

Dass diese Säure nicht etwa die *p*-Methylenhexahydrobenzoësäure, sondern eine Tetrahydro-*p*-toluylsäure ist, wird nicht nur durch die Ueberführung der Methylenmonohydrobenzoësäure in das *p*-Toluylsäuredihydrobromid wahrscheinlich gemacht, sondern ganz besonders auch dadurch, dass die Tetrahydro-*p*-toluylsäure I. beim Kochen mit Natronlauge eine bei gewöhnlicher Temperatur feste isomere Säure II. liefert.

Die Tetrahydrotoluylsäure I. siedet unzersetzt zwischen 250 bis 253°, sie besitzt einen eigenhümlichen scharfen Geruch und erstarrt in einer Kältemischung vollständig zu farblosen feinen Nadeln, die sich, sobald die starke Abkühlung aufhört, sofort wieder verflüssigen. Die Säure entfärbt Permanganatlösung momentan. Ihr Calciumsalz krystallisiert aus heissem Wasser in weissen Nadeln und enthält 4 Mol. Krystallwasser; das tiefblaue Kupfersalz besteht aus einem Aggregat dünner Täfelchen und bindet 2 Mol. Krystallwasser.

Der Methylester stellt eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von intensivem, etwas an Benzoësäureäther erinnernden Geruch dar; er siedet zwischen 210—220°. Das Amid krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 157—158°, während das Amid der *p*-Methylenmonohydrobenzoësäure bei 125.5° schmilzt.

Die Tetrahydrotoluylsäure II. siedet bei gewöhnlichem Druck zwischen 254—260° und ist leicht zum Krystallisiren zu bringen. Aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert bildet sie farblose, geruchlose Blättchen vom Schmelzpunkt 45—47°. Ihr Calciumsalz enthält ebenfalls 4 Mol. Krystallwasser, zeigt jedoch etwas andere Löslichkeitsverhältnisse wie das der isomeren Säure. Der Methylester gleicht dem der Tetrahydrotoluylsäure I. Das Amid schmilzt bei 134—135°.

Von der Tetrahydro-*p*-toluylsäure aus hoffen wir auch zur Hexahydro-*p*-toluylsäure zu gelangen, welche nach einer Mittheilung Markownikoff's¹⁾ Hr. Serebojakoff bei der Reduction der *p*-Toluylsäure erhalten haben will.

388. G. de Laire und Ferd. Tiemann: Ueber Iridin, das Glucosid der Veilchenwurzel.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von Hrn. Tiemann.)

In den trocknen Wurzelknollen von *Iris florentina* haben wir ein neues Glucosid von eigenartiger Zusammensetzung und bemerkenswerthen Eigenschaften aufgefunden. Die Darstellung desselben geschieht wie folgt:

¹⁾ Diese Berichte 25, 3355.

Der mit Alkohol bereitete Auszug aus 10 kg gepulverter Veilchenwurzeln wird unter Umrühren mit 2 Liter lauwarmen Wassers und 1 Liter eines Gemenges aus Aceton und Chloroform von 0.950 Vol.-Gew. versetzt. Beim ruhigen Stehen trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine untere wässerige, in welcher Traubenzucker, organische Säuren, färbende Materien u. s. f. gelöst sind, und eine obere aceton- und chloroformhaltige, welche den grösseren Theil der in Wasser nicht oder schwer löslichen Bestandtheile des alkoholischen Extracts aufgenommen hat.

Das durch Alkohol der Wurzel entzogene Glucosid schwimmt als amorphe weisse Masse in dem dunkel gefärbten Syrup. Man trennt die beiden Schichten durch Decantiren, sammelt die weissen Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit wenig heissem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das erhaltene weisse Pulver wird behufs Entfernung anhaftender Verunreinigungen mit Aether und Ligroin gewaschen und durch Umkristallisiren aus siedendem verdünntem Alkohol (1 Vol. 90 proc. Alkohols auf 2 Vol. Wasser) völlig gereinigt. Wir nennen die so gewonnene Substanz:

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$.

Dasselbe bildet feine, weisse, sich an feuchter Luft leicht hellgelb färbende, bei 208° schmelzende Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser und etwas leichter in Aceton. Bei Zimmertemperatur nimmt davon 1 Liter Wasser etwa 2 g, 1 Liter Aceton circa 30 g auf. Die Substanz löst sich nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform, leicht aber in heissem Alkohol. Chloroform fällt die Lösung des Körpers in Aceton, und das von uns bei der Darstellung benutzte Gemenge aus Aceton und Chloroform von 0.950 Vol.-Gew. löst davon nur 5 g per Liter auf. Von verdünnten Mineralsäuren wird Iridin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen; bei Einwirkung von wässriger Alkalilauge werden tiefgelbe Lösungen erhalten, aus denen die Substanz sich durch Säuren nicht mehr unverändert abscheiden lässt.

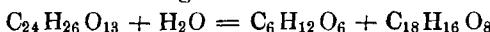
Das Iridin ist nach der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. Proc.: C 55.17, H 4.98.

Gef. » » 55.06, 55.23, 55.19, » 5.25, 5.27, 5.47.

Spaltung des Iridins.

Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird das Iridin bei 80—100° nach der Gleichung:

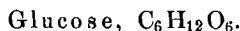


in Traubenzucker und eine gut krystallisirende Verbindung zerlegt, welche wir als Irigenin bezeichnen.

Um diese Spaltung zu bewirken, beschickt man Druckflaschen mit 30 Th. Glucosid, 35 Th. Wasser, 3 Th. conc. Schwefelsäure

und 45 Th. Alkohol, und lässt das Gemenge nach dem Verschliessen der Flaschen unter zeitweiligem Umschütteln 5—6 Stunden im Wasserbade digeriren. Die Flüssigkeit wird durch Sieden mit Thierkohle möglichst entfärbt und sodann zum Krystallisiren bei Seite gestellt. Der grössere Theil des gebildeten Irigenins scheidet sich alsbald in gelblichen Krystallen aus; der Rest krystallisiert, nachdem man den Alkohol im Dampfstrom verjagt hat.

Die durchschnittliche Ausbeute an Irigenin betrug ca. 65 pCt., während die Theorie 77.77 pCt. verlangt.

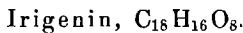


Der Traubenzucker befindet sich in der vom Irigenin abfiltrirten Flüssigkeit, welche außerdem die gesammte Menge der zur Zersetzung angewandten Schwefelsäure enthält. Man entfernt dieselbe durch Kochen mit Baryumcarbonat, filtrirt und dampft ein. Der so gewonnene Syrup erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen zu Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurden. Den Schmelzpunkt des krystallwasserfreien Zuckers haben wir bei 145° , den seines Osazons bei 205° gefunden. Die wässrige Lösung des Zuckers ist rechtsdrehend und zeigt Birotation. Es wurde unter Anwendung gekochter Lösungen beobachtet:

$$\alpha_D = 80.11 \text{ bei } 20^{\circ} \quad c = 7.052 \quad l = 220 \text{ mm} \\ \text{und Vol.-Gew.} = 1.0296, \text{ mithin} \\ [\alpha]_D = 52^{\circ}54''$$

während sich nach der Tollens'schen Formel $[\alpha]_D$ für eine 7 proc. Traubenzuckerlösung zu $52^{\circ}40''$ berechnet.

Der betreffende Zucker ist mithin *d*-Glucose. Daneben haben wir keinen anderen Zucker in dem aus Iridin erhaltenen Syrup aufgefunden.



Das Irigenin lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol unschwer reinigen. Wasser scheidet es aus einer alkoholischen Lösung in deutlichen Rhomboëdern ab. Die Krystalle schmelzen bei 186° . Alkohol, Benzol und Chloroform lösen die Substanz leicht beim Erwärmen, Essigäther und Chloroform schon bei Zimmertemperatur. Sie ist dagegen schwer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether und Ligroïn. Sie hat die Eigenschaften eines Phenols. Selbst stark verdünnte alkoholische Irigeninlösungen werden durch Eisenchlorid tief violet gefärbt. Alkalilauge löst Irigenin auf, verändert es aber schnell, was sich durch Aufdunkeln der gelben Lösung zu erkennen giebt. Nach kurzer Zeit fallen Säuren aus den alkalischen Lösungen nicht mehr die unveränderte Verbindung, sondern einen amorphen Niederschlag.

Analysen des krystallisirten Irigenins: Ber. für $C_{18}H_{16}O_8$.

Proc.:	C 60.00,	H 4.44.
Gef.	» 59.79, 59.78, 59.48, 59.77,	» 4.50, 4.48, 4.54, 4.46,
»	» 60.27.	» 4.13.

Die bei dem Arbeiten mit alkoholischen Lösungen nach Beckmann beobachteten Siedepunktserhöhungen stehen mit dieser Formel im Einklang¹⁾.

Das Irigenin enthält zwei durch Acyle leicht vertretbare Wasserstoffatome, welche das Vorhandensein von zwei Hydroxylen anzeigen.

Dibenzoylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COC_6H_5)_2$,

wird. nach der Baumann-Schotten'schen Methode durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf frisch bereitete Lösungen von Irigenin in verdünnter Alkalilauge bereitet. Man muss bei niedriger Temperatur und möglichst rasch operiren, damit die Reaction eintritt, bevor das Irigenin durch die Alkalilauge in anderem Sinne umgewandelt wird. Gleichwohl lässt sich die Bildung von Nebenproducten nicht ganz vermeiden. Man trennt sie ab, indem man das Reactionsproduct wiederholt aus einer Benzollösung fractionirt mit Ligroin fällt. Die schliesslich aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet ein weisses, krystallinisches, bei 123 — 126° schmelzendes Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{32}H_{24}O_{10}$.

Proc.:	C 67.61, H 4.22.
Gef.	» 67.08, » 4.40.

Diacetylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COCH_3)_2$,

bildet sich leicht, wenn man 5 Theile Irigenin mit 5 Theilen geschmolzenen Natriumacetats und 10 Theilen Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre drei Stunden auf 150° erhitzt. Es scheidet sich in Krystallen ab, wenn man das dickflüssige Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisiert. Die mit viel Aether verdünnte Auflösung des Körpers in Chloroform hinterlässt beim Verdunsten ein weisses, bei 122° schmelzendes Krystallpulver, welches leicht von heissem Alkohol aufgenommen wird, sich in Aether nur wenig löst und in Wasser und Benzol unlöslich ist. Es zerfliesst dagegen sofort, wenn man einige Tropfen Chloroform hinzufügt.

¹⁾ Die Beckmann'sche Methode der Molekulargewichtsbestimmung gibt, auf Verbindungen von so complexer Zusammensetzung wie das Irigenin angewendet, bei dem Experimentiren mit concentrirten Lösungen meist zu hohe Werthe. Wir haben unter diesen Bedingungen das Molekulargewicht des Irigenins um $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ zu hoch gefunden. Man kann, um die Dissociation der Moleküllaggregate zu fördern, die Lösungen verdünnen, erhält in diesen Fällen aber entsprechend geringere Siedepunktsunterschiede. Diese schwanken bei Benutzung des gewöhnlichen Laboratoriumapparates zu sehr, um zuverlässige Rückschlüsse auf die Molekulargrösse zu gestatten.

