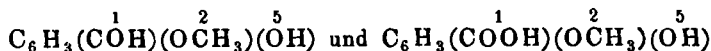


Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass von den durch die Theorie angedeuteten Methylabkömmlingen des Gentisinaldehyds und der Gentisinsäure ein Methylabkömmling des Gentisinaldehyds, sowie der demselben entsprechende Methylabkömmling der Gentisinsäure zur Zeit noch unbekannt sind. Die Zusammensetzung der beiden fraglichen Verbindungen würde durch die nachstehenden Formeln:



auszudrücken sein. Die erstere Substanz müsste als Orthomethoxymethoxybenzaldehyd, die zweite als Orthomethoxymethoxybenzoesäure bezeichnet werden. Da nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen bei partieller Methylierung dihydroxylierter aromatischer Substanzen der Wasserstoff einer in der Meta- oder Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe früher als der Wasserstoff einer in der Orthostellung zur Kohlenstoffseitenkette stehenden Hydroxylgruppe durch Methyl ersetzt wird, war wenig Hoffnung vorhanden, die beiden fraglichen Verbindungen durch partielle Methylierung von Gentisinaldehyd und Gentisinsäure darzustellen. Wir haben daher versucht, dieses Ziel durch partielle Entmethylierung von Dimethylgentisinaldehyd zu erreichen, dabei aber bis jetzt ebenfalls nicht das gewünschte Resultat erhalten.

386. Ferd. Tiemann und F. Streng: Ueber die Constitution des Orcins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Orcin ist von G. Vogt und A. Henninger¹⁾ durch Schmelzen einer Chlortoluolsulfosäure mit Kaliumhydrat künstlich dargestellt worden.

Aus dieser Umwandlung geht unzweifelhaft hervor, dass das Orcin ein Dioxytoluol ist.

Schon Vogt und Henninger haben vermuthet, dass die beiden Hydroxylgruppen des Orcins zu einander und zu der Methylgruppe in der Metabeziehung stehen; aber diese Vermuthung stützt sich auf keine, die Frage nach der Constitution des Orcins endgültig entscheidenden Versuche.

Das analoge Verhalten des Orcins und Resorcins gegen die meisten Reagentien, z. B. gegen Eisenchlorid, Chlor, Brom, Salpeter-

¹⁾ Diese Berichte V, 326. — Ann. Chem. Pharm. CLXV, 363. — Ann. chim. phys. XXVII, 129. — Bullet. soc. chim. XVII, 541. — Compt. rend. LXXIV, 1107.

säure, salpetersaures Diazobenzol¹⁾ u. s. w. macht es allerdings im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Orcin ein sich vom Resorcin ableitendes Dioxytoluol ist.

Von J. Stenhouse und Ch. E. Groves²⁾, welche im Verlauf des letzten Jahrzehnts eine grosse Anzahl zumal von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsproducten des Orcins eingehend studirt haben, sind vor Kurzem weitere Versuche veröffentlicht worden, welche für die von G. Vogt und A. Henninger angenommene Constitution des Orcins sprechen, dieselbe aber ebenfalls nicht endgültig beweisen. Wir nehmen aus diesem Grunde davon Abstand, auf die von Stenhouse und Groves angestellten Speculationen, welche sich nicht in wenigen Worten referiren lassen, näher einzugehen.

Wenn das Orcin ein im Benzolkern methylyltes Resorcin ist, so muss sich dasselbe in eine der drei vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoesäuren³⁾ (Resorcylsäuren) resp. in ein Derivat von einer dieser Säuren überführen lassen. Wir haben diesen Weg betreten, um die Frage nach der Constitution des Orcins zu entscheiden.

Ein Versuch, welcher sich dabei zunächst aufdrängt, zielt auf Umwandlung der Methylgruppe des Orcins in eine Carboxylgruppe durch Schmelzen dieser Verbindung mit Kaliumhydrat ab. Wir haben den Versuch ausgeführt; es ist uns jedoch nicht gelungen, dabei die Bildung einer Dioxybenzoesäure zu constatiren. Das Orcin wird von Kaliumhydrat bei der Schmelztemperatur desselben nur schwierig angegriffen; erhitzt man stärker, so geht es nicht in Dioxybenzoesäure, sondern alsbald in Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung über.

