

Über Tetra- und Pentamethylorcine

II. Mitteilung

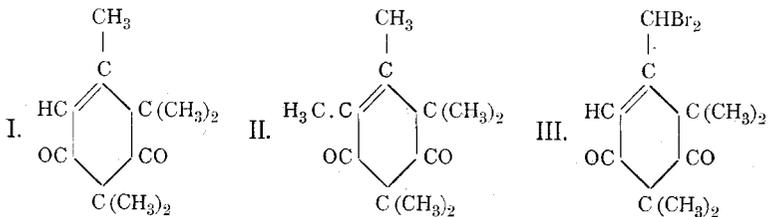
Von

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

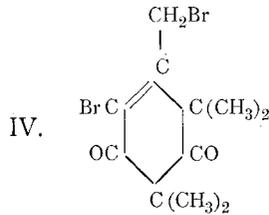
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

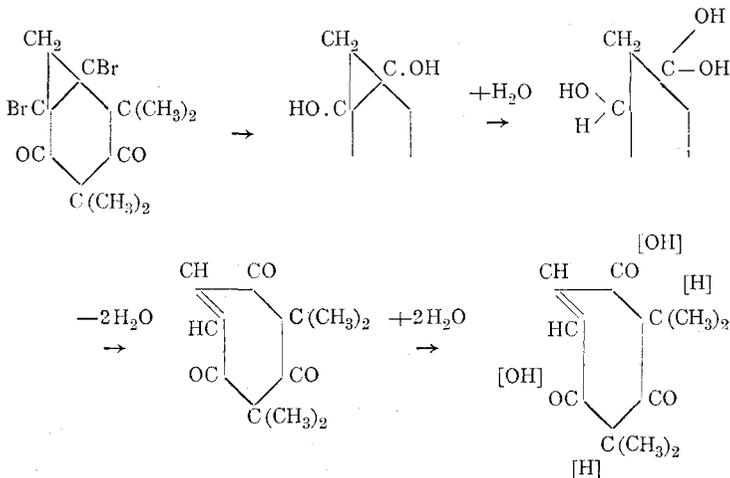
Bei der erschöpfenden Methylierung von Orcin in alkalischer Lösung entstehen Tetramethyl- und Pentamethylorcine.¹ Tetramethylorcine (I) liefert ein Dibromderivat, das Pentamethylorcine (II) ein Monobromprodukt. Bei der Zersetzung des Dibromtetramethylorcins $C_{11}H_{14}O_2Br_2$ mit Kali wurden seinerzeit nahezu äquimolekulare Mengen von Fumarsäure und Diisopropylketon erhalten. Die Deutung dieser Reaktion macht keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man sich die nicht geminierte Methylgruppe bromiert denkt (III). Aber auch wenn man die Konfiguration IV annimmt, ist die Bildung der Zersetzungsprodukte ohne Komplikation zu erklären:



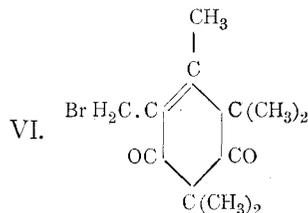
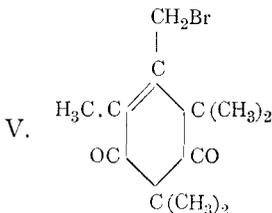
¹ Monatshefte für Chemie, 32, 461 (1911).



Wir haben aber trotzdem auch eine andere Erklärungsweise in Betracht gezogen, welche das Dibromtetramethylorcain als Abkömmling des Norkarans ansieht und die Zersetzung in folgender Art zu erklären gestattet:

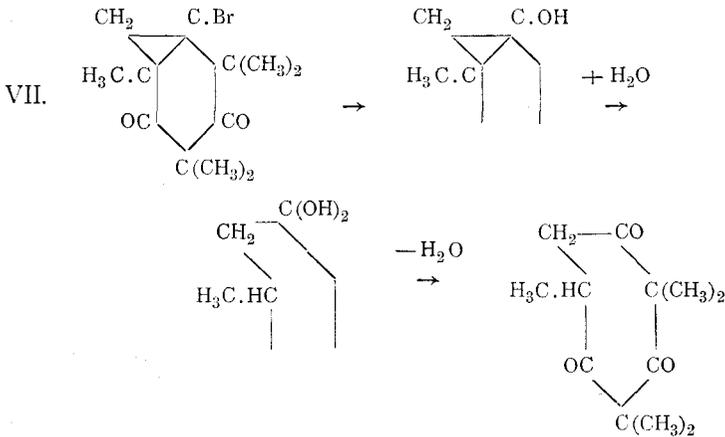


Diese Auffassung wurde deshalb zur Diskussion gestellt, weil beim weiteren Studium des Monobrompentamethylorcains sich Schwierigkeiten¹ ergeben, wenn man es in einem der nicht geminierten Methylgruppen bromiert annimmt (V oder VI).

