die Alkali- und Jodmethylmengen sowie die Dauer des Erhitzens betrifft, genau so, wie sie seinerzeit Kurzweil¹ beschrieben hat.

Wie schon früher erwähnt, konnte ich einen wesentlichen Unterschied konstatieren je nach dem Lösungsmittel, welches angewendet wurde. Diese Differenz zeigte sich schon in der absoluten Menge der methylierten Reaktionsprodukte.

Während in der methylalkoholischen Lösung, wie übrigens schon Kurzweil¹ bemerkte, beinahe 60% unveränderter Carbonsäure vorhanden waren, betrug die Menge der Reaktionsprodukte in äthylalkoholischer Lösung beinahe 100% der angewendeten Carbonsäure, so daß nur geringe Mengen unveränderter Substanz vorhanden waren. Außerdem unterschieden sich die beiden Reaktionsarten dadurch, daß in methylalkoholischer Lösung in der höchstsiedenden Fraktion des Kalilöslichen das β -Orcin (I) enthalten war, bei Anwendung von Äthylalkohol aber das demselben isomere, noch unbekanntes Methylorcincin (II) gefunden wurde.



In beiden Fällen konnte, wie schon erwähnt, in der niedrigst siedenden Fraktion des alkaliunlöslichen Teiles Tetramethylorcincin konstatiert und außerdem noch in der höchsten Fraktion desselben Teiles ein Körper erhalten werden, der als Dimethylätherester einer Methylorcincincarbonsäure erkannt wurde.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah immer in gleicher Weise, indem der Kolbeninhalt nach dem Abdestil-

¹ Monatshefte für Chemie (1903), p. 744.

lieren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls in der Kälte mit Kali behandelt und dann ausgeäthert wurde. Der alkalilösliche Teil gab, angesäuert, an Äther wieder eine bestimmte Menge Substanz ab, aus welcher durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonat die unveränderte Carbonsäure erhalten werden konnte.

Der alkaliumlösliche und der alkalilösliche, in Bicarbonat aber unlösliche Teil wurde dann jeder für sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Partien geschieden, die für sich untersucht wurden.

Es sei hervorgehoben, daß ich bis nun nur diejenigen Fraktionen aufklären konnte, welche bei Zimmertemperatur oder in der Kälte Kristalle ausschieden.

In der Technik der Aufarbeitung und Trennung der nicht kristallisierenden Öle war bis jetzt leider kein Fortschritt zu verzeichnen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil, wie es scheint, die entmethylierten Verbindungen gegen Jodwasserstoffsäure und Salzsäure empfindlich sind und weil außerdem die kristallisierten Bromprodukte, trotz konstanter Schmelzpunkte, bei der Analyse keine verwendbaren Zahlen geliefert haben. Weitere Versuche in dieser Richtung sind aber im Gange.

A. Reaktion in methylalkoholischer Lösung.

a) Das alkaliumlösliche Öl wurde bei 12 *mm* Druck in folgende drei Fraktionen geschieden:

I.	II.	III.
118° bis 130°	130° bis 165°	165° bis 175°

Fraktion I erstarrte sofort und erwies sich der Hauptmenge nach als Tetramethylorcin.

Der Anteil II blieb flüssig und gab bei nochmaligem Destillieren ebenfalls das vorgenannte Produkt in größerer Menge, während die Hauptfraktion ölig blieb und ein geringer Teil oberhalb 165° übergehend, mit wenig Alkohol angerührt, Kristalle ausschied, welche sich mit den nachstehend beschriebenen identisch erwiesen.

Die Fraktion III lieferte nach einigem Stehen Kristalle, welche den Schmelzpunkt 81° zeigten, und, aus verdünnter Essigsäure wiederholt umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 84° erreichten. Nach den folgenden Analysen entspricht der Substanz eine Formel $C_9H_7O(OCH_3)_3$.

