

# Über Tetra- und Pentamethylorcine

von

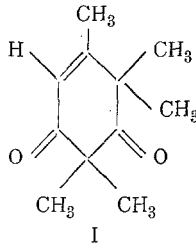
**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **F. Wenzel**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 11. Mai 1911.)

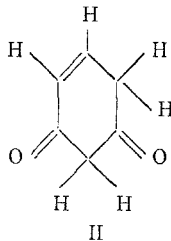
Bei der Kernmethylierung der Orcincarbonsäure<sup>1</sup> und des Orcins ist bis jetzt immer, wenn auch in quantitativ verschiedener Menge, neben anderen von Hornstein<sup>2</sup> beschriebenen Verbindungen das Tetramethylorcine (I)



erhalten worden.

Die Erklärung der Bildung dieser Verbindung machte nach den üblichen Vorstellungsweisen keine Schwierigkeiten.

Schon beim desmotropen Resorcin (II)



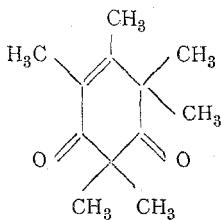
<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 24, 910 (1903).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 27, 786 (1906).

waren Herzig und Zeisel<sup>1</sup> zur Annahme gezwungen, daß nicht nur die Wasserstoffe der entocarbonylen, sondern auch die der exocarbonylen Methylengruppe substituiert werden können. Diese Annahme konnte Henrich<sup>2</sup> durch seine schönen Versuche mit der Glutakonsäure präziser fassen und auf die negativierende Wirkung der doppelten Bindung zurückführen.

Das Tetramethylorcins ist nunmehr durch die Herstellung eines Dibromproduktes genauer charakterisiert worden. Dieses Bromprodukt ist mit verdünntem Alkali leicht spaltbar und die beiden Spaltprodukte, Fumarsäure und Diisopropylketon, machen für das Tetramethylorcins die Formel I sehr wahrscheinlich.

Es ist aber schon seinerzeit darauf hingewiesen worden, daß mit den bisher konstatierten Verbindungen die Zahl der bei der Kernmethylierung des Orcins sich bildenden Stoffe keineswegs erschöpft ist. Es war namentlich in der das Tetramethylorcins liefernden Fraktion ein Öl vorhanden, welches sich ebenfalls als methoxylfrei erwies, dessen Reindarstellung und Charakterisierung aber mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Nach wiederholten Versuchen ist es uns gelungen, diese nahezu bei derselben Temperatur wie das Tetramethylorcins siedende Verbindung zu isolieren. Sie erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt dann konstant bei  $+8^{\circ}$  und zeigt die Zusammensetzung eines Pentamethylorcins. Die Formel konnte auch durch Darstellung eines Monobromderivates noch gestützt werden.



III

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 11, 291 (1890).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 20, 539 (1899).

Das Entstehen der Verbindung III ist nach den oben-erwähnten Vorstellungsweisen von Herzig und Zeisel sowie Henrich ohne weiteres nicht gut zu erklären. Es bedarf hierzu einer Erweiterung in dem Sinne, daß auch der Wasserstoff der exocarbonylen Methingruppe substituiert werden kann. Danach wäre es für die Bildung der Kohlenstoffäther nur notwendig, daß das mit dem Wasserstoff verbundene Kohlenstoffatom unmittelbar an eine Carbonylgruppe angrenzt und die bevorzugte Rolle der m-Dioxybenzole würde nur darin bestehen, daß diese durch ihre desmotrope Umlagerung sehr leicht Carbonylgruppen bilden können.

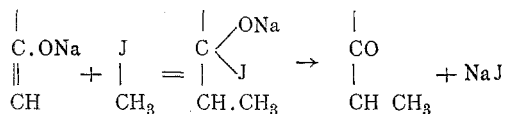
Die Erklärung des Mechanismus der Bildung der Kohlenstoffäther ist heute bei der Fülle des vorliegenden Materials nicht mehr ganz leicht. Ein einheitliches Prinzip ist a priori schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil verschiedene Methoden vorliegen, welche untereinander in bezug auf den Verlauf der Reaktion nicht vergleichbar sind. In manchen Fällen ist die primäre Bildung der Enolform und der Übergang in die Ketoform erwiesen (Dimroth<sup>1</sup>), in anderen wahrscheinlich gemacht (Henrich<sup>2</sup>). Beim Phloroglucin und Orcin sind die Sauerstoffäther sehr stabil und lagern sich unter keinen Umständen in die Kernhomologen um. Das Entstehen von Sauerstoffäthern und ihre Umlagerung in Kohlenstoffäther ist also beim Phloroglucin und Orcin sehr unwahrscheinlich. Auch beim Anthrahydrochinon verwirft Kurt H. Meyer<sup>3</sup> diese Annahme. Andererseits liegen die Gründe, welche den letztgenannten Autor bewogen haben, in der alkalischen Lösung nur das Sauerstoffsalz (Enolform) anzunehmen, weder beim Phloroglucin noch beim Orcin vor. Man kann also in unserem Falle ganz gut in der alkalischen Lösung ein Gleichgewicht zwischen allen möglichen Sauerstoff- und Kohlenstoffsalzen voraussetzen und hat dann die Wahl zwischen der bisher üblichen Vorstellungsweise und der nach Michael-Nef:

---

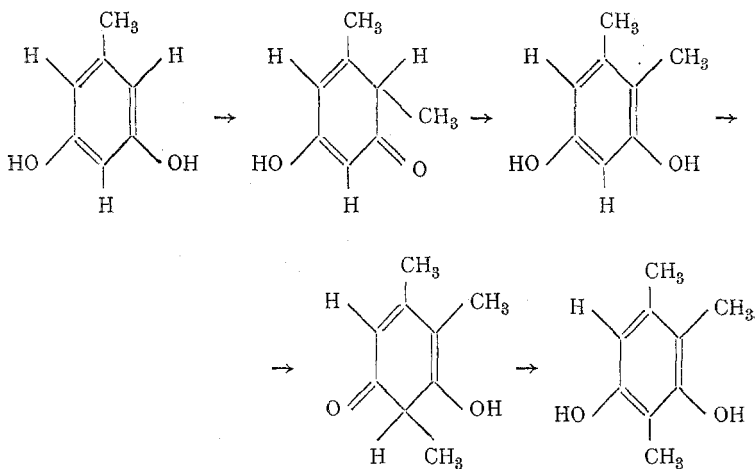
<sup>1</sup> Berl. Ber., 41, 4013 (1908).

<sup>2</sup> Ann. Chem. Pharm., 376, 121 (1910).

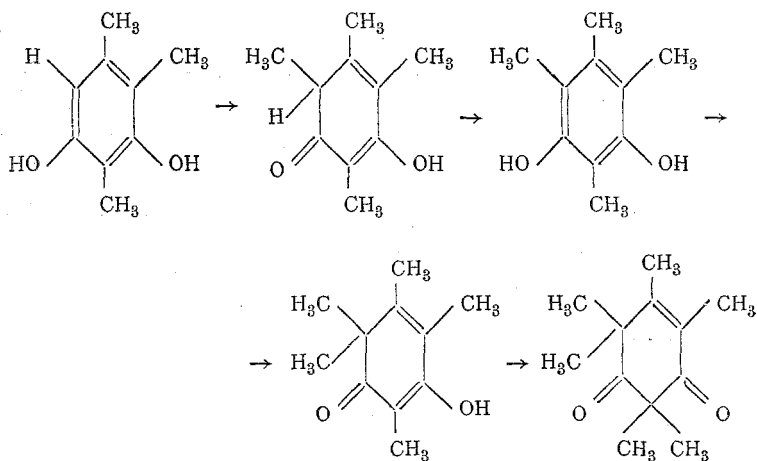
<sup>3</sup> Ann. Chem. Pharm., 379, 37 (1910).