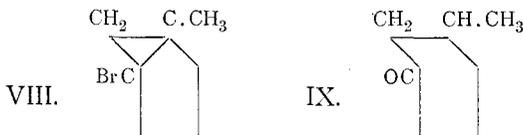


¹ Den von uns l. c. erwähnten Einwand, die Reduktion betreffend, halten wir für nicht so schwerwiegend.

Wie schon in der angeführten Arbeit erwähnt, liefert das Monobrompentamethylorcin ($C_{12}H_{17}O_2Br$) mit Alkali in sehr guter Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$. Von diesem Körper haben wir damals vermutet, daß er keine Alkohol- oder Aldehydgruppe enthält, heute können wir dies als sicher bezeichnen. Schema V oder VI können aber nur eine der beiden Gruppen entstehen lassen. Das Monobrompentamethylorcin als Norcaranderivat (VII) aufgefaßt, führt demgegenüber ziemlich glatt unter Aufspaltung des Trimethylenringes zu einer Substanz $C_{12}H_{18}O_3$, welche Ketoncharakter besitzen muß.



Die stellungsisomere Verbindung VIII würde selbstverständlich IX liefern.



Noch ein weiterer Umstand erscheint mittels dieser Auffassung erklärlich. Die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ geht je nach der Konzentration und Temperatur mehr oder weniger in die alkalische Lösung. Der in Alkali ungelöste Teil läßt sich mit Äther ausschütteln, andererseits kann man aber durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausäthern den gelösten

Teil gewinnen, der sich als vollkommen unzersetzt erweist und in Kali zum Teil wieder unlöslich ist. Hier möge ein in dieser Richtung quantitativ ausgeführter Versuch Platz finden. Von 5 g Substanz wurden aus der alkalischen Lösung 1.4 g, aus der kohlen-sauren 2.9 g wiedergewonnen. Diese Beobachtung ist wiederholt gemacht worden und kann als vollkommen sicher festgestellt gelten. Es scheint demnach, als ob das Keton $C_{12}H_{18}O_3$ teilweise enolisiert worden wäre. Damit würde auch die Bestimmung nach Zerewitinoff übereinstimmen.

Gef. 4.710% OH. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$ und 1 (OH) 8.09% OH.

Bei der Titration nach Kurt H. Meyer¹ reagiert das Keton nicht.

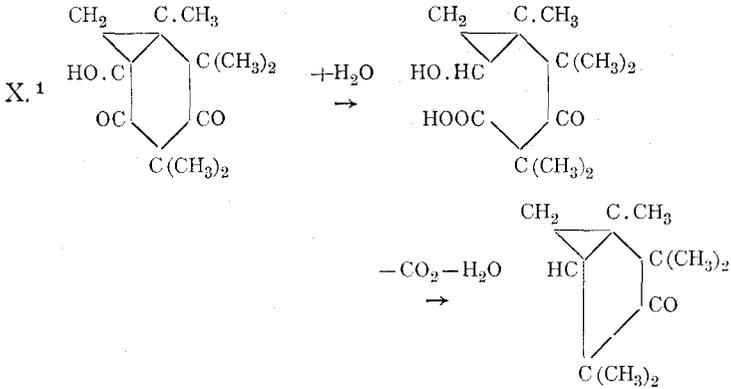
Wenn man bei diesen Substanzen die Prädisposition für die Bildung des Trimethylenringes annimmt, so liegt es nahe, zur Erklärung dieser Tatsache an eine Enolisierung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ unter Bildung des Dreieringes zu denken:



Sehr schwierig und kompliziert hat sich die weitere Zersetzung der Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ mit Kali gestaltet. Ohne hier in Einzelheiten einzugehen, sei nur erwähnt, daß dabei sicher eine Verbindung $C_{11}H_{18}O$ und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_4$ ($C_{10}H_{19}O_2 \cdot COOH$) nachgewiesen wurden. Von der Substanz $C_{11}H_{18}O$ konnte nur die Zusammensetzung konstatiert werden, von der Säure sind außer der Formel noch folgende Tatsachen konstatiert worden; daß sie nach Zerewitinoff drei Hydroxylgruppen enthalten soll, daß sie keine Jodzahl liefert und daß sie der weiteren Zersetzung durch Kali sehr widersteht.