Ligroin fällt aus der Chloroformlösung schöne, weisse Blättchen, welche bei 82° schmelzen und eine Doppelverbindung des Diacetylirigenins mit Chloroform sind. Der grössere Theil des Chloroforms verflüchtigt sich daraus, wenn die Krystalle einige Zeit an der Luft liegen bleiben, jedoch ohne dass sich alsbald der Schmelzpunkt ändert.

Die Analyse der aus viel Aether umkristallisierten, genau bei 122° schmelzenden Verbindung hat zu folgenden Zahlen geführt:

Ber. für $C_{22}H_{20}O_{10}$.

Proc.: C 59.46, H 4.50.

Gef. » » 59.33, » 4.71.

Behufs besonderer Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen haben wir das Acetylderivat mit verdünnter Alkalilauge verseift, die abgespaltene Essigsäure nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Dampfstrome überdestillirt und titriert.

Dazu bemerken wir im Voraus, dass Irigenin durch concentrirte Alkalilauge unter Bildung von Ameisensäure zerlegt wird. Wir haben daher nicht unterlassen, zu ermitteln, wieviel Ameisensäure aus einer dem zur Acetylbestimmung angewandten Diacetylirigenin äquivalenten Menge von Irigenin unter genau gleichen Versuchsbedingungen bereits durch verdünnte Alkalilauge abgespalten wird, und den erhaltenen Werth bei der Essigsäuretitratur in Anrechnung gebracht. Für den Zweck, um welchen es sich im vorliegenden Falle handelt, wird dadurch die Acetylbestimmung ausreichend verlässlich gemacht; nur darf man unter so erschwerenden Umständen, wie sich von selbst versteht, nicht auf eine völlige Uebereinstimmung des theoretischen Werthes mit dem Versuchsergebnisse rechnen.

Acetylbestimmung: Ber. für $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_8$.

Procente: C_2H_3O 19.37.

Gef. » » 21.41.

Die bei 122° schmelzende Verbindung ist mithin Diacetylirigenin.

Monacetylirigenin, $C_{18}H_{15}O_8(COCH_3)$.

Diacetylirigenin verliert leicht ein Acetyl, wenn man es in alkoholischer Lösung einige Minuten mit Sodalösung erhitzt. Das dadurch erhaltene Monacetylderivat giebt nicht mehr eine kry-stallisirte Doppelverbindung mit Chloroform, aber es löst sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf und unterscheidet sich dadurch von unverändertem Irigenin. Aus Chloroform scheidet sich das Monacetylirigenin in feinen, weissen, bei 169° schmelzenden Nadeln aus.

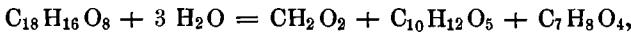
Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}O_9$.

Procente: C 59.70, H 4.48.

Gef. » » 59.75, » 4.74.

Spaltung des Irigenins.

Bei dem Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge spaltet sich das Irigenin nach der Gleichung:



in Ameisensäure CH_2O_2 , eine aromatische Oxysäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$, welche wir Iridinsäure nennen, und ein Phenol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$, welches wir als Iretol bezeichnen.

Eine alkalische Irigeninlösung wird bei Anwesenheit von Sauerstoff andersartig zersetzt; die Spaltung muss daher unter Ausschluss der Luft geschehen. Man operirt zweckmässig wie folgt:

Eine Druckflasche von 500 ccm Inhalt wird mit 15 g Irigenin und 30 g Wasser beschickt. Man verdrängt die Luft durch Wasserstoff, fügt 90 g Kalilauge von 1.33 Vol.-Gew., entsprechend ca. 30 g KOH, hinzu, verschliesst die Flasche so schnell wie möglich und erhitzt sie 5—6 Stunden im Wasserbade. Nach dem Oeffnen der erkalteten Flasche säuert man sofort mit 30 g Schwefelsäure, welche man mit dem doppelten Gewichte Wassers verdünnt hat, an. Bei gut geführten Operationen scheidet sich kein Niederschlag aus der hellgelb gefärbten sauren Lösung ab. Die gebildete Ameisensäure lässt sich daraus im Wasserdampfstrom quantitativ abdestilliren; etwa 3 Stunden sind erforderlich, bis das Destillat Lakmus nicht mehr röthet. Wenn es sich nicht um die quantitative Bestimmung der Ameisensäure handelt, wird die saure Lösung alsbald 10 bis 12 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand der Aetherauszüge wird durch Destillation im Dampfstrom von der Ameisensäure befreit.

Man verdrängt die Luft in der Retorte durch Wasserstoff und fügt eine siedende, gesättigte Lösung von Baryumhydrat hinzu, bis der Retorteninhalt alkalisch reagirt.

Der Wasserstoffstrom wird sodann gegen einen Strom von Kohlensäure vertauscht, welche das überschüssige Baryumhydrat fällt. Das Filtrat vom Baryumcarbonatniederschlage wird mit Aether erschöpft. Dabei scheidet sich der grösste Theil des gebildeten iridinsauren Baryums in Krystallen aus, während der Aether das Iretol aufnimmt. Dieses bleibt bei dem Abdestilliren des Aethers als Syrup zurück, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Iridinsäure wird durch Zersetzen des iridinsauren Baryums mit Schwefelsäure und Eindampfen der vom Baryumsulfat abfiltrirten Lösung gewonnen.

Die im Verlauf der Reaction gebildete Ameisensäure haben wir alkalimetrisch bestimmt. Dabei darf man jedoch nicht ausser Acht lassen, dass bei längerer Einwirkung heißer Alkalilauge auf Iridinsäure und Iretol kleine Mengen anderer flüchtiger organischer Säuren als Nebenproducte entstehen. Wir haben durch vergleichende, mit

reiner Iridinsäure und reinem Iretol ausgeführte Versuche ermittelt, inwieweit dadurch das Ergebniss der alkalimetrischen Bestimmung der Ameisensäure im vorliegenden Falle beeinflusst werden kann und die im Folgenden mitgetheilten Resultate dementsprechend corrigirt.

Nach der im Vorstehenden mitgetheilten Gleichung sollten 100 Theile Irigenin liefern:

13.06 pCt. Ameisensäure, 58.9 pCt. Iridinsäure und 48.3 pCt. Iretol.

Wir haben aus 100 Theilen Irigenin im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen tatsächlich erhalten:

10.23 pCt. Ameisensäure, 40—45 pCt. Iridinsäure und 33—35 pCt. Iretol.

Angesichts der leichten Zersetzlichkeit dieser Reactionsproducte und der Thatsache, dass secundäre Umsetzungen sich auch bei vorsichtigstem Operiren nicht völlig vermeiden lassen, darf man aus den vorstehenden Zahlen mit Sicherheit schliessen, dass die durch die obige Gleichung erläuterte Zersetzung des Iridins der Wirklichkeit entspricht.

1. Ameisensäure, CH_2O_2 .

Die aus dem Irigenin abgespaltene Ameisensäure ist als solche an ihrer reducirenden Einwirkung auf Quecksilber- und Silbersalze erkannt worden. Wir haben sie ferner in Ameisensäureäthylester übergeführt, sowie auch ihr Natriumsalz dargestellt und analysirt.

Ber. für CHNaO_2 .

Procente: Na 33.83.

Gef. » » 33.94.

2. Iridinsäure (Dimethanoxy-4 . 5-benzenol-3-äthylsäure 1), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Die Iridinsäure ist durch Umkristallisiren aus siedendem Benzol leicht zu reinigen. Sie bildet farblose, bei 118° schmelzende Prismen, löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, wird von kaltem Benzol weniger leicht aufgenommen und ist unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$.

Procente: C 56.60, H 5.66.

Gef. » » 56.45, 56.56, » 5.87, 5.85.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie sich in Kohlensäure und ein Phenol, welches wir Iridol nennen.

Die Iridinsäure ist eine starke Säure; sie verdrängt die Kohlensäure aus den Carbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle und sättigt die Alkalihydrate Molekül für Molekül.

Eine Titrirung mit Natronlauge hat das folgende Ergebniss geliefert:

Zur Bildung von $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{CO}_2\text{Na}$ sind erforderlich:

Ber. Procente: Na 9.83.

Gef. » » 9.80.

Die Alkalosalze und das Calciumsalz der Iridinsäure sind leicht zerflüsslich. Das Baryumsalz dagegen krystallisiert gut. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Das Krystallwasser verflüchtigt sich daraus bei 105° .

Analyse: Ber. für $5\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 13.87.

Gef. » » 13.90.

Baryumbestimmung im getrockneten Salze: Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$.

Procente: Ba 24.51.

Gef. » » 24.58.

Die Ester der Iridinsäure bilden sich leicht beim Durchleiten von Salzsäuregas durch Lösungen der Iridinsäure in den verschiedenen Alkoholen.

Iridinsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, ist ein zähes, über 360° siedendes Öl.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$.

Procente: C 58.41, H 6.19.

Gef. » » 58.16, » 6.30.

Iridinsäureäthylester, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, bildet ein gelbes Öl, welches sich unter Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt destillieren lässt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$.

Procente: C 60.00, H 6.67.

Gef. » » 59.74, » 6.52.

Ausser dem Hydroxyl der Carboxylgruppe enthält die Iridinsäure noch ein zweites Hydroxyl, dessen Wasserstoff durch Acyle und Alkyle zu ersetzen ist.

Benzoyliridinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OCOC}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})$ wird durch Schütteln einer alkalischen Iridinsäurelösung mit Benzoylchlorid erhalten. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Substanz wird aus Alkohol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 131° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

Procente: C 64.56, H 5.07.

Gef. » » 64.58, » 5.24.

Acetyliridinsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)(\text{CO}_2\text{H})$ entsteht bei dem Erhitzen von Iridinsäure mit Acetylchlorid. Man verjagt das überschüssige Acetylchlorid auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Benzol und fällt mit Ligroin.

Die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht und in Ligroin unlösliche Verbindung schmilzt bei 125° , Alkalien spalten daraus mit grösster Leichtigkeit Essigsäure ab. Wir haben, um die Zusammensetzung der Acetyliridinsäure zu controliren, diese Verseifung ausgeführt und die aus der alkalischen Lösung mittels

Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Essigsäure durch Ueberdestilliren und Titiren bestimmt:

100 Theile $C_{12}H_{14}O_6$ sollten geben 23.62 Theile $C_2H_4O_2$.
 100 » » haben gegeben 24.21 » »

Methyliridinsäure, (Trimethoxy-3 . 4 . 5 . benzenäthylsäure 1) $C_9H_{10}O_2(OCH_3)CO_2H$ krystallisiert in weissen, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen, in Ligroin unlöslichen Blättchen, welche bei 120° schmelzen. Behufs Darstellung derselben wird Iridinsäure in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Natrium-methylat und Jodmethyl digerirt. Unter diesen Umständen bildet sich der Methylester der Methyliridinsäure, welcher sich bei dem Verdampfen des Methylalkohols als Oel abscheidet und durch Verseifen mit Alkalilauge in Methyliridinsäure übergeführt wird.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}O_5$.