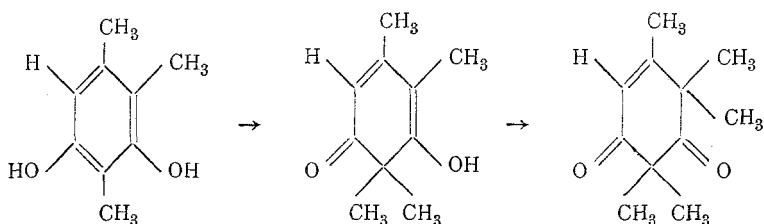
Die Bildung des Pentamethylorcoins kann nach Michael-Nef ganz glatt erklärt werden, wenn während der Reaktion Wanderung der doppelten Bindung angenommen wird.



In diesem Momente soll nun die doppelte Bindung wandern.



Geht die Reaktion ohne Wanderung der doppelten Bindung weiter, so gelangt man zum Tetramethylorcin, welches nicht weiter methylierbar sein kann.



Wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, entspricht diese Folgerung den Tatsachen. Das neben dem Pentamethylorcin entstehende Tetramethylorcin ist auch mit wässrigem Kali und Jodmethyl nicht weiter methylierbar, bleibt vielmehr unverändert. Bei der Bildung des Pentamethylorcins ist also das Tetramethylorcin als Zwischenprodukt ausgeschlossen. Die Erklärung dieser Beobachtung bietet aber auch nach der alten Auffassung keine Schwierigkeiten. Die bereits publizierten Erfahrungen bei der Flavellagsäure<sup>1</sup> und beim Morin<sup>2</sup> haben gezeigt, daß unter Umständen das ursprünglich sehr leicht und rasch reagierende Wasserstoffatom durch die Häufung der substituierten Methylgruppen mehr oder weniger reaktionsunfähig wird. Wir möchten noch hinzufügen, daß ein ähnlicher noch viel charakteristischerer Fall beim Quercetin von dem einen von uns beobachtet, aber noch nicht publiziert wurde.

Zusammenfassend möchten wir daher folgendes bemerken. Die Verhältnisse beim Orcin und Phloroglucin lassen sich nach Michael-Nef ebenso erklären wie nach der erweiterten alten Auffassungsweise. Andererseits läßt sich aber im Falle des Phloroglucins und Orcins gegen das präformierte Vorhandensein der Ketonsalze in der alkalischen Lösung kein experimentell begründeter Einwand erheben, ja in manchen Fällen können wir diese Annahme vorläufig nicht gut entbehren. Es sei z. B. an das ver-

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 31, 819 (1910).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, 30, 527 (1909).

schiedene Verhalten des Tribromphloroglucins einer- und der bromierten Phloroglucinäther andererseits gegen verdünntes Kali erinnert. Diese Verschiedenheit sowie der ganze Verlauf der Zersetzung des Tribromphloroglucins läßt sich am besten erklären, wenn dasselbe in alkalischer Lösung als Keto-Verbindung angenommen wird.

Wir müssen daher beide Erklärungsarten als ziemlich gleichwertig in Betracht ziehen, zumal es uns a priori gar nicht notwendig erscheint, daß alle diese zum Teil nicht ganz gleichartigen Reaktionen nach einem Schema verlaufen sollen. Bei der sonstigen Verschiedenheit der in Reaktion tretenden Stoffe ist es sogar nicht unwahrscheinlich, daß der feinere Mechanismus der Reaktionen verschieden sein wird.

Es wäre aber sehr wichtig und interessant, auch experimentell den Spuren von Nef zu folgen. Wir denken namentlich an die Substanzen, welche sich bisher als selbst in wässriger alkalischer Lösung im Kern schlecht methylierbar erwiesen haben. Es ist beispielsweise nicht unmöglich, daß der bis jetzt in dieser Richtung bestehende Unterschied zwischen Resorcin und Orcin bei Anwendung von festem Ätzkali verschwinden wird.

In bezug auf die Verhältnisse, unter denen sich die Bildung des Tetra- und Pentamethylorcins abspielt, soll folgendes bemerkt werden: Bei der normalen, bereits publizierten Operationsweise in methyl- oder äthylalkoholischer alkalischer Lösung läßt die Ausbeute an diesen Verbindungen sehr viel zu wünschen übrig. Viel besser ist sie bei der Methylierung in wässrig alkalischer Lösung, doch prävaliert hierbei das Pentamethylorcin. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die nachfolgende Abhandlung von Herzig und Erthal verwiesen.

Im Gegensatz zum vollkommen gesättigten Hexamethylphloroglucin, welches gegen Brom bei gewöhnlicher Temperatur resistent ist, sind die Orcinderivate substituierbar, und zwar entstehen Dibromtetramethyl- und Monobrompentamethylorcin. Eine glatte Addition ist nicht konstatierbar, weil selbst unter Kühlung schon in den allerersten Anfängen der Einwirkung sich Bromwasserstoff abspaltet. Es ist aber deshalb

doch nicht unmöglich, ja sogar vielleicht wahrscheinlich, daß die Substitution in Form der Addition und sofortiger Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich geht.

Interessant hat sich die Zersetzung der Bromderivate des Tetra- und Pentamethylorcins gestaltet. Sie sind schon mit verdünnten Alkalien sehr leicht reaktionsfähig und man kann in guter Ausbeute bromfreie Spaltprodukte gewinnen.

Dibromtetramethylorcin  $C_{11}H_{14}O_2Br_2$  liefert in einer Ausbeute von 95% (auf bromfreie Substanz gerechnet) folgende Verbindungen:

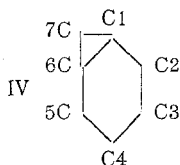
1. Eine einbasische gesättigte Säure von der Formel  $C_{11}H_{16}O_4$ , so daß das Kohlenstoffskelett des Ausgangsmaterials erhalten bleibt.

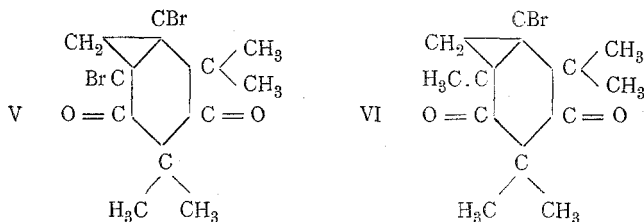
2. Diisopropylketon  $C_7H_{14}O$  und Fumarsäure  $C_4H_4O_4$ . Diese beiden Substanzen ergeben also wieder das Kohlenstoffskelett des ursprünglichen Bromderivates.

Einfacher gestaltet sich die Zersetzung des Monobrompentamethylorcins  $C_{12}H_{17}O_2Br$ , indem sich ein alkalionlösliches neutrales Öl von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}O_3$  bildet, und zwar in einer Ausbeute von 73%, auf bromfreie Substanz gerechnet.

Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindungen mußten bei der Kostbarkeit des Materials mit geringen Mengen und daher mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

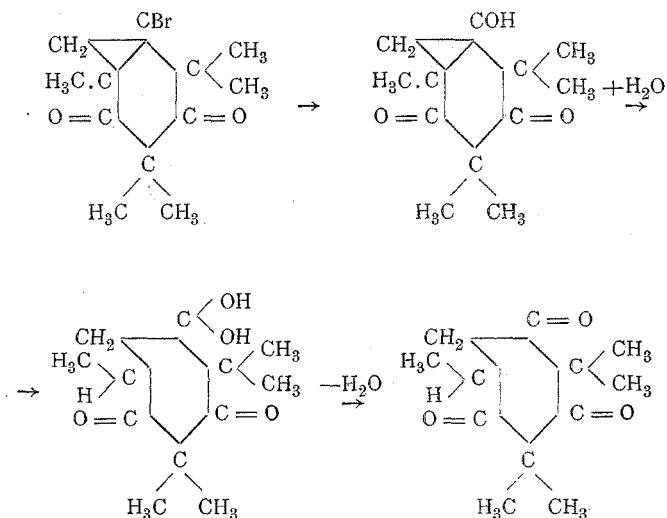
Die Erklärung dieser Spaltung schien uns am einfachsten, wenn wir die Bromverbindungen als Derivate des Norcarans IV auffassen würden, so daß ihnen die Konstitutionsformeln V und VI zukommen müßten.