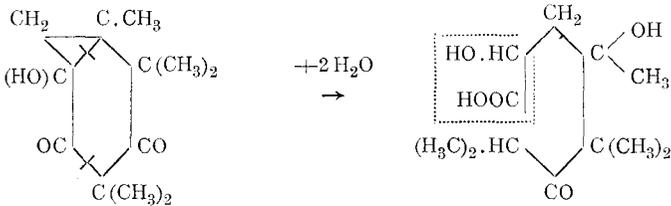
Geht man von der Enolform X aus, so könnte sich die Bildung der Verbindung $C_{11}H_{18}O$ etwa folgendermaßen gestalten:

¹ Ann. Chem. Pharm., 380, 212 (1910).



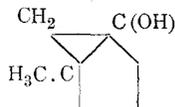
Auch andere Formelbilder führen unter Sprengung beider Ringsysteme und nachherigem neuerlichen Ringschluß zu dem gleichen Ausdruck für $C_{11}H_{18}O$.

Die Ableitung der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ wäre folgendermaßen zu formulieren. Durch Aufspaltung des Trimethylen- und des hydrierten Benzolringes an den durch den Strich bezeichneten Stellen unter Wasseranlagerung gelangt man leicht zu einer Verbindung von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$.



Um dann zur Säure $C_{11}H_{20}O_4$ zu kommen, müßte die durch Abspaltung von CO_2 entstehende Alkoholgruppe direkt zu $COOH$ oxydiert werden oder der im Schema eingestrichelte

¹ Die stellungsisomere Form



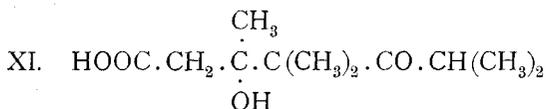
liefert den gleichen Ausdruck für $C_{11}H_{18}O$ und von letzterer Verbindung läßt sich die gleiche Konfiguration für die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ ableiten, wie sie im folgenden aus Formel X abgeleitet wurde.

Rest —CH.OH.COOH etwa wie folgt



abgebaut werden.

Die so entstandene Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (XI)



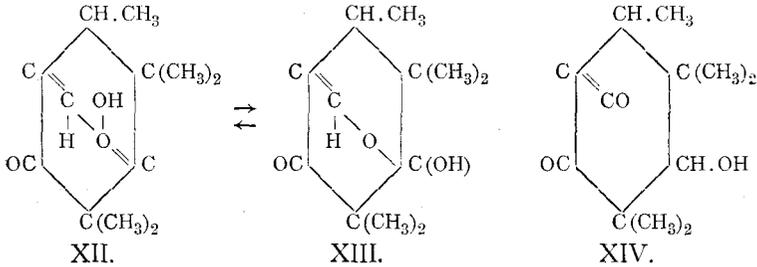
enthält nun aber nur zwei Hydroxylgruppen und das Resultat der Bestimmung nach Zerewitinoff, welche drei Gruppen ergab, könnte nur durch Enolisierung der Carbonylgruppe erklärt werden, ein Vorgang, der in diesem Falle als nicht sehr wahrscheinlich bezeichnet werden muß. Außerdem müßte mit Rücksicht auf das vorhandene experimentelle Material angenommen werden, daß die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ nach Zerewitinoff nur in der Enolform₂ nach Hübl hingegen nur in der Ketonform reagiert.

Es sei noch erwähnt, daß sich beide Verbindungen ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ und $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$) nach Art der Reaktion von Cannizzaro von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ableiten lassen, doch wollen wir mangels experimenteller Beweise für die eine oder andere Auffassung nicht näher darauf eingehen.