Wir haben daher, um eine Umwandlung des in dem Orcin vorhandenen Methyls in eine Carboxylgruppe zu bewirken, die Wasserstoffatome der beiden Hydroxyle des Orcins zunächst gegen Methyl ausgetauscht und das so erhaltene Dimethylorcin der Oxydation mit Chamaeleonlösung unterworfen. Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das von V. de Luynes und A. Lionet⁴⁾ bereits dargestellte Monomethylorcin etwas näher charakterisirt.

Dimethylorcin. $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OCH_3)$.

Die Verbindung wird erhalten, indem man eine Auflösung von 1 Theil wasserfreiem Orcin, 1 Theil Kaliumhydrat und 3 Theilen Jodmethyl in Methylalkohol in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Man fügt dem Reactionsproduct etwas Wasser hinzu, verjagt den Methylalkohol durch

¹⁾ Siehe P. G. W. Typke, diese Berichte X, 1576.

²⁾ Diese Berichte XIII, 1305.

³⁾ Siehe Ferd. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2354.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLV, 64.

Verdampfen auf dem Wasserbade, säuert den Rückstand mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit fünfprocentiger Kalilauge geschüttelt, welche das Orcin, sowie das Monomethylorcin aufnimmt, das Dimethylorcin aber, welches saure Eigenschaften nicht mehr besitzt, in dem Aether zurücklässt. Das durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung gewonnene Dimethylorcin ist eine leicht bewegliche, hellgelb gefärbte, bei 244° unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen wird, in Wasser aber nahezu unlöslich ist.

	Theorie		Versuch
C ₉	108	71.05	70.98
H ₁₂	12	7.89	8.01
O ₂	32	21.06	—
	152	100.00.	

Dampfdichte nach A. W. Hofmann (auf Wasserstoff bezogen):

Berechnet	Gefunden
76	76.24

Dibromdimethylorcin. $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)(OCH_3)$.

Das Dibromdimethylorcin scheidet sich als dunkles Oel ab, wenn man einer Lösung von Dimethylorcin in verdünntem Alkohol Bromwasser hinzufügt. Die Verbindung erstarrt in kurzer Zeit krystallinisch und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen erhalten, welche bei dem Liegen an der Luft undurchsichtig werden und bei 160° schmelzen. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser und Ligroin dagegen unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₉	108	34.84	34.69	—
H ₁₀	10	3.23	3.50	—
Br ₂	160	51.61	—	51.36
O ₂	32	10.32	—	—
	310	100.00.		

Monomethylorcin. $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$.

Das in die fünfprocentige Kalilauge übergegangene Gemisch aus Orcin und Monomethylorcin ist derselben nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether leicht zu entziehen. Der Rückstand vom Aetherauszuge wird mit wenig Wasser gewaschen, welches vorzugsweise Orcin aufnimmt, und danach der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 273° geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches beim Erkalten Syrupconsistenz annimmt und sich durch wiederholtes

Waschen mit Wasser und mehrmaliges Uebersieden von dem anhaftenden Orcin trennen lässt. Das Monomethylorcin färbt sich an der Luft rasch braunroth, ist wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	69.56	69.38
H ₁₀	10	7.24	7.42
O ₃	32	23.20	—
	138	100.00.	

Die Dampfdichte der Verbindung liess sich nach der Methode von A. W. Hofmann bei der Temperatur des siedenden Anilins nicht mehr bestimmen; wir haben daher davon Abstand genommen, die Reinheit der von uns dargestellten Verbindung auch auf diesem Wege zu controliren.

Dibrommonomethylorcin. C₈HBr₂(CH₃)(OCH₃)(OH).