Procente: C 58.41, H 6.15.

Gef. » » 58.22, » 6.15.

Methyliridinsaures Silber, $C_9H_{10}O_2(OCH_3)CO_2Ag$ wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes als gelatinöse Masse gefällt und durch Umkristallisiren aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln gewonnen.

Silberbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{13}AgO_5$.

Procente: Ag 32.43.

Gef. » » 32.30.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Iridinsäure.

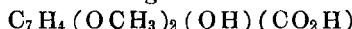
Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure spaltet Iridinsäure Jodmethyl ab, woraus hervorgeht, dass dieselbe Methoxyl enthält. Wir haben auf Iridinsäure die Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung angewendet und dabei das folgende Resultat erhalten:

Ber. für $2(OCH_3)$ in $C_{10}H_{12}O_5$.

Procente: OCH_3 29.25.

Gef. » » 33.13.

Die Iridinsäure enthält mithin 2 Methoxylgruppen, und ihre Formel kann auf Grund der bislang beschriebenen Versuche in:



aufgelöst werden.

Iridol.

(Methyl.1.dimethoxy.4.5.benzenol.3.),



Dem durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Iridinsäure erhaltenen Phenol muss die vorstehende Formel nach der soeben für die Iridinsäure entwickelten, auseinander gezogenen Formel zukommen. Man erhält das Iridol durch trockne Destillation der Iridinsäure. Bei 239° geht ein farbloses Oel über, welches in der Vorlage zu grossen, weissen, bei 57° schmelzenden Krystallen erstarrt. Das Iridol ist in

kaltem Wasser nahezu unlöslich, wird aber von Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, Chloroform und Alkalilauge leicht aufgenommen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violet.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}O_3$.

Procente: C 64.22, H 7.14.

Gef. » » 63.81, 63.88, » 6.98, 7.05.

Das Iridol ist ein wahres Phenol und wird durch Chloroform und Alkalilauge beim Erhitzen in zwei isomere Aldehyde umgewandelt. Der eine, welcher der Orthoreihe angehört, wird wie Salicylaldehyd von Alkalilauge tief gelb gefärbt, der zweite, welcher ein Abkömmling des Paroxybenzaldehyds ist, giebt diese Reaction nicht. Er krystallisiert in weissen Nadeln, welche bei 88° schmelzen.

Benzoyliridol, $C_7H_5(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)$, wird durch Schütteln alkalischer Lösungen des Iridols mit Benzoylchlorid erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Essigäther, und krystallisiert in weissen, bei 68° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.31, » 5.94.

Methyliridol, $C_7H_5(OCH_3)_3$ wird durch Einwirkung von Jod-methyl auf eine methylalkoholische Lösung von Iridolnatrium gewonnen. Es ist ein farbloses bei $236-237^{\circ}$ siedendes Oel.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$.

Procente: C 65.95, H 7.69.

Gef. » » 65.62, » 7.71.

Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung wird das Methyliridol in:

Trimethylgallussäure, $C_6H_2(CO_2H)(OCH_3)_3$, 3. 4. 5. umgewandelt, welche bei 168° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$.

Procente: C 56.60, H 5.66.

Gef. » » 56.49, » 5.78.

Um die erhaltene Trimethylgallussäure scharf zu identificiren, haben wir sie einerseits durch Digeriren mit Jodwasserstoffsäure in Gallussäure umgewandelt und andererseits aus der Gallussäure durch Methyliren wieder aufgebaut. Schliesslich haben wir constatirt, dass das trimethylgallussaure Silber bei der trocknen Destillation den bei 47° schmelzenden und bei 235° siedenden Trimethyläther des Pyrogallols liefert und dass dieser in Pyrogallol übergeht, wenn man ihn mit verdünnter Salzsäure bei $150-160^{\circ}$ in zugeschmolzenen Röhren digerirt.

Die Trimethylgallussäure und der Trimethyläther des Pyrogallols sind seit längerer Zeit bekannte Verbindungen. W. Will¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 21, 607 und 2023.

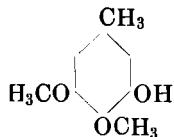
hat sie durch Permethyliren der Gallussäure und des Pyrogallols dargestellt und G. Körner¹⁾ hat nachgewiesen, dass die von ihm aus dem Glucoside der Fliedern gewonnene Syringasäure (Dimethylgallussäure) beim Methyliren in Trimethylgallussäure vom Schmelzpunkt 168° übergeht. Wir haben die Eigenschaften der betreffenden Verbindungen genau ebenso gefunden, wie W. Will sie angegeben hat.

Constitution des Iridols.

Die Trimethylgallussäure entsteht aus dem Methyliridol durch Oxydation einer am Benzolkern haftenden Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe. Das Methyliridol entspricht daher der Formel:

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_3$; es ist der Trimethyläther des Homopyrogallols:

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$. Das Iridol enthält ein Hydroxyl an Stelle von einer der drei Methoxylgruppen des Methyliridols. Wir haben bereits erwähnt, dass das Iridol durch Chloroform und Alkalilauge in zwei isomere Aldehyde umgewandelt wird. Es muss daher zwei Wasserstoffatome im Benzolkern enthalten, von denen das eine in der Ortho-, das andere in der Parabeziehung zu dem vorhandenen Phenolhydroxyl steht. Nur die Formel:



steht mit den soeben erwähnten Thatsachen im Einklang.

Es giebt noch andere Gründe, welche für diese Formel sprechen.

A. W. v. Hofmann hat aus den zwischen 250 — 290° siedenden sauren Bestandtheilen des Holzheers zwei Phenole isolirt, von denen das bei 265° siedende²⁾ auch ein Dimethyläther des Homopyrogallols ist, während das bei 285° siedende Phenol³⁾ in gleicher Beziehung zu einem Propylpyrogallol steht.

Wenn man in den Methoxylgruppen dieser beiden Phenole das Methyl gegen Wasserstoff austauscht, so gelangt man zu dreiatomigen Phenolen, welche die charakteristischen Reactionen des Pyrogallols zeigen. Aus diesem Grunde hat A. W. v. Hofmann die beiden Verbindungen als Abkömmlinge des Pyrogallols angesprochen.

Salpetersäure wandelt den Dimethyläther des Propylpyrogallols in das bei 249° schmelzende⁴⁾ dimethoxylirte Chinon $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_2$ um. In der zuerst genannten Verbindung müssen mithin die Propyl- und die Hydroxylgruppe in der Parabeziehung zu einander stehen.

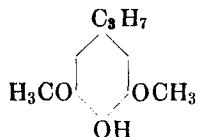
¹⁾ Gazzetta chimica 18, 216.

²⁾ Diese Berichte 12, 1371.

³⁾ Diese Berichte 8, 67 und 11, 327.

⁴⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 11, 332.

W. Will¹⁾ hat dargethan, dass der Trimethyläther des Hofmannschen Propylpyrogallos durch Chamäleonlösung in die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure übergeht. Dem obigen Dimethyläther des Propylpyrogallos muss demnach die Formel:



zukommen.

Es ist *a priori* wahrscheinlich, dass das im Holztheer sich gleichzeitig vorfindende niedere Homologe des soeben erwähnten Phenols, nämlich der Dimethyläther des Homopyrogallos eine analoge Constitution hat. Wir haben in der That constatirt, dass der neutrale Methylether des bei 265° siedenden, von A. W. v. Hofmann bereiteten Phenols, von welchem eine grössere Probe zu unserer Verfügung gestanden hat, dieselben Eigenschaften und dieselbe Constitution wie der aus dem Iridol dargestellte Trimethyläther des Homopyrogallos besitzt. Beide Verbindungen gehen bei der Aboxydation der am Kern haftenden Methylgruppe in die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure über.

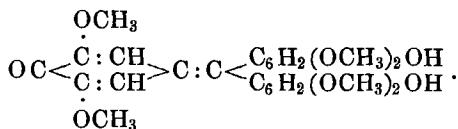
Der aus dem Holztheer stammende Dimethyläther des Homopyrogallos und das Iridol sind isomere Methylderivate ein und desselben Homopyrogallos. Die Eigenschaften der beiden Isomeren weichen weit von einander ab, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Dimethyläther des Homopyro- gallos aus Holztheer	Iridol
schmilzt	36°	57°
siedet	265°	239°
das Benzoylderivat schmilzt	118°	68°

Durch einen sehr bemerkenswerthen Process, welcher analog der Bildung von Rosanilin bei der Oxydation eines Gemenges von Toluidin und Anilin erfolgt, nämlich unter der oxydirenden Einwirkung der Luft und schmelzenden Natriumhydrats lässt sich, wie A. W. v. Hofmann²⁾ gezeigt hat, ein Gemisch aus dem bei 265° siedenden Dimethyläther des Homopyrogallos und den Dimethyläthern des Pyrogallos in Eupittonsäure C₂₅H₂₆O₉ überführen, deren Constitution nach den in den letzten Jahren beim Studium der Triphenylmethanfarbstoffe gemachten Erfahrungen im Sinne des folgenden Schemas zu formuliren ist:

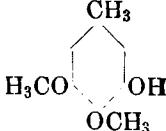
¹⁾ Diese Berichte 21, 2025.

²⁾ Diese Berichte 12, 1377.



Zu einer solchen Condensation kann sich aber nur ein nach der

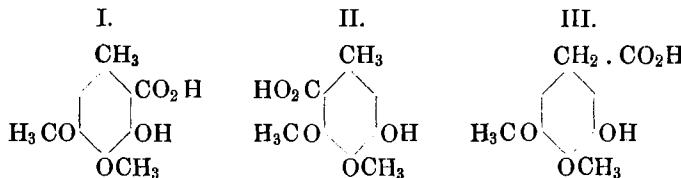


isomeren Eupittonsäure giebt, muss mithin die Formel: 

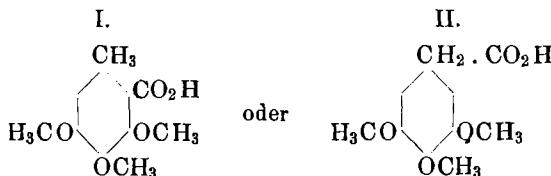
zukommen. Dieselbe bringt, wie man sofort erkennt, dieselbe Constitution des Iridols zum Ausdruck, welche sich auch aus unseren Versuchen ergiebt.

Constitution der Iridinsäure und der Methyliridinsäure.