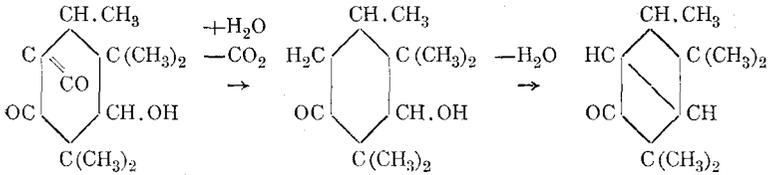
Mit den bereits erwähnten Strukturformeln für die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ sind die Möglichkeiten nicht erschöpft. Eine möchten wir noch erwähnen, weil sie die Bildung der beiden Zersetzungsprodukte erklärt und außerdem vom Bromprodukt sich glatt ableiten läßt. Danach wäre $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ eine Oxoniumverbindung XII, welche in der tautomeren Form XIII in Alkali löslich sein könnte.¹ Wir hätten es also mit einem Gleichgewichtszustand zwischen XII und XIII zu tun. Bei

¹ Bezüglich der bei diesen Konfigurationen sehr begünstigten gegenseitigen Beeinflussung der paraständigen Gruppen, beziehungsweise der Pararingbildung siehe Auwers, Pseudophenole (B. 34, 4256 [1901]). Vgl. weiterhin die Bildung des Cineols.

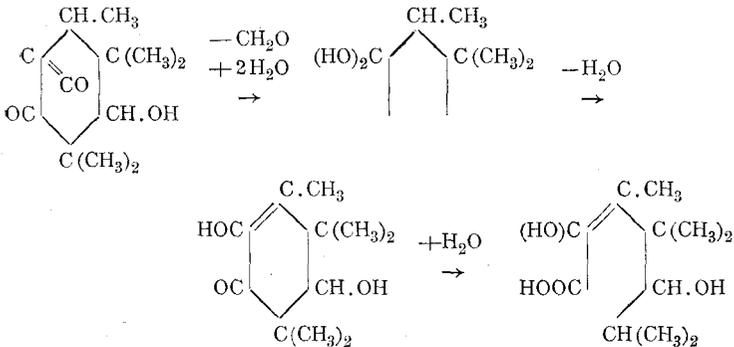
weiterer Einwirkung von Kali entsteht die ketenartige Verbindung XIV, welche dann einerseits unter Abspaltung von CO_2 $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ liefern, andererseits unter Verlust von Formaldehyd, Anlagerung von Wasser und Aufspaltung des Ringes in die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ übergehen würde.



Bildung von $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$:



Bildung von $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$:



Wie man sieht, muß man auch hier wieder annehmen, daß die Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ nach Hübl in der Ketonform nach Zerewitinoff aber in der Enolform reagiert.

Die endgültige Entscheidung zwischen diesen und noch anderen Konfigurationen möchten wir auf den Moment ver-

schieben, wo mehr experimentelles Material vorliegen wird. Möglicherweise wird sich die Aufklärung schneller durch einen synthetischen Aufbau der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ ergeben.

Experimenteller Teil.

Von St. Eberwein.

Darstellung der Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$.

Die Zersetzung des Monobrompentamethylorcins zum Behufe der Darstellung des Körpers $C_{12}H_{18}O_3$ wurde in der von Herzig und Wenzel beschriebenen Weise ausgeführt. Es wurden 10 g Bromprodukt mit 2.5 l einer 0.4% KOH-Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die alkalische Flüssigkeit nach dem Erkalten ausgeäthert und das erhaltene Öl im Vakuum destilliert. Das Öl ging bei 124 bis 125° (11 mm) über. Es blieb nach der Destillation ein krystallinischer Rückstand zurück, aber in so geringer Menge, daß er nicht weiter untersucht werden konnte. Beim wiederholten Destillieren blieb ein stets geringer werdender Rückstand zurück, bis er endlich ganz verschwand. Die Ausbeute an diesem Öl war in der Regel 3.2 bis 3.5 g aus je 10 g Bromprodukt. Das im Vakuum destillierte Öl ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1735 g Substanz gaben 0.4353 g CO_2 und 0.1365 g H_2O .