Bei der Einwirkung von Bromwasser auf Monomethylorcin haben wir ebenfalls ein Dibromsubstitutionsproduct erhalten. Behufs Darstellung desselben haben wir einmal eine ätherische Lösung von Monomethylorcin solange mit Bromwasser versetzt, als dieses beim Schütteln noch entfärbt wurde, und ein anderes Mal einer Lösung von Monomethylorcin in verdünntem Alkohol solange Bromwasser hinzugefügt, als dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wurde. Der krystallinische Rückstand von der obigen ätherischen Lösung, sowie die soeben erwähnte Fällung, welche nach kurzer Zeit krystallinisch wird, lieferten bei dem Umkrystallisiren aus Benzol dieselben weissen, bei 146° schmelzenden Nadeln, welche durch die Analyse als Dibrommonomethylorcin charakterisirt wurden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I	II
C ₈	96	32.43	32.71	—
H ₈	8	2.70	2.82	—
Br ₂	160	54.06	—	53.92
O ₂	32	10.81	—	—
	296	100.00.		

Oxydation des Dimethylorcins.

Behufs Oxydation des Dimethylorcins wurden 5 Theile dieser Verbindung mit 500 Theilen siedenden Wassers zu einer Emulsion geschüttelt. In diese liessen wir in einem dünnen Strahle eine Lösung von 13 Theilen Kaliumpermanganat in 1000 Theilen heissen Wassers unter fortwährendem Umschütteln fliessen und erwärmten das Ganze

auf einem Wasserbade, bis die über dem ausgeschiedenen Mangan-superoxydhydrat stehende Flüssigkeit entfärbt war. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf etwa 50 Theile eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen.

Der ätherischen Lösung wurde die aus dem Dimethylorcin entstandene Säure durch Schütteln mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat entzogen. Bei dem Versetzen der letzteren mit Salzsäure schied sich die gesuchte Verbindung als krystallinischer Niederschlag ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde sie in feinen, weissen, bei 175—176° schmelzenden Nadeln erhalten, welche sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, sowie Aether lösen.

Die Elementaranalyse zeigt, dass die fragliche Säure die Zusammensetzung einer dimethoxylirten Benzoësäure,



hat; die dabei gefundenen Zahlen sind die folgenden:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	59.34	59.08
H ₁₀	10	5.49	5.66
O ₄	64	35.17	—
	182	100.00.	

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der obigen dimethoxylirten Benzoësäure sind in Wasser leicht löslich. In genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Säure rufen Silbernitrat, Bleiacetat und Zinksulfat krystallinische, weisse Fällungen hervor, Kupfersulfat erzeugt einen krystallinischen, blaugrünen Niederschlag. Die Zinkfällung entsteht nur in concentrirter Lösung. Eine Silberbestimmung in dem auf die angeführte Weise dargestellten Silbersalze hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Berechnet für AgC ₉ H ₉ O ₄	Gefunden
Ag	37.37	37.27 pCt.

Das Dimethylorcin lässt sich nur sehr schwer oxydiren; man erhält aus diesem Grunde daraus nur geringe Ausbeuten an der soeben beschriebenen Substanz.

Charakterisirung der aus dem Dimethylorcin erhaltenen dimethoxylirten Benzoësäure als Dimethyl- α -Resorcylsäure.

Von den sechs durch die Theorie angezeigten isomeren dimethoxylirten Benzoësäuren sind zur Zeit drei bekannt; es sind dies 1) die Veratrumsäure ¹⁾ (Dimethylprotocatechusäure), welche bei 174—175°

¹⁾ Siehe K. U. Matsumoto, diese Berichte XI, 123.

schmilzt, 2) die Dimethyl- β -resorcyssäure ¹⁾, welche bei 108° schmilzt und 3) die Dimethylgentisinsäure ²⁾, welche bei 76° schmilzt. Ihren Eigenschaften nach ist die aus dem Dimethylorcine dargestellte dimethoxylierte Benzoësäure mit keiner dieser drei Säuren identisch. Nun sind, wie wir bereits an der Spitze dieser Mittheilung hervorgehoben haben, wiederholt Gründe geltend gemacht worden, welche dafür sprechen, dass die beiden Hydroxyle des Orcins zu einander und zu der Methylgruppe des Orcins in der Metabeziehung stehen. Wenn diese Gründe zutreffende sind, so muss das Dimethylorcine bei der Oxydation in Dimethyl- α -resorcyssäure übergehen. Um festzustellen, ob dieses der Fall ist, haben wir Dimethyl- α -resorcyssäure aus der nach der Vorschrift von Barth und Senhofer ³⁾ bereiteten α -Resorcyssäure ⁴⁾ dargestellt.