Die Iridinsäure ist carboxyliertes Iridol, ihre Zusammensetzung muss einer der drei folgenden Formeln entsprechen:



während die Constitution der Methyliridinsäure durch eine der beiden nachstehenden Formeln:



wiederzugeben ist.

Die hierunter beschriebenen Versuche geben über die Constitution der Iridinsäure und Methyliridinsäure den erforderlichen weiteren Aufschluss.

a) Dibrommethyliridinsäure,
 (Trimethoxy . 3 . 4 . 5 . dibrom . 2 . 6 . benzenäthylsäure . 1),

$$\text{C}_6\text{Br}_2(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}).$$

Wenn man die Auflösung von Methyliridinsäure in verdünnter Essigsäure in überschüssiges Bromwasser giesst, so scheidet sich sofort eine in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure in derben Krystallen aus. Sie schmilzt bei 152° und ist aus der Methyliridinsäure durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Bromatome entstanden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$.

Procente: Br 41.66.

Gef. » » 41.36.

Die Bildung schon dieser Säure weist darauf hin, dass von den beiden für die Methyliridinsäure in Betracht gezogenen Formeln die zweite zutrifft.

b) Dibromtrimethylgallussäure,
 (Trimethoxy . 3 . 4 . 5 . dibrom . 2 . 6 . benzenmethylysäure . 1).

Die Dibrommethyliridinsäure ist eine sehr beständige Verbindung, welche sich aus heißer verdünnter Salpetersäure umkristallisiren lässt, ohne Veränderung zu erleiden. Wenn man sie mit Salpetersäure von 1.2 Vol.-Gew. erhitzt, so findet Einwirkung statt, welche sich durch die Entwicklung rother Dämpfe zu erkennen giebt und bald zu einer weitgehenden Zertrümmerung des Moleküls der angewandten Dibrommethyliridinsäure führt. Wird dagegen die Reaction durch Zusatz von Wasser rechtzeitig unterbrochen — was man daran erkennen kann, dass Wasser aus der gelben Lösung noch Krystalle und nicht ein Oel fällt — und die ausgeschiedene feste Verbindung durch Erhitzen in der stark verdünnten Salpetersäure gelöst, so kry stallisiert beim Erkalten Dibromtrimethylgallussäure in langen glänzenden Nadeln aus, welche im reinen Zustande bei 143° schmelzen. Zum Vergleich haben wir Dibromtrimethylgallussäure dargestellt, indem wir in überschüssiges Bromwasser eine Lösung von Trimethylgallussäure in Essigsäure gossen, und die auf verschiedenem Wege gewonnenen Säuren identisch gefunden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_5$,

Procente: Br 43.24.

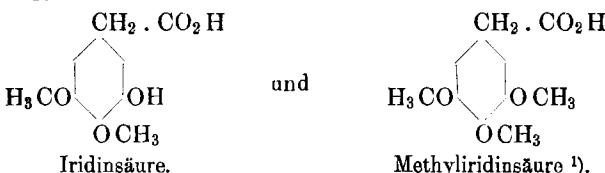
Gef. » » 43.54.

Dieser Versuch zeigt, dass die Methyliridinsäure noch zwei direct am Benzolkern haftende Wasserstoffatome enthält. Es ist uns nicht gelungen, die Dibrommethyliridinsäure durch Erhitzen mit Chamäleonlösung in Dibromtrimethylgallussäure überzuführen. Das Kaliumpermanganat wurde zwar bei stundenlangem Erhitzen reducirt und ein kleiner Theil der Dibrommethyliridinsäure zerstört, der bei weitem grösste Theil dieser Säure blieb aber völlig unangegriffen.

c) Trimethylgallussäure aus Methyliridinsäure.

Ohne Schwierigkeit lässt sich dahingegen die Methyliridinsäure durch Kaliumpermanganatlösung zu der bei 168° schmelzenden Trimethylgallussäure oxydiren. Bei vorsichtig geleiteten Oxydationen tritt bei dieser Umwandlung ein äusserst leicht zersetzliches und darum schwer zu isolirendes Zwischenproduct auf, welches als die von der Methyliridinsäure sich ableitende α -Ketonsäure, $C_6H_2(OCH_3)_3CO \cdot CO_2H$, anzusprechen ist, und das wir nicht weiter verfolgt haben.

Durch die sub a), b) und c) im Vorstehenden erläuterten Versuche ist nachgewiesen, dass die Iridinsäure und die Methyliridinsäure Abkömmlinge der Phenyllessigsäure sind und dass die Constitution dieser beiden Verbindungen durch die folgenden Formeln auszudrücken ist:



3. Iretol

(Methanoxy . 2 . benzentriol . 1 . 3 . 5),
 $C_7H_8O_4$.

Das Iretol ist das dritte Spaltungsproduct des Irigenins. Wir haben ausführlich beschrieben, wie die drei Spaltungsproducte von einander zu trennen sind. Wenn es sich in erster Linie darum handelt, das Iretol zu gewinnen, kann man auch wie folgt verfahren:

Die vor Berührung mit der Luft sorgfältig zu schützende alkalische Lösung der drei Spaltungsproducte wird mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) übersättigt und sofort mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Man filtrirt von dem sich ausscheidenden Kaliumsulfat ab und schüttelt das Filtrat 10—12 Male mit Aether, welcher nur Iretol aufnimmt. Aus den Aetherauszügen darf man den Aether nicht vollständig abdestilliren, da, wenn dies geschieht, das robe Iretol schnell

¹⁾ Die Iridinsäure und die Methyliridinsäure gehören zu den Kohlensäure leicht abspaltenden Derivaten der Phenyllessigsäure. Wir sind Hrn. Marckwald, welcher uns auf die unter ähnlichen Bedingungen in gleichem Sinne eintretende Zersetzung anderer substituirter Phenyllessigsäuren aufmerksam gemacht hat, zu Dank verpflichtet. Radziszewski (diese Berichte 2, 210) und später Gabriel und Meyer (diese Berichte 24, 823) haben z. B. schon vor einer Reihe von Jahren beobachtet, dass die asymmetrische Dinitro- α -toluylsäure bereits beim Kochen von Lösungen ihrer Alkalialze in asymmetrisches Dinitrotoluol und Kohlensäure zerfällt.

zu Verbindungen condensirt wird, welche sich in Wasser und Aether nicht mehr lösen. Aus diesem Grunde lässt man aus der ätherischen Lösung die letzten Aetherantheile an der Luft verdunsten. Das Iretol bleibt dabei als krystallinische, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther leicht lösliche Masse zurück. Durch fractionirtes Fällen mit Chloroform wird es aus der Lösung in Essigäther in weissen, bei 186° schmelzenden Nadeln gewonnen und lässt sich im reinen Zustande auch aus Wasser umkristallisiren.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_4$.

Procente:	C 53.85.	H 5.13.
Gef.	» 53.88, 53.77, 53.95,	» 5.32, 5.24. 5.41.
»	» 53.93, 53.90,	» 5.22, 5.16.

Das Molekulargewicht wurde, wie folgt, gefunden:

1) aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Eisessiglösung	und 2) aus der Siedepunkterhöhung einer alkoholischen Lösung	Berechnet für $C_7H_8O_4$
181.2.	159.	156.

Das Iretol enthält eine Methoxylgruppe, wie das nachstehende Ergebniss der nach Zeisel vorgenommenen Methoxylbestimmung aussieht:

Ber. für $C_6H_5O_3(OCH_3)$.

Procente:	(OCH_3) 19.87.
Gef.	» 17.26, 19.22.

Tribenzoyliretol, $C_7H_5O_4(CO \cdot C_6H_5)_3$.

Um diese Verbindung zu gewinnen, versetzt man die Auflösung von 1 Mol. Iretol und 3 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol mit einem gelinden Ueberschuss von Benzoylchlorid und lässt die Bestandtheile der Lösung während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. Man verjagt sodann den Alkohol im Wasserdampfstrom und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, um alle Verbindungen von noch saurem Charakter zu entfernen. Sie hinterlässt beim Verdunsten des Aethers ein Öl, welches nach mehrwöchentlichem Stehen zu einem durchsichtigen, in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser und Ligroin unlöslichen Harz erstarrt. Es ist dies das tribenzoylierte Iretol, welches wir bislang nicht zur Krystallisation haben bringen können.

Analyse: Ber. für $C_{28}H_{20}O_7$.

Procente:	C 71.79, H 4.27.
Gef.	» 71.03, » 4.68.

Die beschriebenen Versuche lassen darauf schliessen, dass das Iretol ein Methoxyl und drei Hydroxyle enthält und dass seine Bruttotformel, wie folgt, aufgelöst werden kann:



Nach dieser Formel erscheint das Iretol als der Monomethyläther eines Tetroxybenzols (Benzentetrols). Die Richtigkeit dieser Folgerung ergiebt sich aus den nachstehenden Versuchen.

Umwandlung des Iretols in Phloroglucin.

Wenn man Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur auf eine wässrige Lösung des Iretols (1 : 10) einwirken lässt, so bräunt die Flüssigkeit sich zuerst, wird alsdann violet und schliesslich hellgelb. Man zerstört das überschüssige Natriumamalgam durch Erhitzen auf dem Wasserbade, übersättigt gelinde mit Schwefelsäure und destilliert. Das Destillat besteht aus einer sehr verdünnten Lösung von Methylalkohol und enthält Spuren von Aceton, was sich durch die bekannte Jodoformreaction nachweisen lässt.

Die in der Retorte zurückbleibende, schwach saure Flüssigkeit wird mit Aether erschöpft, welcher beim Verdunsten reines bei 208° schmelzendes Phloroglucin zurücklässt. Dasselbe ist durch die nachstehenden Versuche identificirt worden:

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: H_2O 22.22.

Gef. » « 22.38, 22.92.

Analyse des krystallwasserfreien Phloroglucins: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$.

Procente: C 56.98. H 4.76.

Gef. » » 56.94, 56.71, » 4.64, 4.70.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann (Siedepunktserhöhung einer alkoholischen Lösung):

Berechnet 126. Gefunden 121.

Das Triacetyl derivat, welches wir aus dem aus Iretol erhaltenen Phloroglucin dargestellt haben, schmilzt bei 106°, während Hlasiwetz¹⁾ und Herzog²⁾ als Schmelzpunkt des Triacetylphloroglucins 104—106° angeben. Schliesslich haben wir auch noch das

Tribenzoylephloroglucin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_3$,

bereitet, welches aus Alkohol in feinen, weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_6$.

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.40, » 4.10.

¹⁾ Liebig's Annalen 119, 201.

²⁾ Wiener Monatshefte für Chemie 6, 888.

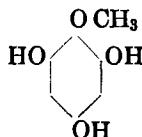
Constitution des Iretols.

Phloroglucin bildet sich aus Iretol nach der Gleichung:



Die bei diesem Process erhaltenen Ausbeuten an Phloroglucin betragen im Durchschnitt 60.65 pCt. vom angewandten Iretol, während die Theorie 87.6 pCt. verlangt.