Nach einer zweiten Destillation mit dem Siedepunkt 117 bis 120° bei 8 mm Druck:

II. 0.1642 g Substanz gaben 0.4124 g CO_2 und 0.1325 g H_2O .

Nach einer dritten Destillation, wobei die Substanz bei 123 bis 125° (13 mm) übergang:

III. 0.2065 g Substanz gaben 0.5159 g CO_2 und 0.1611 g H_2O .

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H_{18}O_3$
C	68.42	68.55	68.13	68.57
H	8.80	9.02	8.66	8.57

Bei verschiedenen weiteren Versuchen konnte die Substanz immer wieder gewonnen und durch den Siedepunkt und die

Elementaranalyse charakterisiert werden. Von diesen Befunden seien noch zwei angeführt:

C	68·45	68·99
H	8·63	8·93

Die in der ersten Mitteilung von Herzig und Wenzel bereits publizierte Analyse dieser Substanz ergab:

C	68·79
H	8·85

Die Existenz dieser Verbindung und ihre Zusammensetzung erscheint demnach durch die angeführten Versuche neuerdings sicher festgestellt. Das Nächstliegende war der Versuch zur Überführung des eventuellen Alkohols oder Aldehyds $C_{12}H_{18}O_3$ in die Säure $C_{12}H_{18}O_4$ durch oxydierende Mittel. Die Oxydation wurde zuerst mit Permanganat in alkalischer Lösung versucht, wobei die Substanz aber nicht ganz gelöst, sondern zum Teil nur emulgiert war. 5 g $C_{12}H_{18}O_3$ mit 5·2 g Permanganat und 50 cm^3 einer Kalilösung (10%) versetzt, wurden längere Zeit stehen gelassen, bis die violette Farbe verschwunden war und sich Braunstein abgeschieden hatte. Die entstandene Emulsion wurde vom Braunstein abfiltriert und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat, mit Äther ausgeschüttelt, lieferte ein Öl, welches die Eigenschaften und den Siedepunkt der unveränderten Substanz zeigte. Die Menge war 3·3 g, also 66% des Ausgangsmaterials.

Ein zweiter Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. 4 g Substanz, in Eisessig gelöst, wurden mit 4 g Chromsäureanhydrid und 50 cm^3 verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Substanz gerade noch in Lösung blieb. Diese Lösung wurde durch 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die Essigsäure dann im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit nach Zusatz von Kali mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 3·2 g eines Öles über, welches sich als unveränderte Substanz erwies (80% des Ausgangsproduktes). Obwohl also in beiden Fällen ein großer Überschuß des Oxydationsmittels vorhanden war, sind 66 bis

80% der Substanz unverändert geblieben und nur ein kleiner Teil, offenbar unter starker Zersetzung, oxydiert worden. Dieses Verhalten muß als schwerwiegendes Moment gegen die Alkohol- oder Aldehydnatur der Verbindung angesehen werden.

Die guten Ausbeuten an der unveränderten Substanz $C_{12}H_{18}O_3$ aus einer alkalischen Lösung widersprechen nur scheinbar ihrem in der Einleitung geschilderten Verhalten gegen Kali. Es sei hervorgehoben, daß die dort angeführten Beobachtungen nur für die kalten Lösungen Geltung besitzen, während hier die Verbindung durch Wasserdampf aus der alkalischen Lösung überdestilliert wurde, wobei die hydrolytische Spaltung sehr stark ins Gewicht fällt.

Einwirkung von Kalilauge auf das Keton $C_{12}H_{18}O_3$.

Die Substanz wurde am Rückflußkühler durch 4 Stunden mit einer zehnpromzentigen wässerigen Lauge gekocht. Nach dem Erkalten konnte aus der alkalischen Lösung mit Äther das ungelöste Öl entfernt werden (A). Beim Einleiten von Kohlensäure in die ausgeätherte Lösung entstand eine Trübung und es wurde nach der vollkommenen Sättigung mit Kohlensäure durch Ausschütteln neuerdings ein Öl (B) isoliert. Die Lösung, nunmehr mit Mineralsäuren behandelt, gab an Äther eine Substanz ab, welche nach einiger Zeit zum Teil kristallisierte (C).

Die beiden aus alkalischer und mit Kohlensäure behandelter Lösung gewonnenen Öle (A und B) erwiesen sich nach Siedepunkt und Zusammensetzung als unverändertes Keton $C_{12}H_{18}O_3$ und stellten die Hauptmenge dar. Die Ausbeute war wie folgt. Aus 5 g wurden erhalten 1 g aus der alkalischen, 2·6 g aus der mit Kohlensäure gesättigten und 0·4 g aus der mineral-sauren Lösung.