- I. 0·2344 g Substanz gaben 0·5494 g Kohlensäure und 0·1438 g Wasser.
 II. 0·1659 g Substanz (im Vakuum getrocknet) lieferten nach Zeisel 0·5198 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_7O(OCH_3)_3$
C	63·92	—	64·28
H	6·82	—	7·14
OCH_3	—	41·32	41·51

1 g dieser Substanz wurde mit $180\text{ cm}^3\ n_{10}$ Kalilauge und 20 cm^3 Alkohol am Rückflußkühler eine Stunde lang gekocht. Der alkaliunlöslich gebliebene Anteil wurde nochmals mit Kali und Alkohol behandelt. Das alkalilösliche Produkt schied sich aus Äther in schönen quadratischen Blättchen ab, welche, aus Benzol mehrmals umkristallisiert, konstant bei 183° unter Zersetzung geschmolzen sind. Bei der eben beschriebenen Behandlung mit Kali wurde, wie die Methoxylbestimmung zeigte, von den drei Methoxylgruppen eine verseift.

0·1641 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0·3719 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_9H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	29·89	29·52

Mit Rücksicht auf die Kohlensäureentwicklung beim Schmelzen kann man diese Formel $C_9H_8O_2(OCH_3)_2$ noch weiter auflösen zu $C_8H_7(OCH_3)_2COOH$, so daß in den beiden vorherbeschriebenen Verbindungen der Ätherester, respektive die Äthersäure einer Methylorcincarbonensäure $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$ vorliegen, welche bei den Methoxylbestimmungen in der Jod-

wasserstoffsäure gelöst bleiben mußte. Bei der Aufarbeitung mittels Ausäthern wurden in der Tat Kristalle erhalten, welche beim Erhitzen unter Gasentwicklung schmolzen. Leider konnte wegen zu geringer Substanzmenge die Abstammung vom β -Orcin oder dessen Isomeren nicht nachgewiesen werden.

b) Der alkalilösliche Teil wurde durch fraktionierte Destillation unter 12 *mm* Druck in drei Partien geschieden mit den Siedeintervallen:

I.	II.	III.
145° bis 165°	165° bis 185°	Rückstand

Die beiden Fraktionen sowie der teerige Rückstand gaben nach dem Anrühren mit Benzol sofort Kristalle. Eine vollständige Reinigung derselben wird durch Umkristallisieren derselben aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erzielt; in diesem Lösungsmittel ist die Substanz sehr schwer löslich und wird in Form schöner, gut ausgebildeter, glänzender Nadeln erhalten, während beim Umkristallisieren aus Wasser prächtige tetragonale Blätter resultierten. Die Schmelzpunkte aller aus diesem kalilöslichen Teile erhaltenen Kristallfraktionen lagen bei 162 bis 163°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

- I. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·5203 *g* Kohlensäure und 0·1291 *g* Wasser.
 II. 0·1748 *g* Substanz gaben 0·4472 *g* Kohlensäure und 0·1173 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{10}O_2$
C	69·38	69·76	69·56
H	7·01	7·45	7·24

Die Methoxylbestimmung ergab ein völlig negatives Resultat.

Zweifellos lag das bereits von Stenhouse und Groves¹ beschriebene β -Orcin vor, dessen Konstitution von v. Kosta-

¹ Ann. Chem. Pharm., 68, 104 und 203, 187.

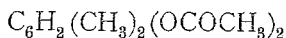
necki¹ durch Darstellung aus 6 Amino 1, 4, 2, Xylenol mit salpetriger Säure festgelegt wurde zu $C_6H_2(CH_3)_{(1,4)}(OH)_{(3,5)}$.

0.5 g dieses β -Orcins wurde behufs Darstellung eines Äthers mit der aus 4 cm^3 Nitrosomethylurethan entwickelten Menge Diazomethan in ätherischer Lösung übergossen, wobei keinerlei Reaktion eintritt. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Diazomethanlösung konnte durch einen Mischschmelzpunkt mit der ursprünglichen Substanz keinerlei Veränderung konstatiert werden.

Diacetylprodukt des β -Orcins.

3 g β -Orcin wurden mit 3 g Natriumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu schönen Kristallen, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen, den Rohschmelzpunkt 68° zeigten. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Alkohol resultierten lange, weiße Nadeln, die bei 69° konstant schmolzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel



gut entsprechen.

- I. 0.2118 g im Vakuum getrocknete Substanz lieferten 0.5051 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser.
 II. 0.2473 g Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 21.6 cm^3 n_{10}^{20} Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
	I	II	
C	65.03	—	64.86
H	6.28	—	6.36
C_2H_3O	—	37.56	38.34

¹ Berichte der Deutsch. chem. Ges., XIX, 2321.