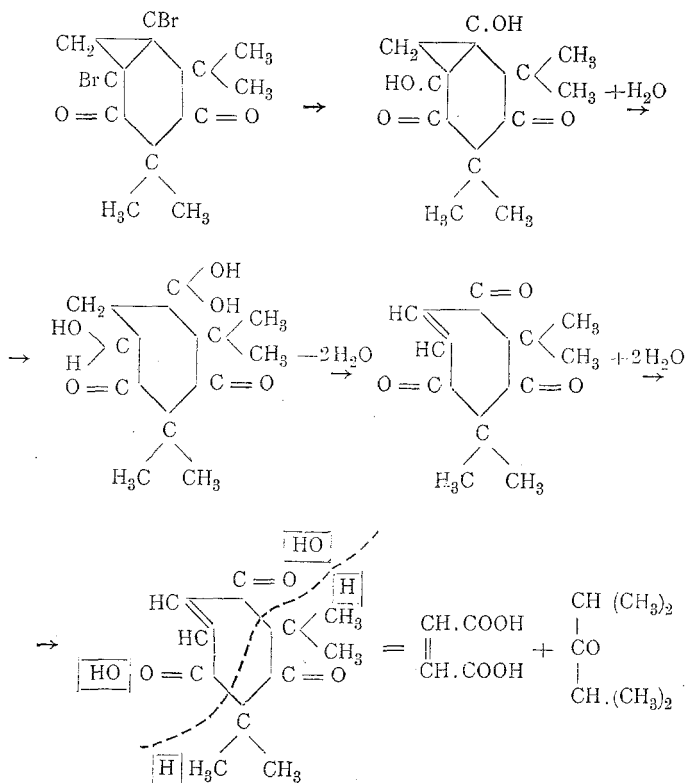
Das Norcaran, welches nach den klassischen Arbeiten von Baeyer den Stammkohlenwasserstoff des Carons darstellt, ist in seinen Derivaten synthetisch und analytisch sehr gründlich von Buchner studiert worden. In der oft beobachteten Sprengung des Trimethylenringes zwischen 1, 6, beziehungsweise 1, 7 liegt die Möglichkeit vor, die oben beschriebenen Umwandlungen und Zersetzungen klarzustellen. Wir wollen hier nur zwei Beispiele erwähnen, und zwar:

I. Die Umwandlung des Monobrompentamethylorcins in den Körper  $C_{12}H_{18}O_3$



II. Die Zersetzung des Dibromtetramethylorcins in Diisopropylketon und Fumarsäure





Auch die Bildung der einbasischen gesättigten Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  ist sehr leicht und einfach zu erklären. Trotzdem können wir diese Auffassung vorläufig nicht aufrecht halten angesichts einer Tatsache, welche wir erst in der letzten Zeit konstatiert haben. Bei der Reduktion des Dibromtetramethylorcins mittels Zink und Essigsäure müßte man nach der oben erwähnten Erklärungsweise entweder ein Norcaranderivat oder, je nach dem Ort der Spaltung des Trimethylenringes, entweder einen Hexa- oder einen Heptamethylenabkömmling erwarten. Der Versuch ergab aber, daß, zum Teile wenigstens, das Tetramethylorcins wiedergewonnen werden konnte. Darnach würde also bei der Reduktion unter Sprengung des Trimethylenringes eine Verbindung mit einer doppelten Bindung entstehen, was wohl nicht wahrscheinlich ist.

In eine Diskussion der nunmehr vorliegenden anderen Möglichkeiten wollen wir vorläufig nicht eintreten und möchten nur der Hoffnung Ausdruck geben, daß weitere Versuche auch in dieser Richtung Aufklärung bringen werden.

## I. Darstellung von Tetra- und Pentamethylorcine von Dr. Karl Zeidler.

Die Methylierung des Orcins ist seit der Publikation von Hornstein<sup>1</sup> im hiesigen Laboratorium von Silberstein studiert worden, welcher bereits in der am tiefsten siedenden Fraktion des alkalilöslichen Teiles der Reaktionsprodukte die Anwesenheit des Pentamethylorcins neben Tetramethylorcine konstatierte. Diese Versuche wurden bisher nicht publiziert und es soll daher sein Anteil hier anerkannt werden.

Da ich die Darstellung wiederholen mußte und die Arbeit nunmehr bis zu einem gewissen Grade abgeschlossen erscheint, will ich die Methylierung etwas ausführlicher beschreiben.

In einem früheren Stadium der Untersuchung glaubte man, es sei vorteilhafter von der Orcincarbonsäure auszugehen und Methylalkohol als Lösungsmittel zu gebrauchen. Es zeigte sich aber, daß sich hierbei weder in bezug auf Quantität noch auf Qualität nennenswerte Vorteile ergeben. Aus Bequemlichkeit bin ich daher vom Orcine ausgegangen und habe als Lösungsmittel Äthylalkohol angewendet.

40 g Na wurden in 600 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol gelöst, 50 g Orcine hinzugefügt, durch den Rückflußkühler nach und nach 275 g Jodmethyl, gelöst in 100 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol, hineingeschüttet und mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol nachgespült. Nach vierzigstündigem Kochen wurde das überschüssige Jodmethyl im Wasserbad abdestilliert, die neutrale Lösung mit Ätzkali alkalisch gemacht, mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, aus-

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 27, 786 (1906).

geäthert und der Äther abdestilliert. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, der Äther mit schwefliger Säure gewaschen und hierauf abdestilliert. Die Ausbeute betrug für 100 g Orcin 85 bis 95 g alkaliunlösliches und 25 bis 35 g alkalilösliches Öl.

Das Alkaliunlösliche wurde nun getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert. Für die Herstellung des Tetra- und Pentamethylorcins kommen nur die zuerst übergehenden Teile in Betracht. So z. B. hatte ich bei 12 mm Druck Fraktionen von 120—125°, 125—130°, 130—135°, 135—140° usw. und konnte nachweisen, daß der Gehalt an den für uns wertvollen Substanzen mit der Höhe des Siedepunktes proportional abnimmt. Die am tiefsten siedende und die angrenzende Fraktion sind in der Regel nach wiederholter Destillation in einer Kältemischung (Kochsalz-Eis) ganz oder teilweise erstarrt. Bisweilen war dies aber nicht der Fall, so daß man zur Entmethylierung durch Jodwasserstoffsäure greifen mußte, um die noch vorhandenen methoxyhaltigen Verbindungen zu entfernen.

Zu diesem Behufe wurden die gesamten tiefsiedenden Fraktionen des Reaktionsgemisches in Partien von 20 bis 50 g mit der fünffachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1.7 drei bis vier Stunden im Ölbad gekocht. Als Rückflußvorrichtung wurde teils ein Winsingerkühler benützt, teils ein gerader Kühler, aus dem das sich bildende Jodmethyl von Zeit zu Zeit durch ein eingestecktes dünnes Glasrohr weggeblasen wurde. Später wurde ein heberartig gebogenes Glasrohr so in den Kühler eingehängt, daß der Jodmethyldampf von selbst hinaufdringen, sich kondensieren und hinaustropfen konnte.