Die beiden unveränderten Fraktionen wurden neuerdings der Einwirkung von Kali unterworfen und erst bei der dritten Wiederholung der Operation zeigte der aus alkalischer Lösung ausgeschüttelte Anteil eine namhafte Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes über den für $C_{12}H_{18}O_3$ geforderten Wert. Die Gewinnung des Körpers, welcher den höheren Kohlenstoffgehalt bedingt, gestaltet sich sehr mühsam und kompliziert und die

Ausbeute ist infolgedessen sehr gering. Das aus kohlenaurer Lösung gewonnene Öl war auch bei wiederholter Einwirkung von Alkali immer der Zusammensetzung und dem Siedepunkte nach unverändertes Keton $C_{12}H_{18}O_3$.

Selbst nach einer fünf- bis sechsfachen Wiederholung der Einwirkung von Kali ist das in Alkali unlösliche Öl noch immer keine einheitliche Verbindung, aber es lassen sich durch fraktionierte Destillation zwei Bestandteile isolieren, und zwar das unveränderte Keton $C_{12}H_{18}O_3$ und eine tiefer siedende Substanz, welche, durch wiederholte Destillation gereinigt, bei 102 bis 103° (15 mm) überging. Analysen dieser Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen zeigten, daß es sich hier nur um einen Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{11}H_{18}O$ handeln kann. Die für diese beiden Ausdrücke geforderten Werte sind folgende:

	C	H
$C_{10}H_{16}O$	78·95	10·53
$C_{11}H_{18}O$	79·52	10·85

Wie man sieht, sind die Differenzen sehr gering, was um so mehr ins Gewicht fällt, als die Substanz außerdem wegen ihrer Flüchtigkeit leicht kleine Fehler bei der Analyse liefert. Die gefundenen Werte lagen immer in der Nähe der für $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{11}H_{18}O$ geforderten. Der höchste Wert wurde nach Pregl gefunden:

6·110 mg Substanz gaben 17·72 mg CO_2 und 5·89 mg H_2O .

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
C	79·09	79·52
H	10·79	10·85

Daß die Formel $C_{11}H_{18}O$ wahrscheinlicher ist, beweist eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn,¹ welche nahezu den theoretisch geforderten Wert ergab.

22·4 mg Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 146 mm (Konstante 1060).

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 505, 909 (1899); 21, 599 (1900).

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
Molekulargewicht ...	162·6	166

Eine zweite Bestimmung mit einer Substanz von einer neuen Darstellung lieferte ein noch besser mit dem Ausdruck $C_{11}H_{18}O$ übereinstimmendes Resultat.

15·7 mg Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 101 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
Molekulargewicht ...	164·7	166·0

Gerade diese Substanz hat aber bei der Elementaranalyse eine kleinere Zahl für den Kohlenstoffgehalt (78·87%) ergeben. Wir können daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die geringen Differenzen im Kohlenstoffgehalt als durch Versuchsfehler bedingt annehmen und der Verbindung die Formel $C_{11}H_{18}O$ zuerteilen. Wir hoffen, in Zukunft noch weitere Stützen für diese Formel beibringen zu können. Sicher nachgewiesen ist aber, daß ein Körper vom Typus $C_nH_{2n-4}O$ vorliegt, weil die Differenzen im Wasserstoffgehalt ziemlich bedeutend sind. So verlangen:

$C_{11}H_{20}O$ 11·90% H, $C_{11}H_{18}O$ 10·85% H, $C_{11}H_{16}O$ 9·75% H.

Eine Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung war nicht nachweisbar. Die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl ergab ein negatives Resultat. Der Mindergehalt an Wasserstoff ist also jedenfalls nicht auf aliphatische doppelte Bindungen zurückzuführen.

Die bei den vielen wiederholten Zersetzungen aus den mineralisauren Lösungen erhaltenen ätherischen Extrakte (C) hinterließen, wie schon erwähnt, nach dem Abdunsten des Äthers einen Sirup, der zum Teil krystallisierte. Als Lösungsmittel erwies sich Benzol als am besten geeignet und nach öfterem Umkrystallisieren wurde der Körper auf den konstanten Schmelzpunkt 133 bis 135° gebracht.

Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

- I. 8·21 mg Substanz gaben 18·40 mg CO₂ und 6·90 mg H₂O.
 II. 6·13 mg Substanz gaben 13·78 mg CO₂ und 5·09 mg H₂O.