Wie man sieht, ist das von Kurzweil¹ beschriebene Tetramethylorcïn sicher festgelegt. Hingegen konnte ich das von ihm erhaltene Dimethylorcïn bis jetzt nicht erhalten. Es muß die auffallende Tatsache betont werden, daß dieses Dimethylorcïn nach Kurzweil bei derselben Temperatur schmelzen soll, wie das von mir bei derselben Reaktion gefundene β -Orcïn. Mit Rücksicht auf die Differenz im Kohlenstoffgehalt (zirka 1·5%) und in Erwägung, daß die Reaktion, wie schon oft bemerkt, sehr kompliziert und heikel zu sein scheint, kann ich trotzdem die Existenz der von Kurzweil in seiner Publikation¹ mit aller Reserve beschriebenen Verbindung nicht absolut negieren. Dasselbe gilt in verstärktem Maße bezüglich des in sehr geringer Menge von Kurzweil erhaltenen Stoffes, welchen er als Methylester einer Dimethylorcïncarbonsäure angesehen hat.

B. Reaktion in äthylalkoholischer Lösung.

a) Das alkaliunlösliche Öl wurde nach dem Trocknen destilliert und bei 18 *mm* Druck in zwei Fraktionen getrennt. I. 125 bis 165° C. und II. 165 bis 185° C.

Die Partie I erstarrte beim Destillieren und erwies sich als Tetramethylorcïn (Schmelzpunkt 61 bis 63°). Zur genauen Ermittlung des Siedepunktes wurde das abgesaugte Produkt neuerdings destilliert und ging im Vakuum (17 *mm*) bei 128° konstant über.

Fraktion II wurde nochmals destilliert und erstarrte der bei 18 *mm* Druck zwischen 175 bis 180° C. übergegangene Teil vollkommen. Rohschmelzpunkt 80 bis 82° C. Die Substanz wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt von 84° C. aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert und einer Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1913 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6010 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$
OCH ₃	41·41	41·51

¹ Monatshefte für Chemie (1903), p. 747.

Somit war auch hier der bereits beschriebene Dimethyl-ätherester einer Methylorcincarbonsäure entstanden.

b) Der alkalilösliche Teil wurde nach dem Trocknen im Vakuum mit Benzol angerührt und erstarrte zu einem Kristallbrei, welcher abgesaugt und mit Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Der Destillation im Vakuum unterworfen, ging dieser Körper bei 12 *mm* Druck zwischen 170 bis 180° C. über. Der rohe Schmelzpunkt lag bei 110° C. Aus Benzol wiederholt umkristallisiert, bildete die Substanz sehr schöne, seidenartig glänzende Nadeln, welche konstant bei 115 bis 117° C. schmelzen.

I. 0·2339 *g* im Vakuum getrocknete Substanz lieferte 0·5965 *g* Kohlensäure und 0·1605 *g* Wasser.

II. 0·2203 *g* Substanz gab 0·5623 *g* Kohlensäure und 0·1500 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_{10}O_2$
C	69·51	69·61	69·56
H	7·61	7·56	7·24

Die Methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat.

Mithin lag das dem β -Orcin isomere, bisher noch nicht bekannte Methylorcin $C_6H_2(OH)_2(CH_3)_2$ vor.

Darstellung des Monoäthers.

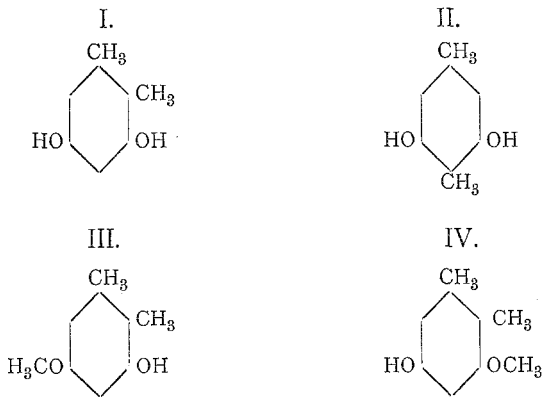
2 *g* Substanz wurden in trockenem Äther suspendiert und mit einer aus 12 *cm*³ Nitrosomethylurethan entwickelten Menge Diazomethan übergossen. Die Reaktion war sehr schwach und konnte noch überschüssiges Diazomethan konstatiert werden. Der Rückstand war ölig und wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Der bei 20 *mm* Druck bei 192 bis 202° C. übergehende Teil erstarrte in der Kälte. Der anfängliche Schmelzpunkt der abgesaugten Substanz lag bei 81 bis 82° C., stieg durch Umkristallisieren aus Benzol auf 83° C. und blieb dann konstant.