Durch die Umwandlung des Iretols in Phloroglucin wird die Constitution des ersten vollständig aufgeklärt; Iretol ist ein methoxylirtes Phloroglucin, welchem nur die folgende Formel:



zukommen kann.

Eigenschaften und Zersetzung des Iretols.

Das bei 186° schmelzende reine Iretol löst sich leicht in Wasser. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine violette Färbung hervor, welche schnell in Braunroth übergeht. Wenn man der wässerigen Lösung Anilinnitrat, etwas Natriumnitrit und einige Tropfen einer stärkeren Säure hinzufügt, so scheidet sich sofort ein rother Niederschlag (Benzenzoreto) ab. Iretol fällt aus einer alkoholischen, mit dem sechsfachen Volum concentrirter Salzsäure versetzten Benzaldehydlösung nach wenigen Minuten ein weisses, krystallinisches Condensationsproduct. Wenn man Vanillin an Stelle von Benzaldehyd anwendet, färbt sich die Flüssigkeit rothviolet, bevor ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Die drei zuletzt erwähnten Reactionen sind sehr empfindlich, aber das Iretol giebt sie nicht allein, Resorcin und Phloroglucin verhalten sich *ceteris paribus* genau ebenso. Es ist bekannt, dass man sich des Phloroglucins als Reagens auf Holzpapier bedient, welches durch salzaure Phloroglucinlösungen violet gefärbt wird. Auch diese Reaction giebt das Iretol, nur hat der auf dem Papier erzeugte Fleck einen etwas blaueren Farbenton, als bei Anwendung von Phloroglucin. Salzaure Resorcinlösungen färben übrigens das Holzpapier ebenfalls; in diesem Falle ist die Färbung allerdings nicht so intensiv wie in den beiden zuerst erwähnten Fällen.

Wir haben bereits angeführt, dass das Iretol äusserst leicht zersetzblich ist und sich alsbald zu in Wasser und Aether unlöslichen Verbindungen condensirt, wenn man es in nicht völlig reinem Zustande mit Wasser erhitzt. Die stärkeren Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure, Salpetersäure oder Chlorkalklösung führen es schnell in Oxalsäure über. Alkalische Agentien spalten

daraus in wässriger Lösung langsam Essigsäure und Aceton ab. Beträchtlichere Mengen von Essigsäure werden gebildet, wenn man Iretol in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriummethylat oder Natriumäthylat erhitzt.

Man kann zu krystallisirenden Bromsubstitutionsproducten des Iretols gelangen, wenn man darauf bei niederer Temperatur und in ätherischer Lösung Brom einwirken lässt. Bei Anwesenheit von Wasser bildet sich auf Zusatz von Brom sofort das bei 108—109° schmelzende Hexabromaceton¹⁾ (Hexabrompropanon) $\text{Br}_3\text{C}.\text{CO.CBr}_3$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{Br}_6\text{O}$.

Procente: C 6.77, Br 90.04.

Gef. » » 6.87, » 90.93.

Wenn man an Stelle von freiem Brom eine Auflösung von Brom in Alkalilauge auf Iretol einwirken lässt, erhält man Bromoform vom Siedepunkt 150—151°.

Brombestimmung: Ber. für CHBr_3 .

Procente: Br 94.86.

Gef. » » 94.87.

Das Bromoform ist ein Zersetzungsp product des zuerst entstandenen Hexabromacetons, welches durch Alkalien leicht in Kohlensäure und Bromoform zerlegt wird.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren heftig mit Iretol, krystallisirbare Producte dieser Reactionen haben wir indessen bislang nicht isoliren können.

Die salpetrige Säure wandelt die meisten Phenole in Farbstoffe um. Aus Iretol erzeugt sie eine Verbindung von bemerkenswerther Zusammensetzung.

Natriumsalz des Dinitrosoiretols, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaN}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Wenn man zu der wässrigen Auflösung von 1 Mol. Iretol 2 Mol. Natriumnitrit und Essigsäure in gelindem Ueberschuss fügt, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken kleine rothe Krystalle aus. Dieselben lösen sich in heissem Wasser, Alkalien und Säuren mit tiefrother Farbe auf.

Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{NaN}_2\text{O}_7$:

Analyse: Ber. Procente: C 33.07, H 2.76, Na 9.06, N 11.02.

Gef. » » 32.64, » 2.86, » 8.74, » 11.08.

Auf 106° erhitzt, verliert das Natriumsalz 2 Moleküle Wasser.

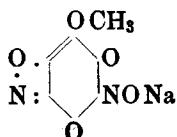
Wasserbestimmung: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{NaN}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: 14.17,

Gef. » 14.25.

¹⁾ Siehe Weidel und Gruber, diese Berichte 10, 1145.

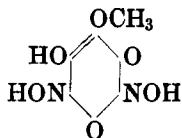
Dem wasserfreien Salze muss demnach die Formel:



zukommen.

Bei dem Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Salz plötzlich unter Verpuffen. Blausäuredämpfe, welche mit violetter Flamme verbrennen, entwickeln sich dabei in reichlicher Menge.

Das Dinitrosoiretol:



selbst haben wir bislang ebensowenig wie das dem getrockneten Salze entsprechende Anhydrid im krystallisierten Zustande erhalten.

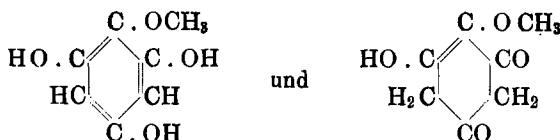
Tetroxybenzol 1.2.3.5.

(Benzentetrol 1.2.3.5).

Das Methyl in der Methoxylgruppe des Iretols lässt sich gegen Wasserstoff austauschen, wenn man das Iretol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 130—150° erhitzt. Ein starker Chlormethylstrom entweicht beim Oeffnen des Rohres, welches eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit enthält. Wir haben daraus die Salzsäure mit Hülfe von Blei- und Silbercarbonat abgeschieden und das Wasser im luftverdünnten Raume verdunstet. Man erhält auf diese Weise das Tetroxybenzol 1.2.3.5 als Syrup, welcher allmählich zu einer amorphen, glasartigen, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther löslichen, in Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslichen Masse erstarrt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung rothbraun. In Krystallen haben wir das Tetroxybenzol 1.2.3.5 bislang nicht erhalten können. Unerquickliche Condensationsproducte bilden sich ausschliesslich, wenn man zu der Entmethylirung des Iretols starke Salzsäure anwendet oder das Verdampfen des Wassers aus der wässrigen Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck bewirkt.

Tautomerie des Iretols.

Die Eigenschaften und Zersetzung des Iretols und auch die Schwierigkeit, das entsprechende Tetroxybenzol rein zu erhalten, erklären sich aus dem Umstände, dass Iretol die Eigenschaft der Tautomerie zeigt und je nach den Umständen im Sinne der einen oder anderen der beiden hierunter angeführten Formeln reagirt:



Man ersieht alsbald, dass eine nach der zweiten Formel zusammengesetzte Verbindung unter der hydrolysirenden Einwirkung der Alkalien Aceton und Essigsäure abspalten kann. Die Tautomerie des Iretols ergiebt sich aus den folgenden Beobachtungen:

Methyllderivate des Iretols.

Von dem Tetroxybenzol 1. 2. 3. 5 sind zwei Methyläther bereits bekannt, welche W. Will¹⁾ aus dem bei 249° schmelzenden dimeth-

oxylirten Chinon²⁾ von der Formel:
 dargestellt hat,

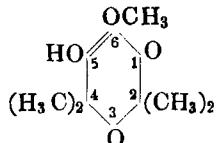
nämlich erstens der durch Reduction dieses Chinons erhaltene, bei 158° schmelzende und nach der Formel:
 zusam-

mengesetzte Dimethyläther und zweitens der durch Methylierung dieser Verbindung zu gewinnende Tetramethyläther,
 welcher

bei 47° schmilzt und bei 271° siedet.

Wir haben vergeblich versucht, zu dem zuletzt angeführten Aether vom Iretol aus zu gelangen.

Tetramethyliretol (Tetramethyl-2. 4-methanoxy-6-cyclohexen-5-ol-5-dion-1. 3.)



Um die Methylierung des Iretols zu bewirken, haben wir eine Druckflasche mit der methylalkoholischen Lösung von 5 g Iretol beschickt. Man verdrängt die Luft aus der Flasche durch Wasser-

¹⁾ Diese Berichte 21, 608.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte 11, 332 u. W. Will, ibid. 21, 608.

stoff, lässt eine Lösung von 3 g Natrium in Methylalkohol und 20 g Jodmethyl hinzufliessen, verschliesst die Flasche und schüttelt durch, um die angeführten Substanzen zur Einwirkung auf einander zu bringen. Dabei steigt die Temperatur der in der Flasche enthaltenen Flüssigkeit auf 60—65°, und die Reaction geht zu Ende, ohne dass man nöthig hat, sie durch Erwärmen zu unterstützen. Man verdampft den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl und fügt concentrirte Natronlauge hinzu, wodurch Tetramethyliretolnatrium gefällt wird. Dasselbe wird wiederholt durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt und bildet in reinem Zustande lange, weisse, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Das Salz enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche schnell bei 100° auszutreiben sind. Zu lange erhitzen darf man die Substanz nicht, da sie sonst eine anderweitige Zersetzung erleidet. Das Krystallwasser entweicht übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man das Salz lange Zeit im Vacuumexsiccatore sich selbst überlässt.

Analyse des krystallwasserhaltigen Salzes: Ber. für $C_{11}H_{21}NaO_7$.

Procente: C 45.83, H 7.29, Na 7.98.

Gef. " " 45.57, 45.50, " 6.94, 6.99, " 7.76, 7.75.

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{15}NaO_4 + 3H_2O$.

Procente: H_2O 18.75.

Gef. " " " 18.82, 18.20.

Analyse des krystallwasserfreien Salzes: Ber. für $C_{11}H_{15}NaO_4$.

Procente: C 56.41, H 6.41, Na 9.83.

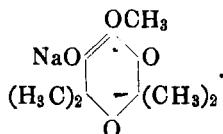
Gef. " " 56.55, 56.04. " 7.17, 7.18, " 9.70.

Methoxylbestimmung nach Zeisel, im krystallwasserhaltigen Salze: Ber. für $C_{10}H_{12}(OCH_3)NaO_3 + 3H_2O$.

Procente: (OCH_3) 10.76.

Gef. " " " 10.74.