Bei einer zweiten Serie von Zersetzungen zeigte der Körper nach dem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt und die Analyse ergab folgende Daten:

- III. 0·1780 g Substanz gaben 0·3990 g CO₂ und 0·1503 g H₂O.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{11}H_{20}O_4$
C	61·13	61·31	61·12	61·20
H	9·50	9·25	9·39	9·25

0·4 g der gereinigten Substanz wurden mit Diazomethan behandelt, das Reaktionsprodukt war flüssig und eine Methoxylbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

- I. 0·1317 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1327 g AgJ.

Bei einer zweiten Darstellung der Verbindung erstarrte die ganze Masse, wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 38 bis 40°. Die Methoxylbestimmung lieferte folgende Daten:

- II. 0·1920 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1951 g AgJ.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{19}O_3(OCH_3)$
OCH ₃	13·30	13·41	13·48

Der Methyläther konnte mit alkoholischem Kali glatt verseift und die entstandene Substanz durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelz- und Mischschmelzpunkt als mit dem Ausgangsmaterial identisch charakterisiert werden. Wir können daher mit einiger Berechtigung dieses Methyloderivat als den Ester einer Säure ansprechen.

Bei einem Versuch, die Säure durch längeres Kochen mit 10% iger wässriger Kalilauge weiter zu spalten, wurde dieselbe quantitativ wiedergewonnen und der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt zeigte keine Depression. Auch gegen die Einwirkung von Perhydrol erwies sich die Säure

vollkommen resistent. Die Substanz wurde mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt wiedergewonnen.

Die Bestimmung nach Zerewitinoff lieferte bei der Säure folgende Daten:

0·1030 g Substanz gaben 36·4 cm³ CH₄ bei 747 mm und 17·5° C.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ O(OH) ₃
(OH)	24·42	23·61
	= 3·10 OH	

Eine Färbung mit Eisenchlorid war nicht zu konstatieren. Der Versuch zur Bestimmung der Jodzahl nach Hübl ergab beim Ester ein negatives Resultat.

Es ist weiterhin die Acetylierung des Methylesters der Säure C₁₁H₂₀O₄ versucht worden, und zwar mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen, lieferte ein Öl, welches in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat von der Essigsäure befreit wurde. Der Äther hinterließ einen Sirup, der nicht krystallisieren wollte. Daß der Ester acetyliert wurde, war schon aus dem Umstande zu ersehen, daß der Sirup auch dann nicht krystallisiert erhalten werden konnte, als der krystallisierte Methylester eingimpft wurde. Die Methoxyl- und Acetylbestimmung in der vakuumtrockenen Substanz ergaben Werte, welche auf ein Gemisch eines Mono- und Diacetylderivates hindeuten:

- I. 0·258 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 13·50 cm³ KOH (Titre 0·005586).
- II. 0·305 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 15·55 cm³ KOH (Titre 0·005586).
- III. 0·1874 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1509 g AgJ.

	Gefunden			
	I	II	III	Berechnet für C ₁₁ H ₁₈ O ₂ (OCH ₃)(OC ₂ H ₃ O)
C ₂ H ₃ O	22·44	21·86	—	16·36
OCH ₃	—	—	10·68	11·78
				Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ O(OCH ₃)(OC ₂ H ₃ O) ₂
C ₂ H ₃ O				28·19
OCH ₃				10·16

Es sei hier hervorgehoben, daß das oben beschriebene Verhalten sehr bemerkenswert und bis zu einem gewissen Grade mit beiden in der Einleitung für die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ diskutierten Formeln vereinbar ist. Mit Diazomethan reagiert nur die Carboxylgruppe, nach Zerewitinoff aber ist die Säure vollkommen enolisiert, daher die drei Hydroxylgruppen. Das Resultat der Acetylierung des Methylsters könnte man mit einer nur teilweisen Enolisierung der Carbonylgruppe erklären, aber diese Vorstellung macht einige Schwierigkeiten. Da nun andererseits das Reaktionsprodukt eine sirupöse Verbindung war, welche nicht gereinigt werden konnte, scheint es uns angezeigt, vor der Wiederholung dieses Versuches und sicherer Festlegung der Befunde die Acetylverbindung vorläufig bei der Diskussion auszuschalten.

Mit den oben beschriebenen Verbindungen ist die Zahl der bei der Zersetzung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ gebildeten Stoffe noch lange nicht erschöpft und es muß die weitere Untersuchung der bereits erwähnten Verbindungen und der anderen Reaktionsprodukte noch vorbehalten bleiben. Vielleicht ergeben sich noch andere stärkere Stützen für die Bestimmung der Konstitution der Bromderivate des Tetra- und Pentamethylorcins und ihrer Spaltprodukte.