0·1676 g im Vakuum getrocknete Substanz gab nach Zeisel 0·2560 g Jod-silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2OH(OCH_3)$
OCH ₃	20·14	20·39

Dieses Resultat beim isomeren Methylorcins (I) könnte im Zusammenhange mit der oben schon angeführten Indifferenz des β -Orcins (II) sehr plausibel durch die räumliche Behinderung der Hydroxylgruppen durch die orthoständigen Methylreste erklärt werden; doch ist das verschiedene Verhalten der beiden Methylorcine gegen Diazomethan nicht mit aller Sicherheit durch vorstehende Versuche festgestellt, da in den beiden Fällen nicht in absolut gleicher Weise gearbeitet werden konnte.



Immerhin wird jedoch nach obiger Vorstellung für den Äther des isomeren Methylorcins von den beiden Möglichkeiten III und IV die Formel III wahrscheinlicher sein, da die, wenn auch nur zu einer Methylgruppe orthoständige Hydroxylgruppe jedenfalls schwieriger zugänglich ist als die in Para-respektive Metastellung befindliche.

Darstellung des Bromsubstitutionsproduktes.

Auf 2 g Methylorcins ($CH_3 : CH_3 = 1 : 2$) wurde die für ein Disubstitutionsprodukt berechnete Menge chemisch reinen Broms in eisessigsaurer Lösung (also 2·32 cm³ einer Lösung

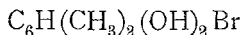
von 0·628 g Brom im Kubikzentimeter) hinzugefügt. Die Einwirkung war sehr heftig; anfangs trat sofortige Entfärbung unter Erwärmung ein, später jedoch war noch überschüssiges Brom vorhanden. Die Substanz wurde über Kalk und Ätzkali getrocknet und dann aus 50prozentiger Essigsäure bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert, welche bei 142° eintrat.

0·2051 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferte bei einer Halogenbestimmung mittels Kalk 0·1762 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9BrO_2$
Br	36·57	36·85

Es war daher ein Monobromsubstitutionsprodukt des isomeren Methylorcins entstanden, welchem die Formel



zukommt.

Kernmethylierung des Orcins.

Die Versuche sind hier, was die quantitativen Verhältnisse, die Reaktionsdauer und die Aufarbeitung betrifft, genau so ausgeführt worden wie bei der Orcincarbonsäure, nur mit dem Unterschiede, daß nur in äthylalkoholischer Lösung gearbeitet wurde.

Wir haben also in diesem Falle nur die Unterscheidung zwischen wasserhaltigem und wasserfreiem Orcin in Betracht zu ziehen und zeigen auch da die Versuche, die Qualität der Körper betreffend, keine wesentliche Abweichung voneinander. Immerhin scheint es aber, als ob in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der Reaktionsprodukte zueinander doch kleine Differenzen bestehen, je nachdem das Ausgangsmaterial wasserfrei oder wasserhaltig ist.

Bevor ich nun zur Beschreibung der im destillablen Teile nachgewiesenen Substanzen schreite, muß ich einen Körper erwähnen, der sich im kalilöslichen Teile direkt kristallinisch ausschied. Er zeichnet sich dadurch aus, daß er in kochendem

Benzol nahezu unlöslich ist, so daß er durch diese Operation von der Gesamtmenge des alkalilöslichen Öles getrennt werden kann. Die Substanz, die sich in sehr geringer Menge bildete, konnte bis jetzt wegen Materialmangels nicht genauer untersucht werden. Ich kann infolgedessen nur erwähnen, daß sich diese kristallinische Verbindung aus Alkohol umkristallisieren läßt, daß sie bei 187 bis 192° C. unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt und der vorläufig durch die Analysen bestätigte Ausdruck für die Zusammensetzung derselben $(C_9H_4O)_n$ ist.