Man erhält von dem krystallisirten Salze etwa ein Drittel der theoretischen Ausbeute, der Rest des Iretols wird in ölige Methyl-derivate umgewandelt, welche wir nicht weiter untersucht haben. Das beschriebene Salz entspricht der Formel:



Schwefelsäure setzt daraus Tetramethyliretol in Freiheit, welches durch Aufnehmen in Aether isolirt und aus Wasser umkristallisiert wird. Es löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform. Aus der Lösung im letzteren wird es durch Ligroin nicht gefällt. Die so gewonnene Verbindung bildet glänzende, weisse, bei 97° schmelzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse des krystallwasserhaltigen Körpers: Ber. für $C_{11}H_{18}O_5$.

Procente: C 57.39, H 7.83.

Gef. » » 56.98, » 7.86.

Das Krystallwasser entweicht im Vacuumexsiccatore bei gewöhnlicher Temperatur, die krystallwasserfreie Substanz schmilzt bei 104° .

Krystallwasserbestimmung: Ber. für $C_{11}H_{16}O_4 + H_2O$.

Procente: H_2O 7.83.

Gef. » » 8.06.

Analyse des krystallwasserfreien Körpers: Ber. für $C_{11}H_{16}O_4$.

Procente: C 62.27, H 7.55.

Gef. » » 62.41, » 7.51.

Benzoyltetramethyliretol, $C_{11}H_{15}(COC_6H_5)O_4$, wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkoholische Lösung des Tetramethyliretolnatriums dargestellt und krystallisiert aus Alkohol in weissen, bei 84° schmelzenden Blättchen.

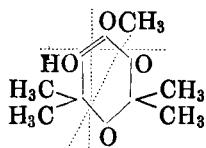
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}O_5$.

Procente: C 68.35, H 6.33.

Gef. » » 68.16, » 6.55.

Zersetzung des Tetramethyliretols durch schmelzendes Kaliumhydrat.

Wir haben bereits erläutert, dass die Constitution des Tetramethyliretols der Formel:



entspricht.

Eine solche Verbindung muss durch Oxydationsmittel in der durch die Punktirung angedeuteten Weise zunächst in Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure zerlegt werden. Wir haben diese Zerlegung durch gelindes Schmelzen des Tetramethyliretolnatriums mit Kaliumhydrat bewirkt und als Zersetzungspprodukte ein Gemenge aus zwei flüchtigen organischen Säuren und einer nicht flüchtigen, krystallisirbare organische Säure erhalten.

In dem ersten wurde die Ameisensäure durch ihre reducirende Einwirkung auf Silber- und Quecksilbersalze nachgewiesen und die Anwesenheit der Isobuttersäure an ihrem charakteristischen Geruch sowie an den Eigenschaften ihrer Salze erkannt. Die krystallisirbare organische Säure wurde durch den um 186° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse ihres Silbersalzes als Dimethylmalonsäure identifizirt.

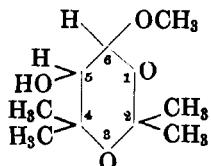
Ber. für $C_5H_6Ag_2O_4$.

Procente: C 17.34, H 1.73, Ag 62.40.

Gef. » » 17.81, » 1.70, » 62.46.

Dihydrotetramethyliretol

(Tetramethyl . 2 . 4 . methanoxy . 6 . cyclohexanol . 5 . dion . 1 . 3),



Das Tetramethyliretol ist ein Derivat des Cyclohexens und geht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen augenscheinlich in einen Cyclohexanabkömmling über. Diese Reduction kann durch Natriumamalgam bewirkt werden, welches man bei Zimmertemperatur mehrere Tage auf die wässerige Lösung des Tetramethyliretolnatriums einwirken lässt. Dass unter diesen Umständen das im Tetramethyliretol noch vorhandene, doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar 1 Mol. Wasserstoff addiert, folgern wir aus den bei der Umwandlung von Iretol in Phloroglucin gemachten Beobachtungen. Die Carbonylgruppen (CO), welche sich in den geschlossenen Atomketten der von uns untersuchten Verbindungen vorfinden, nehmen, soweit unsere Erfahrungen reichen, unter den angegebenen Versuchsbedingungen Wasserstoff unter Bildung von Carbinolgruppen (CH . OH) nicht auf.

Man zerstört das überschüssige Natriumamalgam durch Erhitzen auf dem Wasserbade und lässt die davon getrennte Lösung erkalten. Sie erstarrt dabei zu einem Krystallbrei von Dihydrotetramethyliretolnatrium. Dieses unterscheidet sich von dem Ausgangsmaterial nur wenig in den äusseren Eigenschaften und wird von den unverändert gebliebenen Anteilen desselben durch Umkrystallisiren aus Essigäther getrennt.

Die Analyse und die Eigenschaften des Reactionsproductes zeigen, dass bei seiner Bildung Wasserstoffaddition stattgefunden hat. Das freie Dihydrotetramethyliretol lässt sich aus der Natriumverbindung ohne Schwierigkeit durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Aussäthern und Umkrystallisiren aus Wasser gewinnen. Es bildet durchsichtige Rhomben, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und bei 107° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Cloroform und wird aus der Chloroformlösung durch Ligroin gefällt, wodurch sie sich scharf von unverändertem Tetramethyliretol unterscheidet.

Analyse der krystallwasserhaltigen Verbindung: Ber. für $C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$.

Procente: C 56.90, H 8.62.

Gef. » » 56.90, » 8.67.

Das Krystallwasser geht bei längerem Verweilen der Substanz im luftverdünnten Raume fort; man kann indess aus dem dabei ein-

tretenden Gewichtsverlust den Krystallwassergehalt nicht erschliessen, da das krystallwasserfreie Dihydrotetramethyliretol in vacuo schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise sublimirt. Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 139°.

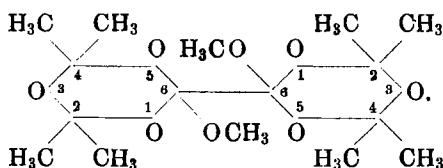
Analyse: Ber. für C₁₁H₁₈O₄.

Procente: C 61.68, H 8.41.

Gef. » » 61.71, » 8.72.

Das Dihydrotetramethyliretol wird von Bromwasser und Chamäleonlösung leicht angegriffen. Sehr erheblich weichen seine Eigenschaften, wie aus der vorstehenden Beschreibung zu ersehen ist, von denen des Tetramethyliretols nicht ab. Wir haben daher anfangs gezögert, das Dihydrotetramethyliretol als chemisches Individuum anzuerkennen und die Substanz daher mehrere Male dargestellt. Die dabei constant hervorgetretenen, immerhin sehr deutlichen Unterschiede zwischen den beiden einander ähnlichen Verbindungen zwingen uns, von solchen Zweifeln abzusehen. Wir haben nicht Zeit gefunden, die Untersuchung des Dihydrotetramethyliretols und seiner Derivate weiter zu verfolgen. Die Theorie lässt von diesen Verbindungen mehrere stereochemische Configurationn voraussehen.

Dehydrodi-tetramethyl . 2 . 4 . methanoxy . 6 . cyclohexantrion . 1 . 3 . 5),



Eine eigenartige Reaction tritt ein, wenn man die wässrige Lösung von Tetramethyliretonatrium mit Eisenchlorid erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst tiefviolet, wird sodann olivenbraun und schliesslich hellgelb. Gleichzeitig scheidet sich eine weisse, kry stallinische Substanz ab. Man nimmt dieselbe in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Soda und krystallisiert den Aetherrückstand aus verdünntem Alkohol um. Der Körper bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und ist in Wasser unlöslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C₂₂H₃₀O₈, er ist daher aus 2 Molekülen Tetramethyliretol durch Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen entstanden. Er ist sehr beständig, hat die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung und wird dementsprechend in essigsaurer Lösung von Kaliumpermanganat und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort angegriffen. Seine Constitution wird durch die oben angeführte Formel zum Ausdruck gebracht.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{30}O_8$.

Procente: C 62.54, H 7.11.

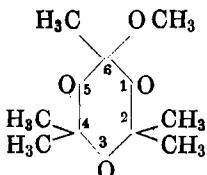
Gef. » » 62.49, » 7.14.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann aus der Siedepunkts-erhöhung einer alkoholischen Lösung:

Berechnet 422. Gefunden 367.

Pentamethyliretol,

(Pentamethyl . 2 . 4 . 6 . methanoxy . 6 . cyclohexantrion . 1 . 3 . 5),



erhält man, wenn man Tetramethyliretolnatrium in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden in einer Druckflasche bei 100° digerirt. Man verjagt bei $40-50^{\circ}$ den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl und unterwirft den Rückstand der Destillation im Dampfstrom. Dabei gehen lange, weisse Nadeln über, welche bei 62° schmelzen, bei 240° sieden und an der Luft schon bei Zimmertemperatur langsam sublimiren. Ihre prozentische Zusammensetzung ist die erwartete:

Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$.

Procente: C 63.72, H 7.97.

Gef. » » 63.62, » 7.98.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult unter Anwendung einer essigsauren Lösung:

Berechnet 226. Gefunden 190.

Seiner Entstehung nach sollte das Pentamethyliretol ein Abkömmling des Cyclohexens und nicht des Cyclohexans sein; es zeigt gleichwohl in ausgesprochenster Weise die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung und entfärbt z. B. in essigsaurer Lösung nicht sofort Bromwasser oder Chamäleonlösung. Diese Eigenschaften sind leicht zu erklären, wenn bei der Methylierung ein Bindungswechsel stattgefunden hat. In der That zeigt das Ergebniss einer nach Zeisel ausgeführten Methoxylbestimmung die Anwesenheit nur von einer Methoxylgruppe in dem Körper an.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}(OCH_3)O_3$.

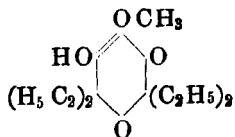
Procente: OCH_3 13.72.

Gef. » » 13.63.

Es kommt dem Pentamethyliretol mithin die oben mitgetheilte Formel zu.

Tetraethyliretol.

(Tetraethyl . 2 . 4 . methanoxy . 6 . cyclohexen . 5 . ol . 5 . dion . 1 . 3)



Das Tetraethyliretol haben wir nach demselben Verfahren dargestellt, welches uns das Tetramethyliretol liefert hat. In diesem Falle bietet jedoch die Abscheidung eines krystallirten Salzes Schwierigkeiten, da das Tetraethyliretolnatrium in überschüssiger Natronlauge ziemlich löslich ist. Man säuert daher alsbald an, nimmt die Reactionsproducte in Aether auf, löst den Rückstand der Aetherauszüge in einem Gemenge von Essigäther und Chloroform und fällt mit Ligroïn. Dabei scheidet sich das Tetraethyliretol in weissen, bei 168—169° schmelzenden Prismen aus, welche kein Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$.

Procente: C 67.,16 H 8.95.

Gef. " " 67.21, " 9.19.

Um zu controliren, ob das Tetraethyliretol ebenso wie das Tetramethyliretol constituiert ist, haben wir darauf die Zeisel'sche Methode angewendet und dabei das folgende Resultat erhalten:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{21}(\text{OCH}_3)_3$.Procente: OCH_3 11.57.