Das Ende der Reaktion zeigte sich dadurch an, daß keine Emulsion von Jodmethyl und Jodwasserstoff im Kühler zu sehen war. Nach diesem Zeitpunkte wurde das Kochen noch vorsichtshalber eine Stunde fortgesetzt. Nach dem Erkalten ließ sich das Öl von der Jodwasserstoffsäure im Scheidetrichter trennen, so daß eine Regenerierung der Jodwasserstoffsäure durch einfache Destillation möglich war. Das bei der Regenerierung konstant siedende Destillat wurde zur neuerlichen Ver-

wendung mit konzentriertem Jodwasserstoff auf das spezifische Gewicht 1·7 gebracht.

Das entmethylierte Produkt wurde in einen kalilöslichen und -unlöslichen Teil geschieden. Der kaliunlösliche Teil konnte schon nach einmaliger Destillation (118 bis 124° [15 *mm*]) mit kleinem Vor- und Nachlauf) in der Kältemischung zum vollkommenen Erstarren gebracht werden. Beim Impfen mit Tetramethylorcin krystallisierte das Öl teilweise schon bei Zimmertemperatur aus.

Das in der Kältemischung feste Gemisch beider Substanzen wurde unter Kühlung (Kochsalz-Eis) abgesaugt. Nach und nach auf Zimmertemperatur gebracht, schmolz ein Teil des Trichterinhaltes und wurde abgesaugt, während ein kleiner Anteil fest zurückblieb. Aus dem bei Zimmertemperatur festbleibenden Teil konnte man durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol reines Tetramethylorcin vom Schmelzpunkte 60 bis 63° erhalten.

Das bei Zimmertemperatur aufgetaute Öl wurde neuerdings destilliert und ausgefroren, wobei wieder etwas Tetramethylorcin zurückblieb. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis schließlich bei Zimmertemperatur kein fester Bestandteil zurückblieb.

In den Fällen, wo in der Kältemischung direkt ohne vorhergehende Entmethylierung ein Ausfrieren stattfand, wurden die Krystalle in der Kälte abgesaugt und, wie oben geschildert, in Tetra- und Pentamethylorcin geschieden. Der nicht ausgefrorene Teil wurde dann erst entmethyliert und wie oben weiter behandelt.

Auf diese Weise wurde also eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Substanz erhalten, die beim Abkühlen erstarre und bei dreimaliger Wiederholung jedesmal konstant bei + 8° ihren Schmelzpunkt hatte. Im Vakuum destilliert zeigt der Körper eine vollständig konstante Siedetemperatur, und zwar bei 118° (Druck = 12 *mm*).

- I. 0·1506 *g* Substanz gaben 0·4088 *g* Kohlendioxyd und 0·1289 *g* Wasser.  
 II. 0·1874 *g* Substanz gaben 0·5076 *g* Kohlendioxyd und 0·1587 *g* Wasser.  
 Gefunden: I. 74·03% C, II. 73·87% C; I. 9·51% H, II. 9·41% H.  
 $C_{12}H_{18}O_2$  berechnet: 74·23% C, 9·28% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab folgendes Resultat:

- I. 0·0159 *g* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 88 *mm*.  
 II. 0·0148 *g* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 82 *mm*  
 (Konstante 1060).

Gefunden: I.  $m = 191\cdot5$ , II.  $m = 191\cdot3$ .

$C_{12}H_{18}O_2$  berechnet:  $m = 194$ .

Diesen Daten, welche von Silberstein herrühren, habe ich folgende hinzuzufügen:

Den Siedepunkt des reinen Pentamethylorcins fand ich bei 120° (12 *mm*).

Die Analysen lieferten mir<sub>x</sub> folgende Werte:

- I. 0·1596 *g* Substanz gaben 0·4336 *g* Kohlendioxyd und 0·1383 *g* Wasser.  
 II. 0·1955 *g* Substanz gaben 0·5301 *g* Kohlendioxyd und 0·1619 *g* Wasser.

Gefunden: I. 74·09% C, II. 73·95% C; I. 9·63% H, II. 9·20% H.

$C_{12}H_{18}O_2$  berechnet: 74·23% C, 9·28% H.

Zusammenfassend möchte ich hervorheben, daß die Ausbeute in qualitativer und quantitativer Beziehung sehr viel zu wünschen übrig läßt. Die Fraktionen, welche die für uns wertvollen Bestandteile enthalten, bildeten im besten Falle den dritten Teil des alkaliunlöslichen Reaktionsproduktes. In qualitativer Beziehung aber waren diese Fraktionen sehr verschieden. Bisweilen ließen sich nämlich Tetra- und Pentamethylorcin direkt durch Ausfrieren gewinnen, während manchmal eine Entmethylierung vorausgehen mußte. Durch diese Operationen hat sich die Ausbeute wieder verringert, so daß im Maximum an Tetra- und Pentamethylorcin nur 10% des gesamten Reaktionsproduktes gewonnen wurden.

Eine qualitativ und quantitativ vorteilhaftere Methode war daher für die weiteren Studien dringend geboten.

Beim Phloroglucin haben nun Herzig und Erthal<sup>1</sup> gefunden, daß die Methylierung in wässriger Lösung vor der

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 31, 827 (1910).

in alkoholischer den Vorteil bietet, daß vorzugsweise Hexamethylphloroglucin entsteht und auch daß vom Penta- durch Behandlung mit wässrigem Kali und Jodmethyl leicht zum Hexamethylphloroglucin zu gelangen sei. Es lag daher sehr nahe, auch beim Orcin die Einführung der Methylgruppen in wässriger Lösung zu versuchen.

In bezug auf die Details sei auf die nachfolgende Publikation von Herzig und Erthal verwiesen. Hier soll nur konstatiert werden, daß in der wässrigen Alkylierung des Orcins in der Tat eine quantitativ viel bessere Methode zur Herstellung von Tetra- und Pentamethylorcine vorliegt. Allerdings prävaliert immer das Pentamethylorcine, so daß für die Herstellung des Tetramethylorcins sich vielleicht die alkoholische Methylierung doch noch immer besser empfiehlt.

Der Versuch zur Herstellung von Pentamethyl- aus Tetramethylorcine in wässriger alkalischer Lösung ergab aber ein negatives Resultat.

## II. Dibromtetramethylorcine und dessen Zersetzung mit Kali von Dr. Karl Zeidler.

Bevor ich zur Darstellung des Bromderivates übergehe, möchte ich konstatieren, daß schon Silberstein diese Verbindung erhalten und deren Zusammensetzung nachgewiesen hatte.

7 g Tetramethylorcine, gelöst in 21 g Tetrachlorkohlenstoff, werden in der Kälte mit einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (1  $cm^3$  Brom in 10  $cm^3$  Tetrachlorkohlenstoff) versetzt. Schon bei Zusatz von 1·4  $cm^3$  Bromlösung (zirka = 0·41 g Brom) trat schwache Bromwasserstoffentwicklung auf. Es findet also keine glatte Addition statt. Außerdem wurden bis zur vollständigen Bromierung ungefähr 14 g Brom verbraucht, während bei Addition von zwei Brom nur zirka 7 g Brom hätten verbraucht werden müssen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurde der Schmelzpunkt bis auf 79·5° (Silberstein 71·5°) gebracht. Die Analyse ergab, daß wir es mit einem Dibromprodukt des Tetramethylorcins zu tun haben.

- I. 0·1760 g Substanz gaben 0·2509 g Kohlendioxyd und 0·0656 g Wasser. (Silberstein.)
- II. 0·2198 g Substanz gaben 0·3146 g Kohlendioxyd und 0·0896 g Wasser. (Zeidler.)
- III. 0·2293 g Substanz gaben mit Kalk 0·2530 g Bromsilber. (Silberstein.)
- IV. 0·3165 g Substanz gaben nach Carius 0·3498 g Bromsilber. (Zeidler.)

Gefunden: I. 38·88<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, II. 39·04<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C; I. 4·14<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, II. 4·53<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H;  
 III. 46·96<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br, IV. 47·03<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> berechnet: 39·06<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 4·14<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 47·33<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br.