I. 0·2467 g bei 100° getrockneter Substanz gaben verbrannt 0·5846 g Kohlensäure und 0·1632 g Wasser.

II. 0·1921 g Substanz lieferten 0·4553 g Kohlensäure und 0·1240 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_4O)_n$
	I.	II.	
C	64·59	64·63	64·29
H	7·35	7·16	7·14

Die Methoxylbestimmung fiel negativ aus. Diese Substanz wird jedenfalls noch einer genauen Untersuchung unterzogen werden müssen.

Dies vorausgeschickt, gehe ich nun zur Beschreibung der anderen bei dieser Reaktion entstehenden Verbindungen über.

A. Das alkaliunlösliche Öl wurde nach dem Trocknen einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen und bei 17 mm Druck in vier Partien geschieden:

I. 120 bis 130° C. II. 130 bis 135° C. III. 135 bis 145° C.
IV. 145 bis 175° C.

Die Fraktionen I und II erstarrten zum Teile nach erfolgter Impfung und Kühlung und zeigten nach dem Absaugen unter Eis, Nachwaschen mit wenig verdünntem Alkohol und sofortigem Auftragen auf eine Tonplatte den Schmelzpunkt des Tetramethylorcins, welches bereits genau beschrieben wurde.

Die höchste Fraktion (IV) 145 bis 170° C. wurde neuerdings destilliert und schied die dabei erhaltene Partie 160 bis 170° C.

bei längerem Stehen schöne, nadelförmige Kristalle aus, die sich zusehends vermehrten. Rohschmelzpunkt 110° C. Die Substanz wurde nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser auf eine Tonplatte gebracht, hierauf aus Benzol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 118 bis 121° C. stieg und bei dieser Temperatur konstant blieb.

- I. $0\cdot2352$ g Substanz (im Vakuum getrocknet) lieferte $0\cdot6124$ g Kohlensäure und $0\cdot1730$ g Wasser.
 II. $0\cdot1636$ g Substanz gaben nach Zeisel $0\cdot2550$ g Jodsilber.
 III. $0\cdot1857$ g Substanz gaben nach Zeisel $0\cdot2915$ g Jodsilber.

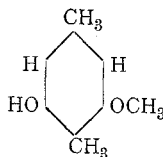
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_9H_{12}O_2$
C	71·01	—	—	71·05
H	8·17	—	—	7·89
OCH_3	—	20·55	20·70	20·39

Es war somit ein Monoäther eines Methylorcins entstanden.

Behufs Identifizierung dieses Körpers wurde die entmethoxylierte Substanz in Äther aufgenommen, mit schwefeliger Säure behandelt und nach dem Waschen mit Wasser der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein Öl, welches sofort zu schönen nadelförmigen Kristallen erstarrte, die den Schmelzpunkt 158 bis 162° C. zeigten. Aus Benzol wiederholt umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 161 bis 163° und blieb konstant. Auch aus Wasser ließ sich dieser Körper umkristallisieren und bildete daraus schöne, tetragonale Blättchen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der Orcincarbonsäure erhaltenen β -Orcin zeigte keine Erniedrigung.

Durch dieses Ergebnis ist die beschriebene Verbindung eindeutig bestimmt und es kommt derselben folgende Konstitution zu:



Die Fraktion III, welche keine Kristallisation zeigte, wurde auf verschiedene Art zu entmethylieren versucht. Diese Operationen haben noch zu keinem Resultate geführt, ebenso wie direkte Bromierungsversuche mit der noch nicht entmethylierten Substanz.

Systematische Versuche haben erwiesen, daß in dem alkaliunlöslichen Öle nach der Entfernung der kristallinen Produkte mit steigendem Siedepunkte der Gehalt an Methoxyl abnimmt.