Wenn man eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol. α -Resorcyssäure, 3 Mol. Kaliumhydrat und 3 Mol. Jodmethyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, nach Zusatz von etwas Wasser den Methylalkohol verjagt, so erhält man den Methyläther der Dimethyl- α -resorcyssäure zunächst als braunes Oel, welches in Aether aufgenommen und zur Entfernung von unangegriffener resp. unvollständig methylierter α -Resorcyssäure in ätherischer Lösung mit verdünnter Kalilauge geschüttelt wird. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende Rückstand liefert beim Verseifen mit Kalilauge eine Säure, welche sich in allen ihren Eigenschaften mit der aus dem Dimethylorcine dargestellten dimethoxylierten Benzoësäure identisch erweist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	59.34	59.42 pCt.
H ₁₀	10	5.49	5.46 pCt.
C ₄	64	35.17	— pCt.
	182	100.00.	

Constitution des Orcins.

Durch die beschriebenen Versuche ist dargethan, dass aus Dimethylorcine bei der Oxydation Dimethyl- α -resorcyssäure entsteht; dem

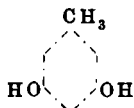
¹⁾ F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2878.

²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann u. W. H. Max Müller.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIX, 217; CLXIV, 109.

⁴⁾ Siehe auch F. Tiemann und A. Parrisius, diese Berichte XIII, 2854.

Orcin kommt demnach in der That die bereits von Vogt und Henninger vermuthete Constitution zu, welche durch die nachstehende Formel



auszudrücken ist.

387. Ferd. Tiemann und Paul Koppe: Zur Kenntniss der Bestandtheile des Holztheers.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Seitdem die umfassenden Arbeiten Reichenbach's über den Holztheer zur Entdeckung des Holztheerkreosots geführt haben, ist zumal dieses, d. h. der von 195—220° siedende saure Antheil des Holztheers sehr wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. E. von Gorup-Besanez ¹⁾ hat die Arbeiten ausführlich zusammengestellt, welche bis zum Jahre 1867 zur Ermittlung der chemischen Natur des Holztheerkreosots und besonders zur Unterscheidung desselben von Phenol unternommen worden sind. Wir führen aus diesen Arbeiten nur an, dass H. Hlasiwetz ²⁾ zuerst das Kreosol als einen Bestandtheil des Holztheerkreosots nachgewiesen hat und dass das gleichzeitige Vorkommen von Guajacol, welches Hlasiwetz ³⁾ unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes aufgefunden hat, in dem Holztheerkreosot von E. von Gorup-Besanez ⁴⁾ dargethan worden ist. Hugo Müller ⁵⁾ hat die Resultate der Hlasiwetz'schen Untersuchung bestätigt und gezeigt, dass aus dem Kreosol mittelst Jodwasserstoffsäure eine mit dem Brenzcatechin verwandte Substanz (Homobrenzcatechin) dargestellt werden kann.

Dass das Guajacol der primäre Methyläther des Brenzcatechins ist, erhellt aus den Untersuchungen von Gorup-Besanez ⁶⁾, Probst ⁷⁾, S. Marasse ⁸⁾ und A. Baeyer ⁹⁾, und dass das Kreosol als ein homologes Guajacol aufzufassen ist, geht aus den citirten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 129.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CVI, 339.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit. sup.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 108.

⁶⁾ loc. cit. sup.

⁷⁾ Zeitschr. f. Chemie N. F. III, S. 280.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. CLII, 69.

⁹⁾ Diese Berichte VIII, 154.