Die Krystalle konnten aus Petroläther in meßbarer Form erhalten werden. Herr Hofrat v. Lang, dessen Liebenswürdigkeit ich die Messung verdanke, teilt hierüber folgendes mit:

»Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0·7243 : 1 : 0·9614$$

$$ac = 96° 18'$$

Beobachtete Formen: 001, 110, 011, 101,  $\bar{1}02$ ,  $\bar{2}01$ ,  $\bar{1}32$

	Gerechnet:	Beobachtet:
{	101·001 = 49° 36'	*49° 36'
	001· $\bar{1}02$ = 36 6	36 18
	$\bar{1}02$ · $\bar{2}01$ = 39 20	39 24
	$\bar{2}01$ · $\bar{1}0\bar{1}$ = 56 58	—
	110· $\bar{1}\bar{1}0$ = 73 36	*73 36
{	011·001 = 45 27·5	45 40
	011· $0\bar{1}1$ = 90 55	91 4
	110·001 = 84 58	
	110·011 = 60 45	—
{	$\bar{1}\bar{1}0$ ·101 = 48 28	*48 28
	101·011 = 62 58	63 14
	011· $\bar{1}32$ = 24 27	24 17
	$\bar{1}32$ · $\bar{1}10$ = 44 7	43 58
	011· $\bar{1}10$ = 68 34	68 26
{	$\bar{1}\bar{1}0$ · $\bar{2}01$ = 41 34	41 28
	$\bar{2}01$ · $\bar{1}32$ = 62 18	62 18

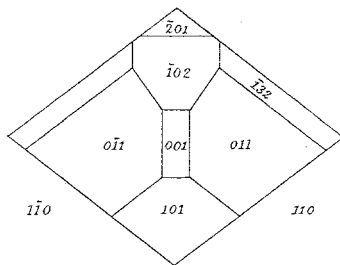


Fig. 1.

	Gerechnet:	Beobachtet:
$\bar{1}10 \cdot \bar{1}02 =$	$68^\circ \quad 4'$	—
{ $\bar{1}32 \cdot \bar{1}02 =$	53    4	—
{ $\bar{1}32 \cdot \bar{1}3\bar{2} =$	106    8	—
$\bar{1}32 \cdot 001 =$	60    57	—

Ein Spaltungsstück nahezu parallel einer Fläche 100 zeigte eine optische Achse in der Mitte des Gesichtsfeldes, eine zweite am Rande und dementsprechend die Achsenebene parallel der Symmetrieebene. Der optische Charakter ist negativ und die Doppelbrechung sehr stark; ebenso die Dispersion der optischen Achse in der Mitte. Die Krystalle sind prismenförmig durch das Vorherrschen der Form 110.«

Die nächsten Versuche galten der Zersetzung dieses Bromderivates.

Vorversuche zeigten, daß mit Wasser allein in der Kälte auch innerhalb von acht Tagen keine Bromabspaltung stattfindet.

Mit Wasser in der Kochhitze geht eine Abspaltung vor sich, aber sehr langsam, und je näher man der vollkommenen Zersetzung kommt, um so träger; so z. B. waren nach zwei-stündigem Kochen 24% Br, nach sechsstündigem Kochen 28% Br und endlich nach zwölf Stunden 31% Br abgespalten. Diese langsame Bromabspaltung geht nicht selektiv vor sich, da man bei der Unterbrechung der Zersetzung in dem Moment, wo ungefähr die Hälfte der vorhandenen Menge Brom abgespalten war, eine entsprechende Menge des unzersetzter Dibromtetramethylorcins nachweisen konnte.

Mit einer verdünnten Lösung von Ätzkali (0·2%) wird schon in der Kälte nach einigen Tagen alles Brom abgespalten (46·43%).

Derselbe Effekt ließ sich schon nach drei Stunden erzielen, wenn die gleiche Konzentration der Ätzkalilösung in der Kochhitze angewendet wurde und die Krystalle vorher in etwas Alkohol gelöst wurden.

Zwei weitere Versuche wurden ohne jede Anwendung von Alkohol mit wässriger Lauge angestellt zum Behufe der



Konstatierung, ob bei dieser Zersetzung Kohlensäure abgespalten wird oder nicht. Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach der gewöhnlichen direkten Methode und wurde vorerst selbstverständlich der Carbonatgehalt der zur Anwendung kommenden Menge wässriger Lauge ermittelt. Nach dreistündigem Kochen wurde angesäuert und die Menge der Kohlensäure neuerdings bestimmt.

Das Resultat dieser beiden Versuche war folgendes:

I. 0·7414 g Substanz + 400 cm <sup>3</sup> 0·2prozentiger KOH-Lösung	gaben 0·0295 g
	Kohlendioxyd,
400 cm <sup>3</sup> 0·2prozentiger KOH-Lösung	gaben 0·0070 g
	Kohlendioxyd,
<hr/>	
0·7414 g Substanz	gaben 0·0225 g
	Kohlendioxyd.
II. 0·5075 g Substanz + 250 cm <sup>3</sup> 0·4prozentiger KOH-Lösung	gaben 0·0208 g
	Kohlendioxyd,
250 cm <sup>3</sup> 0·4prozentiger KOH-Lösung	gaben 0·0080 g
	Kohlendioxyd,
<hr/>	
0·5075 g Substanz	gaben 0·0128 g
	Kohlendioxyd.

Wie aus diesen Resultaten zu ersehen ist, ist die Menge der abgespaltenen Kohlensäure gering (beispielsweise verlangen 0·5075 g [Versuch II] für ein Molekül Kohlensäure 0·0661 g).

Die nachgewiesene Menge kann entweder als durch Versuchsfehler verursacht oder von einer geringfügigen sekundären Reaktion herrührend angesehen werden. Daß aber bei dieser Reaktion vollkommene Spaltung eingetreten ist, konnte nachgewiesen werden, indem bei Versuch II außerdem die Menge des abgespaltenen Broms quantitativ bestimmt wurde. Die Bestimmung ergab 46·81% Br (berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 47·38% Br).

Durch den Nachweis, daß keine oder nur minimale Mengen von Kohlensäure sich bei dieser Reaktion abspalten, war das Studium dieser Zersetzung aussichtsreicher geworden, da man in den Zersetzungsprodukten mit Recht das gesamte Kohlenstoffskelett der Verbindung erwarten konnte.

Die Zersetzung geschah in folgender Weise:

Je 10 g Dibromtetramethylorcin wurden durch drei Stunden mit 2·5 l einer 0·4prozentigen wässerigen Kalilauge behandelt. Zunächst machte sich bei der Zersetzung ein campherartiger Geruch bemerkbar, der von einem Spaltprodukt herrührt, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Etwa zwei Drittel Flüssigkeit wurden abdestilliert und der flüchtige Teil der Zersetzungsprodukte untersucht. Wir wollen diesen Teil A nennen und werden auf denselben noch zurückkommen.

Die beim Destillieren zurückbleibende Lösung wurde, nach dem Erkalten, mit Kohlensäure neutralisiert und ausgeäthert. Dabei ging nur eine sehr geringe Menge in den Äther, die beim Abdestillieren als schmierige Masse hinterblieb. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert, aber die Reaktionsprodukte erwiesen sich als in Äther schwer löslich. Infolgedessen wurde das Ganze nach dem Ausäthern noch einige Tage in dem bekannten von Schacherl herführenden Apparat mit Äther behandelt. Aus dem Äther sind nach dem Abdestillieren und Abdunsten schöne weiße Krystalle erhalten worden, die vorerst noch etwas verschmiert waren. Die Ausbeute war roh aus 44 g Bromderivat gegen 18·5 g, d. i. also im ganzen 42% des Bromproduktes (auf bromfreie Substanz berechnet gegen 78·9%).