Gef. " " 13.81.

Diese Werthe bestätigen die oben angeführte Formel.

Iretol, Tetramethyliretol und Tetraethyliretol haben ausgesprochen saure Eigenschaften. Selbst verdünnte wässerige Lösungen dieser Verbindungen färben z. B. Lakmuspapier noch deutlich roth.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt, dass bei der Methylirung des Iretols in alkalischer Lösung analoge Vorgänge eintreten, wie sie bei den unter gleichen Bedingungen versuchten Alkylierungen von Phloroglucin und Resorcin¹⁾ bereits beobachtet worden sind.

W. Will und K. Albrecht²⁾ haben gleichwohl den normalen

1. 3. 5.
Trimethyläther des Ploroglucins $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ erhalten, indem sie durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung

¹⁾ Siehe J. Herzig und S. Zeisel, Wiener Monatshefte 1888, 9, 217 und 882; 1889, 10, 144 und 735; 1890, 11, 291, 311, 413.

O. Margulies, Ibid. 1888, 9, 1045; 1889, 10, 459.

A. Spitzer, Ibid. 1890, 11, 104 und 287.

²⁾ Will, diese Berichte 21, 603.

von Phloroglucin dieses Tetroxybenzol zuerst in den zugehörigen Dimethyläther umwandelten und die Permethylirung unter Anwendung von Jodmethyl in alkalischer Lösung zu Ende führten. Auch auf diesem Wege haben wir versucht, den normalen Trimethyläther des Iretols, bezw. Tetramethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols zu gewinnen, bis jetzt ebenfalls, ohne zum Ziele zu gelangen.

Monomethyliretol.

(Dimethyläther des as. Tetroxybenzols.)



Behufs Darstellung dieser Verbindung verfährt man wie folgt:

Man überlässt eine bei 0° mit Salzsäuregas gesättigte methylalkoholische Lösung des Iretols an einem kühlen Orte mehrere Tage sich selbst, verdünnt sodann mit Eis oder Eiswasser, neutralisiert mit Calciumcarbonat und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherauszüge hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers ein Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch Aufstreichen der Masse auf poröses Porzellan isolirt und aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Das so gewonnene Monomethyliretol bildet weisse, bei 87° schmelzende Blättchen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform weniger löslich. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine tiefblaue Färbung hervor, welche schnell in ein schmutziges Grauschwarz übergeht.

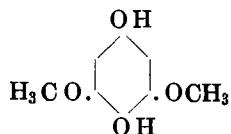
Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Procente: C 56.47, H 5.88.

Gef. » * 56.65, » 5.92.

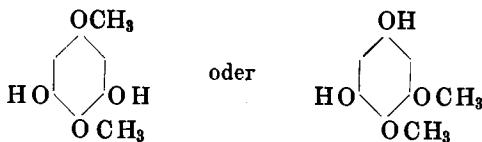
Wenn man in methylalkoholischer Lösung auf die Alkaliverbindungen des Monomethyliretols Jodmethyl wirken lässt, bildet sich nicht der normale Permethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols, sondern es entstehen, indem die Methylirung am Benzolkern erfolgt, Polymethylderivate des Methyliretols, welche den schon beschriebenen Polymethylderivaten des Iretols analog constituiert sind. Da die Constitution und chemische Natur des Iretols durch die mitgetheilten Versuche hinreichend aufgeklärt erscheinen, haben wir darauf verzichtet, die erwähnten Polymethylabkömmlinge des Methyliretols weiter zu untersuchen.

Wir haben bereits angeführt, dass von dem asymmetrischen Tetroxybenzol der nach der Formel:



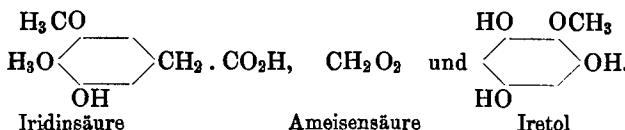
zusammengesetzte, bei 158° schmelzende Dimethyläther bekannt ist. Das Monomethyliretol zeigt völlig verschiedene Eigenschaften. Seine

Constitution muss also einer der beiden nachstehenden Formeln entsprechen:



Constitution des Irigenins und des Iridins.

Das Irigenin ist nach der Formel $C_{18}H_{16}O_8$ zusammengesetzt. Es spaltet sich unter Aufnahme von 3 Molekülen Wasser in:



Wie können diese drei Verbindungen sich zum Irigenin unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereinigen?

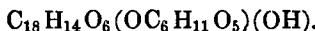
Aus der Bildung des Dibenzoylirigenins und des Diacetylirigenins erhellte, dass das Irigenin zwei Phenolhydroxyle enthält. Die Unbeständigkeit des Diacetyl derivats und die relative Beständigkeit des monacetylten Irigenins lassen erscheinen, dass die beiden Phenolhydroxyle sich verschieden verhalten und dementsprechend im Molekül des Irigenins verschiedenartige Stellungen einnehmen müssen.

Das Iridin enthält an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des Irigenins den Glucoserest: $OC_6H_{11}O_5$.

Die Formel des Irigenins kann aufgelöst werden in:



und diejenige des Iridins in:



Das Iridin und das Irigenin lösen sich in Alkalilauge ebenso wie das Iretol mit gelber Farbe, die immer mehr aufdunkelt. Nach kurzer Zeit sind das Iridin und das Irigenin aus diesen Lösungen durch Säuren nicht mehr im unveränderten Zustande zu fällen. Beide Substanzen sind unter Aufnahme von Wasser in Verbindungen übergegangen, welche sich in Wasser und verdünnten Säuren leichter als die Ausgangskörper lösen. Diese Hydrolyse erfolgt langsam schon bei dem Erhitzen von Iridin und Irigenin mit Wasser. Aus diesem Grunde lassen sich beide Verbindungen nicht durch Abdampfen ihrer verdünnten wässrigen Lösungen gewinnen.

Bislang haben wir weder das hydrolysirte Iridin noch das hydrolysirte Irigenin krystallisiert erhalten; aber es ist uns gelungen, mehrere Alkalosalze des Iridins zu isoliren. Aus den Ergebnissen der Analyse dieser Salze ist ersichtlich, wie die Hydrolyse sich vollzieht.

Kalium- und Natriumsalze des hydrolysierten Iridins.

Die den Formeln $C_{24}H_{25}Ka_3O_{14}$ und $C_{24}H_{25}Na_3O_{14}$ entsprechend zusammengesetzten dreibasischen Alkalimetallsalze des Iridins bilden sich, wenn man in absolut alkoholischer Lösung Iridin mit überschüssigem Kaliummethylat bzw. Natriummethylat zusammenbringt. Die sich nach einiger Zeit abscheidenden Salze sind kaum krystallinisch und sehr hygroskopisch. Man muss daher bei dem Abfiltriren und dem Auswaschen mit Alkohol-Aether möglichst schnell verfahren. Die Salze werden zuerst im Vacuumexsiccatore und schliesslich bei 120° getrocknet.

Analyse des dreibasischen Kaliumsalzes:

Ber. Procente:	Ka	17.96.
Gef.	"	18.32.

Analyse des dreibasischen Natriumsalzes:

Ber. Procente:	Na	11.39.
Gef.	"	11.69.

Wenn man Kaliummethylat oder Natriummethylat nicht im grossen Ueberschusse, sondern nur in den zur Bildung der dreibasischen Salze erforderlichen oder in noch geringeren Mengen anwendet, erhält man unter sonst gleichen Bedingungen stets zweibasische Alkalosalze des Iridins.

Analysen: Ber. für $C_{24}H_{26}Ka_2O_{14}$.

Procente:	Ka	12.69.
Gef.	"	13.46.

Ber. für $C_{24}H_{26}Na_2O_{14}$.

Procente:	Na	7.88.
Gef.	"	8.01

Diese Versuche zeigen, dass das hydrolysierte Iridin drei Hydroxyle enthält, von denen das eine einen weniger sauren Charakter als die beiden anderen hat.

Es kommt also

a) dem ersten Product der Hydrolyse des Iridins die Formel:



und dementsprechend

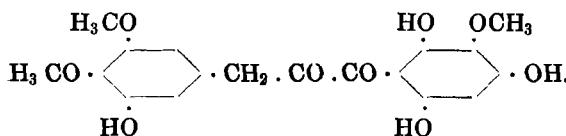
b) dem ersten Product der Hydrolyse des Irigenins die Formel:



zu.

Das hydrolysierte Irigenin ist eine verhältnismässig beständige Verbindung. Sie lässt sich entweder garnicht oder nur äusserst schwierig durch die Agentien weiter zerlegen, welche die Verseifung der Aether und Ester bewirken. Daraus folgt unseres Erachtens, dass der Iridinsäuretheil und der Iretoltheil des Irigeninmoleküls nicht ätherartig durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, sondern dass die Kerne der Iridinsäure und des Iretols durch eine Kette von Koh-

lenstoffatomen zusammengehalten werden. Die folgende Formel trägt diesem Erforderniss und gleichzeitig den bei der Analyse der Alkalisalze des hydrolysierten Iridins erhaltenen Resultaten Rechnung:



Nach dieser Formel würde das hydrolysierte Irigenin ein α -Diketon wie das Benzil sein. Es ist bekannt, dass die α -Diketone durch alkalische Agentien gespalten werden. Jourdan¹⁾ hat beobachtet, dass Benzil bei Anwesenheit von Cyankalium durch Sodalösung in Benzaldehyd und Benzoësäure zerlegt wird. Das hydrolysierte Irigenin sollte unter analogen Bedingungen in Iridinsäure oder Iridinaldehyd und ein Carboxyl- oder Formylderivat des Iretols zerfallen. Da die durch Kaliumhydrat allein bewirkte Spaltung des Irigenins nahezu quantitative Ausbeuten an Iridinsäure liefert, muss man darauf gefasst sein, einem Aldehydabkömmling des Iretols zu begegnen, wenn man die Zersetzung des hydrolysierten Irigenins unter Bedingungen ausführt, welche die Isolirung von Aldehyden gestatten.

Das Experiment hat diese Auffassung bestätigt.

Darstellung identischer Aldehyde aus Irigenin und Iretol.

Die Hydrolyse des Irigenins vollzieht sich leicht, wenn man die Auflösung dieser Verbindung in Kalilauge (1:10) etwa 30 Minuten lang auf 60—80° erwärmt. Schwefelsäure erzeugt in der Lösung einen amorphen Niederschlag, welchen man abfiltrirt, auswäsch't und in Alkohol löst. Die unverändert gebliebenen Anteile des Irigenins krystallisiren nach einiger Zeit aus, während die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge das hydrolysierte Irigenin enthält. Wir haben dazu Sodalösung und etwas Cyankalium gesetzt und das Gemisch etwa acht Tage sich selbst überlassen. Bei dem Hinzufügen von Wasser entsteht eine klare Lösung, welche mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert wurde. Behufs Isolirung etwa gebildeten Aldehyds wurde die ätherische Lösung mit saurem schwefigsaurem Natrium behandelt, die Bisulfitlösung vorsichtig und bei möglichst niedriger Temperatur mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser zieht in der That einen Aldehyd aus. Wir haben denselben bislang nur als Syrup erhalten, welcher von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Wenn man den syrupösen Aldehyd in alkalischer Lösung 5—6 Stunden bei 100° digerirt, so werden reichliche Mengen von Ameisensäure gebildet.