Reduktion der Bromderivate.

Bei der Reduktion des Dibromtetramethylorcins mit Zink und Essigsäure habe ich einen Körper erhalten, der sich durch Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Tetramethylorcin erwies. Neben Tetramethylorcin ist aber immer ein Öl zu beobachten gewesen, das nicht krystallisieren wollte und es lag sehr nahe, in diesem Öl das Dihydroderivat zu vermuten. Beim weiteren Studium der Reduktion hat es sich gezeigt, daß durch wiederholte Einwirkung von Zink und Essigsäure das Reaktionsprodukt die Krystallisationsfähigkeit vollkommen verliert, so daß in der Kältemischung (Kochsalz-Eis) keine Krystalle zu erhalten sind, auch nicht nach dem Einimpfen von Krystallen des Tetramethylorcins. Bei der Analyse lieferte die Substanz trotzdem die für das Tetramethylorcin geforderten Werte und es war namentlich kein nennens-

wertes Plus an Wasserstoff zu verzeichnen. Auch beim Siedepunkt war keine namhafte Differenz gegen den des Tetramethylorcins zu bemerken.

Genau dieselben Beobachtungen konnte ich am Monobrompentamethylorcins machen. Wieder war bei kurzer Einwirkung ein Produkt erhalten, welches in der Kältemischung zum Teil erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als unverändertes Pentamethylorcins. Bei wiederholter Einwirkung trat gar keine Krystallisation in der Kältemischung auf, auch nicht beim Einimpfen von Pentamethylorcins. Im Siedepunkt und in der Zusammensetzung war aber keine bemerkenswerte Differenz zu konstatieren.

Die bei der Analyse nach Pregl erhaltenen Resultate mögen hier angeführt werden.

I. 4·990 mg Substanz gaben 13·55 mg CO₂ und 4·19 mg H₂O.

II. 3·325 mg Substanz gaben 9·03 mg CO₂ und 2·83 mg H₂O.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
C	74·06	74·07	74·23	73·47
H	9·40	9·53	9·28	10·20

Es sei außerdem erwähnt, daß ich aus dem nicht mehr krystallisierenden Öl das Monobrompentamethylorcins mit allen seinen Eigenschaften erhalten konnte.

Die oben beschriebene Umwandlung habe ich auch beim Pentamethylorcins selbst konstatiert. Reines Pentamethylorcins, längere Zeit mit Zink und Essigsäure behandelt, verliert die Eigenschaft, in der Kältemischung zu erstarren und bei +8° zu schmelzen, vollständig. Durch einen eigenen Versuch konnte ich mich überzeugen, daß die Umwandlung mit Eisessig allein auch bei längerem Kochen nicht hervorgerufen werden kann.

Das mit Zink und Essigsäure behandelte Pentamethylorcins zeigte nach mehr als einjährigem Stehen dieselben Eigenschaften, während reines Pentamethylorcins die Fähigkeit, in der Kältemischung zu erstarren, auch nach 3 Jahren, so weit reicht die bisherige Beobachtung, nicht verliert.

Das analog behandelte Tetramethylorcin hingegen hat im vorigen Winter nach einjährigem Stehen spontan in sehr geringer Menge zu krystallisieren begonnen. Die abgegossene Flüssigkeit blieb dann wieder längere Zeit klar. Die Krystalle erwiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (58 bis 60°) als reines Tetramethylorcin.

Es sei betont, daß reines Tetramethylorcin, die Erfahrung reicht hier bis auf 4 Jahre zurück, beim Stehen vollkommen intakt bleibt und der Schmelzpunkt keine wesentliche Änderung zeigt.

So sicher nun aber die Tatsachen sind, so schwierig ist die Erklärung, zumal nur minimale Verunreinigungen genügen, um große Unterschiede im physikalischen Verhalten der Substanzen auszulösen. Sollte sich übrigens die für die Bromderivate diskutierte Auffassung als Abkömmlinge des Norcarans durch weitere Beobachtungen in der Folge stützen lassen, so wäre es vielleicht nicht zu gewagt, schon beim Tetra- und Pentamethylorcin selbst die Möglichkeit einer Umwandlung unter Ringbildung anzunehmen.