Die Krystalle erwiesen sich als ein Gemisch von Substanzen, welche sich durch Behandeln mit Essigäther sehr leicht trennen ließen. Der eine Körper ist in Essigäther sehr leicht löslich, während der andere nur sehr schwer in Lösung geht. Ich erhielt zwei Fraktionen:

I. Fraktion. Schwer löslich in Essigäther. Beginnt bei 200° zu sublimieren.

II. Fraktion. Leicht löslich in Essigäther.

a) Krystallinisch, Schmelzpunkt 145° bis 165°.

b) Ölig.

Fraktion II b wurde nun nochmals mit Kali, und zwar jetzt je 5 g mit 1·25 l einer zwei Prozentigen Lösung drei Stunden lang gekocht, ausgeäthert, mit Essigäther angerührt, krystallisieren gelassen und aus Wasser umkrystallisiert, bis der

Schmelzpunkt auf  $165^{\circ}$  stieg. Die jetzt erhaltenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem gereinigten Spaltprodukt II *a*. Es bleiben also nur noch zwei Körper übrig, von welchen zunächst der sublimierende in Angriff genommen wurde.

Was vorerst die Ausbeute an sublimierendem Spaltprodukt (I) betrifft, so betrug dieselbe roh aus 44 g Ausgangsmaterial 2·9 g, d. i. im ganzen 6·6% des Bromproduktes (auf bromfreie Substanz berechnet 12·4%).

Die Reindarstellung wurde zunächst durch Sublimation versucht. Diese Methode erwies sich jedoch als nicht brauchbar, wie aus den Analysen dieser stark aciden Verbindung konstatiert werden konnte, ein Umstand, der später, als die Konstitution der Substanz erkannt worden war, hinreichend seine Erklärung gefunden hat. Die Reinigung wurde deshalb nur durch Umkrystallisieren aus Essigäther bewerkstelligt.

Der durch öfteres Umkrystallisieren gereinigte, im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper wurde nun analysiert.

0·1896 g Substanz gaben 0·2863 g Kohlendioxyd und 0·0634 g Wasser.

Gefunden: 41·18% C; 3·72% H.

$C_4H_4O_4$  berechnet: 41·38% C; 3·45% H.

Im Hinblick auf das Ergebnis dieser Analyse und den Umstand, daß dieser Körper bei  $200^{\circ}$  zu sublimieren beginnt, ohne vorher zu schmelzen, lag die Vermutung nahe, daß wir es hier mit Fumarsäure zu tun haben.

Die weitere Identifizierung wurde mit Hilfe des neutralen Methylesters bewerkstelligt. Zu diesem Behufe habe ich zunächst aus käuflicher reiner Fumarsäure mittels dreiprozentiger methylalkoholischer Salzsäure den Neutralester hergestellt. Die Ausbeute war bei Anwendung von 50  $cm^3$  der Lösung auf 2 g Fumarsäure und bei einstündigem Kochen nahezu quantitativ. Der Ester ließ sich aus Methylalkohol umkrystallisieren und besaß den konstanten Schmelzpunkt von  $105^{\circ}$ .

Dieselbe Methode lieferte bei dem sublimierbaren Spaltprodukt eine Verbindung von gleichem Aussehen und vom

Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ . Ein Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit dem aus käuflicher Fumarsäure hergestellten Fumarsäuredimethylester ergab keine Depression.

Die sodann ausgeführte Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1426 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4591 g Jodsilber.

Gefunden:  $42\cdot53\%$   $\text{OCH}_3$ .

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOCH}_3)_2$  berechnet:  $43\cdot06\%$   $\text{OCH}_3$ .

Aus der Tatsache, daß Fumarsäure vorliegt, ergibt sich auch die Erklärung dafür, daß der Körper durch Sublimation nicht rein dargestellt werden konnte, da bekanntlich Fumarsäure bei höherer Temperatur teilweise Maleinsäureanhydrid liefert.

Durch dieses Ergebnis war das Studium der Spaltprodukte erleichtert und war auf Grund der angenommenen Konstitutionsformel für Tetramethylorcine neben Fumarsäure zu gleichen molekularen Teilen Diisopropylketon zu erwarten.

Letzteres wurde auch in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Teile (A) der Zersetzungsprodukte des Dibromtetramethylorcins nach folgendem Verfahren gefunden:

Sämtliche vereinigten Destillate wurden weiter destilliert, und zwar so, daß immer zirka drei Viertel Teile überdestilliert wurden. Dies geschah so oft, bis das Öl im Destillat so angereichert war, daß sich eine ölige Schicht abschied, welche von der wässerigen Lösung getrennt werden konnte. Zuletzt blieben nur  $100\text{ cm}^3$  des gesättigten Destillates übrig, aus welchem das Öl durch Aussalzen mit Pottasche abgeschieden werden konnte.

Die Ausbeute an Öl betrug roh aus 44 g Bromprodukt  $3\cdot8\text{ g}$ , d. i. gegen  $8\cdot7\%$  der bromhaltigen Substanz (auf bromfreie berechnet  $16\cdot2\%$ ).

Die auf diese Art erhaltene ölige Flüssigkeit wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und sodann destilliert. Dabei zeigte es sich, daß wir es mit zweierlei Substanzen zu tun haben. Ein Teil destillierte zwischen  $120$  und  $127^{\circ}$  über, der zweite Teil unter teilweiser Zersetzung zwischen  $195$  und  $200^{\circ}$ .

Zunächst wurde der niedriger siedende Anteil in Angriff genommen. Nach öfterem Destillieren desselben konnte schließlich eine Hauptfraktion bei 120 bis 124° erhalten werden, welche analysiert wurde.

0·1350 g Substanz gaben 0·3634 g Kohlendioxyd und 0·1499 g Wasser.

Gefunden: 73·41<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C; 12·34<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H.

(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>CH·CO·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> berechnet: 73·68<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C; 12·28<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H.

Wie man aus dem Siedepunkt und der Analyse ersieht, ist dieser niedriger siedende Teil tatsächlich Diisopropylketon.

Aus 44 g Dibromtetramethylorcin resultierten 2·5 g Diisopropylketon, d. i. gegen 5·7<sup>0</sup>/<sub>10</sub> der bromhaltigen Substanz (auf bromfreie berechnet 10·7<sup>0</sup>/<sub>10</sub>). Wie oben erwähnt, sind 2·9 g Fumarsäure erhalten worden. Dieser Menge entsprechen 2·8 g Diisopropylketon und es ergibt sich demnach ein Abgang von zirka 0·3 g, d. i. ungefähr 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des entsprechenden Diisopropylketons.

Der bei 195 bis 200° siedende Anteil des Teiles A der Spaltprodukte war sichtlich durch die Destillation verfärbt und die Färbung konnte durch neuerliches Destillieren im Vakuum nicht entfernt werden. Da die Menge außerdem sehr gering war, konnte ich zu keinem endgültigen Resultat gelangen. Diese Fraktion muß daher vorläufig unaufgeklärt bleiben.

Es blieb mir demnach nur noch übrig, das bei 145 bis 165° schmelzende Spaltprodukt (IIa) des Dibromtetramethylorcins zu untersuchen.

Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt 165°. Die Verbindung wurde nun der Analyse unterworfen.

0·1978 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4508 g Kohlensäure und 0·1370 g Wasser.

Gefunden: 62·16<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C; 7·69<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> berechnet: 62·26<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C; 7·55<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H.

Wie aus der Analyse zu ersehen ist, ist in diesem Spaltprodukt das Kohlenstoffskelett C<sub>11</sub> erhalten geblieben und, da dasselbe nur aus saurer Lösung in Äther ging, war zu erwarten,

daß wir es mit einer Säure zu tun haben, welche Erwartung sich auch tatsächlich erfüllt hat.

Die Verbindung ließ sich mit Diazomethan methylieren. Das Methylprodukt erwies sich verseifbar, wobei die Identität der durch Verseifung erhaltenen mit der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden konnte.