B. Das alkalilösliche Öl wurde nach Entfernung des direkt abgeschiedenen Körpers vom Schmelzpunkte 187 bis 192°, welcher früher besprochen wurde, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen und bei 17 *mm* in zwei Fraktionen getrennt:

I.	II.
145 bis 160°	160—180°

Der Teil II wurde wieder destilliert und die bei 160 bis 170° übergehende Fraktion (Druck 17 *mm*) mit wenig Benzol angerührt. Nach einiger Zeit zeigten sich Kristalle, welche beim Umrühren das Erstarren der ganzen Ölmenge bewirkten. Die kristallinische Masse wurde abgemischt, mit Benzol nachgewaschen und der Rohschmelzpunkt 140 bis 141° erhalten. Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol lieferte schließlich eine in langen, weißen Nadeln kristallisierende Substanz, welche konstant bei 145 bis 147° schmolz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wies auf ein Dimethylorcin hin.

- I. 0·2228 *g* Substanz gab 0·5802 *g* Kohlensäure und 0·1645 *g* Wasser.
 II. 0·2203 *g* Substanz lieferte 0·5733 *g* Kohlensäure und 0·1550 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{12}O_2$
C	71·02	70·97	71·05
H	8·20	7·81	7·89

Die Methoxylbestimmung war negativ.

Es sei erwähnt, daß diese Substanz zweimal erhalten wurde und daß die physikalischen Konstanten und die Analysenzahlen sehr gut übereingestimmt haben.

Um die Molekulargröße des Körpers zu ermitteln, wurde eine Dampfdichte-Bestimmung nach Bleier-Kohn durchgeführt.

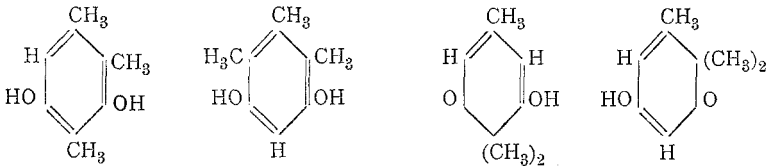
Als Heizflüssigkeit wurde Anilin verwendet. Es ging dabei die Vergasung des unter 17 *mm* Druck bei 160 bis 170° siedenden Körpers nur langsam vor sich. Für 12·2 *mg* Substanz betrug die Druckerhöhung 81 *mm* (Konstante für Anilin 1060).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
Molekulargewicht. .	159	152

Über die Konstitutionsformel dieses Dimethylorcins kann vorläufig nichts gesagt werden, da der zur Ermittlung etwaiger freier Hydroxylreste unternommene Acetylierungsversuch kein festes Produkt lieferte und nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen.

Jedenfalls wird es von großem Interesse sein, künftig festzustellen, welches der folgenden vier Isomeren vorliegt.



Aus den angrenzenden Fraktionen des alkalilöslichen Öles wurde mittels Benzol neuerdings der Körper 145 bis 147° und nach vollständiger Entfernung dieses Dimethylorcins eine kristallisierte dritte Partie erhalten, welche durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem schon oben beschriebenen als β -Orcinmonomethyläther erkannt wurde.

Wir möchten hier nochmals betonen, daß die Menge der eben beschriebenen kristallinen Produkte namentlich beim Orcin sehr zurücksteht gegen die der nicht kristallisierenden

Öle. Es soll nun unsere nächste Aufgabe sein, Methoden zur Reindarstellung und Aufklärung der anderen noch nicht bestimmbareren Reaktionsprodukte zu finden.

Diese Methoden wären schon deshalb von besonderer Bedeutung, weil die Versuche früherer Autoren¹ sowie auch unsere eigenen direkten Beobachtungen gezeigt haben, daß bei der Kernmethylierung des Resorcins nur derartige, nicht kristallisierende, destillable und sehr schwer trennbare Öle entstehen.

Ohne nun zukünftigen Versuchen vorgreifen zu wollen, möchten wir zur Charakterisierung der obwaltenden Umstände doch schon jetzt einen Punkt hervorheben. Der Methoxylgehalt sämtlicher Fraktionen der beim Resorcin erhaltenen kaliunlöslichen Öle zeigt ganz deutlich, daß die Bildung echter Äther beim Resorcin vorherrschender ist als beim Orcin. Des weiteren möchten wir bemerken, daß beim Resorcin trotz wiederholter fraktionierter Destillation in der dem Tetramethylorcin (Pentamethylresorcin) im Siedepunkte entsprechenden Fraktion selbst beim Impfen und Abkühlen keine Kristalle erhalten wurden.

¹ Tiemann und Parisius; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., XIII., p. 2362.