¹⁾ Diese Berichte 24, 658.

Da der betreffende Aldehyd bislang durch die Analyse nicht definiert werden konnte, haben wir uns auf synthetischem Wege bemüht, ihn weiter zu charakterisiren, und versucht, dazu vom Iretol aus mittels der Chloroformreaction zu gelangen. Zu dem Ende wurde aus einer Verschlussflasche die Luft durch Wasserstoff verdrängt und die Flasche sodann mit Iretol, Alkalilauge und Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol beschickt, um das Chloroform wenigstens theilweise in Lösung zu bringen. Man verschliesst die Flasche und lässt die Bestandtheile des Gemenges unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. Der Alkohol und das unzersetzte Chloroform werden im Wasserstoffstrom auf dem Wasserbade verjagt. Man säuert mit Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und bewirkt die Abscheidung des auch in diesem Falle gebildeten Aldehyds aus der ätherischen Lösung auf bekannte Weise mit Hülfe von saurem schwefligsaurem Natrium. Das synthetische syrupöse Aldehydderivat des Iretols wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen und zeigt auch im Uebrigen die Eigenschaften des aus Irigenin gewonnenen Aldehyds. Zumal wird es in gleicher Weise wie dieser bei mehrständiger Einwirkung concentrirter, auf 100° erhitzter Alkalilauge in Ameisensäure und Iretol gespalten.

Unter denselben Bedingungen wird das Irigenin in Iridinsäure, Ameisensäure und Iretol zerlegt. Durch die soeben beschriebenen Versuche findet das Auftreten von Ameisensäure bei diesem Process eine einfache Erklärung.

Unter Aufnahme der Elemente des Wassers zerfällt das hydrolysirte Irigenin in einer ersten Phase der Reaction in Iridinsäure und Iretolaldehyd, und der Iretolaldehyd in einer zweiten Phase in Ameisensäure und Iretol. Ein solcher Verlauf der Zersetzung überrascht nicht mehr, wenn man sich daran erinnert, dass eine Verbindung von ähnlicher Constitution, die Phloroglucincarbonsäure, bereits beim Kochen ihrer wässerigen Lösung in Phloroglucin und Kohlensäure zerlegt wird¹⁾.

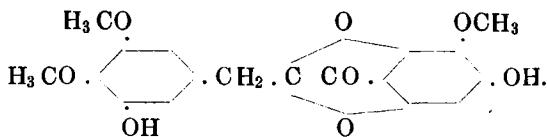
Alle von uns bis jetzt gemachten und in dieser Mittheilung erläuterten Beobachtungen stützen die für das hydrolysirte Irigenin abgeleitete Formel:



Das Irigenin selbst enthält ein Moleköl Wasser weniger, und es erübrigts noch darzuthun, wie man sich die Anhydridbildung bei dem Uebergang des hydrolysirten Irigenins in Irigenin, bzw. die Anlagerung von Wasser bei dem umgekehrten Process zu denken hat.

¹⁾ Siehe Will und Albrecht, diese Berichte 17, 2103 und 18, 1323.

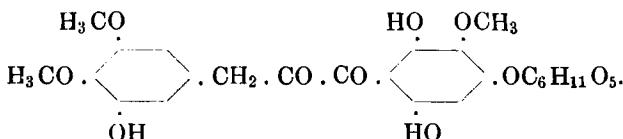
Unseres Erachtens trägt die Formel:



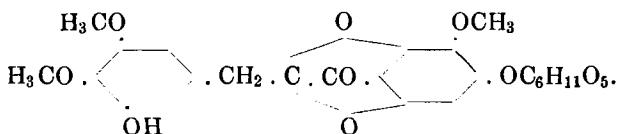
ebenso allen bekannten Reactionen und Umsetzungen des Irigenins, wie den über die Bildung cyclischer Anhydride vorliegenden Erfahrungen Rechnung.

Das Iridin enthält den Glucoserest, ($\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$), an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des Irigenins. Kann man ermitteln oder wenigstens mit Wahrscheinlichkeit folgern, an welcher Stelle des Iridinmoleküls sich das freie Hydroxyl und der Glucoserest befinden werden?

Wir haben früher erwähnt, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysirten Iridins eines einen entschieden weniger sauren Charakter als die beiden anderen hat, da der Wasserstoff darin nur schwierig, leicht aber in den beiden anderen durch Metalle ersetzt wird. Wir haben ferner beobachtet, dass das Iretol und ebenso seine Methyl-derivate, welche durch Metalle leicht vertretbaren Wasserstoff noch enthalten, in wässriger Lösung Lackmus deutlich roth färben, während bei der Titirung der Iridinsäure, $(\text{H}_3\text{CO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$, mit Alkalilauge, unter Anwendung von Lackmus als Indicator, der Farbenumschlag erfolgt, sobald der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Alkalimetall ersetzt ist. Wir folgern daraus, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysirten Iridins das weniger saure sich an dem Iridinsäurekern befinden wird. In diesem Falle kommt dem hydrolysirten Iridin die Formel zu:



Ist aber die Schlussfolgerung, welche zur Ableitung derselben geführt hat, richtig, so hat man die Constitution des Iridins selbst durch die Formel:



zum Ausdruck zu bringen.

Zum Schluss noch einige Worte über wahrscheinliche physiologische Beziehungen des Iridins, Irigenins und seiner Spaltungsproducte zu den Zuckerarten.

Das Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, und das Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, sind wie die Zucker Kohlenhydrate. Die Zucker sind ohne Zweifel frühere Producte des pflanzlichen Stoffwechsels. Auf den ersten Blick könnte es möglich erscheinen, dass Iridin und Irigenin in der Pflanze aus 4 bzw. 3 Mol. Zucker unter Abspaltung von 11 bzw. 10 Mol. Wasser entstehen. In Wirklichkeit können die im pflanzlichen Organismus erfolgenden Processe nicht so einfach sein, denn zum Aufbau des Moleküls z. B. der Iridinsäure aus Zucker sind andere Reaktionen als blosse Abspaltungen von Wasser erforderlich.

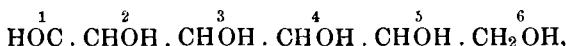
Die Condensation nimmt im Iridinmolekül von dem Rest der Glucose über den des Iretols bzw. Iretolaldehyds nach dem der Iridinsäure stetig zu, denn es enthalten:

Glucose	40.00	C 6.66 H und 53.34 O
Iretol	53.85	C 5.13 H → 41.02 O
(Iretolaldehyd . .	52.17	C 4.35 H → 43.48 O)
Iridinsäure . . .	56.60	C 5.66 H → 37.74 O

Mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalt und dem entsprechend sinkenden Sauerstoffgehalt wird auch die Beständigkeit der betreffenden Atomcomplexe grösser.

Das Iretol steht augenscheinlich noch in einfachen Beziehungen zu den Zuckerarten.

Will man sich über die mögliche Bildungsweise von Benzolderivaten aus den Zuckern Rechenschaft ablegen, so hat man auf die cyclischen Zucker zurückzugreifen, welche zumal von L. Maquenne weiter erforscht worden sind und welche man aus einem Hexanpentolal:



durch eine aldolartige Condensation zwischen dem ersten und sechsten Gliede der Kette entstanden denken kann. Eine solche Condensation künstlich auszuführen ist zwar noch nicht gelungen; es erscheint indess wahrscheinlich, dass von den 16 durch die Theorie von van't Hoff-Le Bel angezeigten Configurationn des Hexanpentolals einige sich in der Pflanze unter Bildung von Inositen dazu herleihen werden.

Auf die Wahrscheinlichkeit, dass einfache Umbildungen der gedachten Art während des pflanzlichen Stoffwechsels stattfinden, ist in den letzten Jahrzehnten wiederholt und von verschiedenen Seiten hingewiesen worden. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt lässt sich auch die physiologische Bildung des Iretols ohne Schwierigkeit deuten.

Der im Cambialsaft der Coniferen neben Coniferin u. s. f. auftretende und wahrscheinlich auch in anderen Pflanzen vorkommende Zucker, Pinit, ist, wie L. Maquenne¹⁾ dargethan hat, der Monomethyläther eines Inosits. Inosit sollte durch die symmetrische Abspaltung von 3 Molekülen Wasser Phloroglucin, und Pinit unter Austritt von nur 2 Molekülen Wasser Dihydroiretol liefern, welches letztere wie die meisten dihydrirten Benzolderivate voraussichtlich 2 Atome Wasserstoff leicht verlieren und in Iretol übergehen wird.

Ganz abgesehen von diesen möglichen Beziehungen verdienen nach unserer Meinung Iretol und Phloroglucin die Aufmerksamkeit der Pflanzenphysiologen auch deshalb, weil die Fähigkeit beider Phenole, an den Reactionen der verschiedensten Art theilzunehmen, und die Leichtigkeit, mit welcher sie und ebenso ihre Substitutionsprodukte in Ketone und organische Säuren zerfallen, sie besonders geeignet erscheinen lassen, bei den in dem Pflanzenorganismus erfolgenden Synthesen eine Rolle zu spielen.

Es sind die im Verlauf dieser Untersuchung nothwendig gewordenen grösseren Operationen in Paris in den Werkstätten von de Laire & Co., und die übrigen Versuche in dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Wir haben uns dabei der thatkräftigen Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Paul Krüger und später des Herrn Dr. Richard Schmidt zu erfreuen gehabt. Beiden Herren sagen wir für Alles, was sie zur Förderung unserer Untersuchung gethan haben, auch an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank.

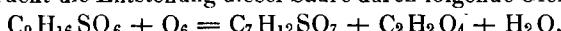
389. W. Koenigs und Julius Hoerlin: Ueber die Sulfocamphylsäure II.

[Mitgetheilt von W. Koenigs aus dem chem. Laborat. der k. Akad.
der Wiss. zu München].

(Eingegangen am 5. August.)

Kachler theilt in seiner Abhandlung²⁾ über Sulfocamphylsäure kurz mit, das er durch Oxydation dieses Camphersäurederivats mit Salpetersäure ausser Oxalsäure eine schön krystallisirte Säure erhalten habe, welche die Zusammensetzung und Constitution einer dreibasischen Sulfovipimelinsäure resp. Sulfoisopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}SO_7$, zu haben scheine.

Er drückt die Entstehung dieser Säure durch folgende Gleichung aus:



¹⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 22, 264.

²⁾ Ann. d. Chem. 169, 181.