1 g wurde in der üblichen Weise mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt. Der entstandene Äther wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt und auf diese Art gereinigt. Die Substanz zeigte in reinem Zustande einen konstanten Schmelzpunkt von 64 bis 67°.

Da die Entwicklung von Jodmethyl bei der Behandlung nach Zeisel sehr träge vor sich ging, wurde die Bestimmung mit derselben Menge dreimal hintereinander wiederholt.

0·1527 g vakuumtrockener Substanz gaben:

- a) nach zwei Stunden 0·1570 g Jodsilber,
- b) nach weiteren zwei Stunden 0·0070 g Jodsilber,
- c) nach weiteren zwei Stunden keine Trübung.

Gefunden: 14·18%  $\text{OCH}_3$ .

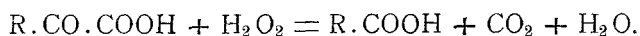
$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\cdot\text{COOCH}_3$  berechnet: 13·72%  $\text{OCH}_3$ .

Die Verseifung des Esters geht glatt vor sich. 0·24 g Ester wurden mit 5  $\text{cm}^3$  Alkohol angerührt und mit 40  $\frac{\text{cm}^3}{10}$  KOH-Lösung eine Stunde lang am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten ist die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt worden. Der aus dem Äther auskrystallisierende Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 161 bis 165° und der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression. Es ist somit die Identität des Verseifungsproduktes mit dem Ausgangsmaterial sicher nachgewiesen und demgemäß die Substanz  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$  als eine Carbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\cdot\text{COOH}$  charakterisiert.

Ein Versuch, diese Carbonsäure mit konzentrierterer (2prozentiger) Kalilösung weiter zu spalten, hat ein negatives Resultat ergeben und konnte wieder die ursprüngliche Säure mit dem Schmelzpunkt 165° erhalten werden. Ein

Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

Schon dieser Versuch zeigte, daß eine ziemlich resistente Substanz vorlag. Noch mehr jedoch wiesen die folgenden Versuche darauf hin, daß die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  nicht eine offene Kette darstellt, sondern vielmehr ein substituiertes zyklisches Gebilde. Würde die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  eine offene Kette darstellen, so wären, unter anderem, zwei Möglichkeiten einer  $\alpha$ -Ketonmonocarbonsäure denkbar. Nun ist es Hollemann<sup>1</sup> gelungen, in verschiedenen  $\alpha$ -Ketonmonocarbonsäuren mit 30prozentigem  $H_2O_2$  (Merck) das Carboxyl abzuoxydieren nach folgender Gleichung:



Der analoge Versuch ergab bei der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  ein negatives Resultat.

0·2 g der Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, hierauf mit 0·13  $cm^3$   $H_2O_2$  (30% Merck) versetzt und eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit konnte noch sehr deutlich das Vorhandensein von  $H_2O_2$  nachgewiesen werden. Sodann wurde ausgeäthert, der Äther abgedunstet und der Rückstand durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt identifiziert.

Ein weiterer Versuch galt dem Nachweis einer doppelten Bindung, die unbedingt vorhanden sein müßte, falls die Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  eine offene Kette darstellen würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Jodzählbestimmung nach v. Hübl angestellt. Das Resultat war negativ.

---

Die Ausbeute an Zersetzungsprodukten des Dibromtetramethylorcins war ziemlich quantitativ, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll.

---

<sup>1</sup> Rec. d. trav. chim. 23, 169.

Ich erhielt auf bromfreie Substanz gerechnet:

12·4%	Fumarsäure,
10·7%	Diisopropylketon,
5·5%	nicht aufgeklärtes Produkt,
66·5%	Säure $C_{11}H_{16}O_4$ ;

---

d. i. 95·1% zusammen.

### III. Monobrompentamethylorcine und dessen Zersetzung mit verdünnten Alkalien von A. Schwadron.

Obwohl die Existenz des Pentamethylorcins ziemlich sicher festgestellt war, wurde doch der Versuch unternommen, die Formel durch die Darstellung eines Bromderivates zu stützen. Besonders wichtig schien aber das Studium der Zersetzung dieses Derivates unter der Einwirkung verdünnter Alkalien.

Da die Bromierung in Eisessig kein brauchbares Resultat ergab, so wurde das Pentamethylorcine in dem halben Volumen Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach und nach mit Brom (in Tetrachlorkohlenstoff 1:3 gelöst) versetzt, wobei sich unter bedeutender Erwärmung viel Bromwasserstoff entwickelte. Daß diese Entwicklung gleich nach den ersten Tropfen, selbst bei starker Kühlung, auftrat, beweist, daß keine glatte Addition stattfand.

Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit schwefliger Säure fast ganz entfärbt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Ätzkali getrocknet und der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Der Rückstand war ein Öl, welches, in der Regel von selbst erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gelang es leicht, das Ganze in zwei Teile von den Schmelzintervallen 60 bis 71° (wesentlich Dibromtetramethylorcine) und 45 bis 52° zu scheiden.

Aus der Fraktion vom Schmelzpunkt 60 bis 71° wurde sehr leicht das reine Dibromtetramethylorcine (F. 79°) erhalten und es ist dadurch nachgewiesen, daß es einer wiederholten sorgfältigen Reinigung durch Ausfrieren und Destillation bedarf, um die letzten Anteile des Tetra- ganz vom Pentamethylorcine zu entfernen.



Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei der Reindarstellung der Fraktion vom Schmelzpunkte 45 bis 52°. Man konnte daran denken, daß diese Schwierigkeit vielleicht in einer unvollständigen Bromierung ihren Grund habe, aber der Versuch einer nochmaligen Behandlung mit Brom lieferte ein negatives Resultat.

Die bei 45 bis 52° schmelzende Fraktion war in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Äthylalkohol, Essigsäure, Essigäther, Aceton und Benzol leicht löslich, schwer löslich in Methylalkohol und sehr schwer löslich in Petroläther vom Siedeintervall 30 bis 90°. Letzterer wurde daher als Lösungsmittel beim Umkrystallisieren verwendet.

Nun stieß man nach oft wiederholtem Umkrystallisieren immer wieder in den letzten Laugen auf einen Teil, der bei 43 bis 45° schmolz, bei der Analyse jedoch keine genügend konstanten Zahlen lieferte. Die gefundenen Zahlen lagen in der Nähe der theoretisch für ein Monobrompentamethylorcin geforderten, und zwar waren sie entsprechend der Verunreinigung mit Dibromtetramethylorcin im Kohlenstoffgehalt zu tief, während der Bromgehalt zu hoch war. Es konnte aber auch die Gesetzmäßigkeit beobachtet werden, daß mit der Löslichkeit in Petroläther der Kohlenstoffgehalt der Fraktionen zu- und der Bromgehalt abnahm. Die in Petroläther löslicheren Fraktionen haben sich also immer mehr in ihrer Zusammensetzung der des Monobrompentamethylorcins genähert. Die Änderungen im Gehalte waren sehr gering, das Umkrystallisieren gestaltete sich außerdem sehr langwierig und war, da das wertvolle Material das löslichste Produkt sein mußte, mit großen Verlusten verbunden. Bei der nicht sehr bedeutenden Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz schien dieser Weg ziemlich aussichtslos.

Viel besser gestalten sich die Verhältnisse bei der fraktionierten Destillation im Vakuum.

10 g eines Mittelproduktes (Bromgehalt 33·85%) wurden bei 17 *mm* in drei Fraktionen zerlegt:

Fraktion I (zirka 4 g) (Siedepunkt 167 bis 168°) erstarrte bald, hatte den Schmelzpunkt 43 bis 45° und eine Brombestimmung ergab 30·90% Br.

Fraktion II (zirka 4 g) Siedepunkt (168 bis 175°) erstarrte ebenfalls bald.

Fraktion III (zirka 2 g) (Siedepunkt 175 bis 179°) erstarrte erst nach längerer Zeit. Sie hatte den Schmelzpunkt 47 bis 50° und ergab 36·97% Br.

Das bessere Verständnis soll folgende Zusammenstellung vermitteln:

	I. Fraktion	III. Fraktion	Dibromtetram.	Monobrompentam.
% Br.	30·90	36·97	47·32	29·29

Die fraktionierte Destillation im Vakuum hat nun tatsächlich zur Reindarstellung des Monobrompentamethylorcins geführt. Zwei bis drei Destillationen genügten, um aus einem Mittelprodukt (32 bis 34% Br) zirka 25% in Form eines einheitlichen Körpers mit dem Bromgehalte von 29·50% zu erhalten, wobei außerdem die Destillation mit sehr geringen Verlusten verbunden ist.

Die vollkommene Analyse der so gewonnenen Verbindung lieferte folgende Werte:

0·2021 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3934 g Kohlendioxyd und 0·1141 g Wasser.

0·3938 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2732 g Bromsilber.

Gefunden: 53·09% C; 6·27% H; 29·52% Br.

$C_{12}H_{17}O_2Br$  berechnet: 52·76% C; 6·23% H; 29·29% Br.

Um nun die Konstanz der Analysenzahlen nachzuweisen, wurde ein Produkt (29·74% Br) durch Destillation in zwei ungleiche Fraktionen getrennt und die kleinere, etwas tiefer siedende analysiert.

0·3983 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2720 g Bromsilber.

Gefunden: 29·06% Br.

$C_{12}H_{17}O_2Br$  berechnet: 29·29% Br.

Zu demselben Zwecke wurden 11 g (Bromgehalt 29·53%) aus Petroläther in fünf Fraktionen getrennt und die löslichste (2·5 g) untersucht.

0·2224 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4334 g Kohlendioxyd und 0·1251 g Wasser.

0·3978 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·2738 g Bromsüßer.

Gefunden: 53·15% C; 6·25% H; 29·29% Br.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br berechnet: 52·76% C; 6·23% H; 29·29% Br.

Die Krystalle aus Petroläther waren meßbar und konnte die Identität der fünf Fraktionen auch krystallographisch nachgewiesen werden.

Über diese Messung verdanke ich der Güte des Herrn Hofrates v. Lang, dem hiermit der beste Dank abgestattet sei, folgende Angaben:

»Krystallform monoklinisch.

$$a : b : c = 1·4653 : 1 : 0·7528$$

$$ac = 91^\circ 3'$$

Beobachtete Formen: 100, 010, 110, 011,  $\bar{1}01$ .

	Gerechnet:	Beobachtet:
$\bar{1}00 \cdot \bar{1}01 = 63^\circ 40'$		$63^\circ 40'$
$\bar{1}01 \cdot 010 = 90 \quad 0$		$90 \quad 0$
{	$100 \cdot 110 = 55 \quad 41$	$55 \quad 46$
	$110 \cdot 010 = 34 \quad 19$	—
	$110 \cdot \bar{1}10 = 78 \quad 38$	—
{	$010 \cdot 011 = 53 \quad 8$	$53 \quad 0$
	$011 \cdot 0\bar{1}1 = 73 \quad 44$	—
	$100 \cdot 011 = 89 \quad 10$	$89 \quad 10$
{	$110 \cdot 011 = 59 \quad 41$	—
	$011 \cdot \bar{1}01 = 44 \quad 48$	—
	$\bar{1}01 \cdot \bar{1}\bar{1}0 = 75 \quad 31$	—
	$\bar{1}10 \cdot 011 = 60 \quad 46$	—

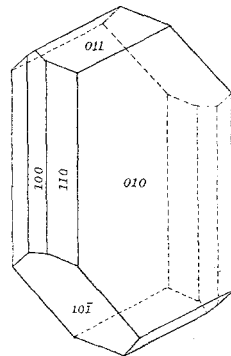


Fig. 2.

Die kleinen, gut ausgebildeten, wasserhellen Krystalle sind tafelförmig durch Vorherrschen der Fläche 010. Durch dieselbe sieht man die Achsenebene nahezu parallel der Zone [100·110], was eher für den rhombischen Charakter der

Krystalle sprechen würde. Dem widersprechen aber die Messungen, die gerade für die maßgebenden Winkel ziemlich gut sind.

Die Achsen selbst liegen schon außerhalb des Gesichtsfeldes; bei Na-Licht erkennt man ihren negativen Charakter.«

Es sollen noch die Konstanten des reinsten Monobrompentamethylorcins angegeben werden. Der Schmelzpunkt lag bei 43 bis 45° (bei 41° etwas weich) und der Siedepunkt wurde bei 157 bis 160° (15 *mm*) gefunden.

### Behandlung mit verdünnten Alkalien.

Durch einen Vorversuch konnte ich mich überzeugen, daß unter der Einwirkung verdünnter Alkalien alles Brom abgespalten wird. 0·5206 *g* von einem Produkt mit zirka 29·40% Br wurden mit 125 *cm*<sup>3</sup> einer 0·4prozentigen Ätzkali-lösung drei Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Im Kühler zeigten sich nach einer halben Stunde Öltropfen und es war ein aromatisch-campherartiger Geruch wahrnehmbar. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit filtriert, nachgewaschen und das Brom quantitativ bestimmt. Es resultierten 29·44% Br (für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br berechnet: 29·29% Br).

Es wurden nunmehr 10 *g* Monobrompentamethylorcins (29·06% bis 29·60% Bromgehalt) mit 2·5 *l* einer 0·4prozentigen KOH-Lösung vier Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wurden zirka drei Viertel der Flüssigkeit abdestilliert, wobei das Öl vollständig mit den Wasserdämpfen überging. Das zurückgebliebene Viertel wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Der Rückstand, zirka 1 *g*, war ein gelbes, dickes Öl, das nach vierzehn Tagen zum Teil erstarrte. Dasselbe wurde vorläufig nicht untersucht.

Durch systematisches Konzentrieren der flüchtigen Anteile, wobei nur die ersten Anteile des Destillates weitere Verwendung fanden, wurde der Ölgehalt des Destillates angereichert und das Öl schließlich mit einer Kochsalzlösung ausgesalzen und geschieden. Das gesamte Öl wog 5·5 *g*.

Dieses Öl ergab bei der Vakuumdestillation (18 *mm*) einen Vorlauf bei 116 bis 120°, während die Hauptmenge (3·7 *g*) bei 120 bis 121° überging. Sie wurde einer Analyse unterworfen.

- I. 0·2735 *g* Substanz gaben 0·6952 *g* Kohlendioxyd und 0·2160 *g* Wasser.  
II. 0·2049 *g* Substanz gaben 0·5185 *g* Kohlendioxyd und 0·1646 *g* Wasser.

Gefunden: I. 69·32% C, II. 69·01% C; I. 8·78% H, II. 8·93% H.

Die Substanz wurde nochmals einer Destillation unterworfen. Sie ergab einen Vorlauf bei 111 bis 117° (16 *mm*), der Rest (1·6 *g*) ging bei 117° über.

Eine Analyse der bei 117° siedenden Partie lieferte folgendes Ergebnis:

0·2203 *g* Substanz gaben 0·5557 *g* Kohlendioxyd und 0·1754 *g* Wasser.

Gefunden: 68·79% C; 8·85% H.

$C_{12}H_{18}O_3$  berechnet: 68·57% C; 8·57% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab folgendes Resultat:

0·0203 *g* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 101·5 *mm* (Konstante = 1060).

Gefunden:  $m = 212$ .

$C_{12}H_{18}O_3$  berechnet:  $m = 210$ .

Ein kleiner Teil wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und ergab den Siedepunkt 225 bis 229°

Die oben angegebene Ausbeute von 5·5 *g* entspricht 73% der theoretisch geforderten.

---