

liche mykocide Wirkungen entfaltete. Nähere Angaben über die Physiologie und Biologie dieser Bildungen werden in den »Mykol. Untersuchungen und Berichten<sup>1)</sup> demnächst erscheinen.

Es zeigte sich, daß die Krystalle organischer Natur sind, sich in alkali-haltigem Wasser lösen, und durch Destillation mit Wasserdampf in reinem Zustand nahezu quantitativ aus dem Kultursubstrat gewonnen werden können. Damit war die Möglichkeit gegeben, genügende Mengen zur Aufklärung ihrer Konstitution rein zu gewinnen, die Prof. Wedekind<sup>2)</sup> freundlichst übernommen und gemeinsam mit Priv.-Doz. Dr. Fleischer durchgeführt hat. Sie schlagen für diesen neuen Körper mit der von ihnen bestimmten Konstitution den Namen »Sparassol« vor.

Im Laufe der Zeit gelang es, den Gehalt der Röhrchen an Sparassol soweit anzureichern, daß aus 100 g Agar-Nährsubstanz (enthaltend 5 g Malzextrakt und 1.5%, Agar-Agar) in 8 Monaten 0.1 g Sparassol-Ausbeute ziemlich regelmäßig gewonnen wurde. Das Malzextrakt enthält 33% Wasser, im wasserfreien Extrakt 64% Maltose (mit Fehling'scher Lösung bestimmt), 0.8% Stickstoff und 42% Kohlenstoff.

---

#### 442. E. Wedekind und K. Fleischer: Über die Konstitution des Sparassols.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule in Hann.-Münden.]  
(Eingegangen am 19. Oktober 1923.)

Die Konstitutionserforschung des in der voranstehenden Notiz von R. Falck beschriebenen krystallisierten Stoffwechselprodukts des Pilzes *Sparassis ramosa*, das als Sparassol bezeichnet werden soll, hat trotz der relativen Reinheit des uns zur Verfügung gestellten Materials wegen der für eine derartige Untersuchung erforderlichen Mindestmenge einen erheblichen Zeitaufwand verlangt; nicht nur, daß die Menge der durch diesen biologischen Vorgang zur Ausscheidung kommenden Substanz sehr gering war, es vergingen auch stets viele Monate, bis die angesetzten Kulturen das Optimum an Ausbeute lieferten hatten. Dank dem Entgegenkommen der Kollegen vom hiesigen Mykologischen Institut gelangten wir aber allmählich in den Besitz von 2.5 g Sparassol, mit denen die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde. Die Kostbarkeit der Substanz gebot aber größte Sparsamkeit, so daß fast alle Versuche mit Zentigrammen bzw. Milligrammen angestellt und sämtliche Analysen, Methoxyl-Bestimmungen usw. mikroanalytisch durchgeführt werden mußten.

Die analytische Festlegung sowie die Molekulargewichts-Bestimmung des Sparassols, das sich als stickstoff-frei erwies, aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln gut krystallisierte<sup>1)</sup> und bei 67—68° einheitlich schmolz, wies auf die Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O_4$  hin; die Methoxyl-Bestimmungen zeigten einen Gehalt von zwei Methoxylgruppen an. Dahinzielende Versuche ergaben den gesättigten Charakter der Substanz, sowie Fehlen von Keto- und reaktionsfähigen Methylengruppen.

---

<sup>1)</sup> herausgegeben von R. Falck im Kommissionsverlag der Akt.-Gesellsch. für Druck und Verlag vorm. Gebr. Gotthelft in Cassel.

<sup>2)</sup> vergl. die nachstehende Arbeit von E. Wedekind und K. Fleischer.

<sup>1)</sup> Das Aussehen der Krystalle, wie sie in den Kulturen zur Ausscheidung gelangen, erinnert an Phthalsäure-anhydrid.

Die Frage, ob das Sparassol als aliphatische oder aromatische Substanz anzusprechen sei, konnte durch die Isolierung zweier Nitroderivate zugunsten der letzteren Körperklasse entschieden werden. Beim Erwärmen des Sparassols in Eisessig und Essigsäure-anhydrid-Lösung mit Salpetersäure wurden zwei Substanzen vom Schmp. 168—169° bzw. 150° erhalten, deren Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}O_4(NO_2)$  und  $C_{10}H_{10}O_4(NO_2)_2$  auf den Eintritt von einer bzw. zwei Nitrogruppen hinweisen, und die den Charakter von Nitro-phenolen besaßen. Die so gewonnene Erkenntnis vom aromatischen Charakter zusammen mit der Festlegung seiner 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Bruttoformel, von denen zwei Methoxylgruppen angehören, ließen es als sicher erscheinen, daß im Sparassol-Molekül nur das einfachste aromatische Ringsystem enthalten sein könne und dieses somit als Benzolderivat anzusehen sei.

Über den näheren Charakter dieses Benzolderivats gaben folgende Reaktionen Aufschluß: Die Eigenschaft des Sparassols, wohl in Alkali, nicht aber in Soda löslich zu sein, wies bereits auf den phenolischen Charakter der Substanz hin; dieselbe konnte als Phenol dadurch zweifellos festgelegt werden, daß sie durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid in ein Monoacetyl derivat vom Schmp. 63—64° und der Zusammensetzung  $C_{12}H_{14}O_5$  übergeführt werden konnte, und beim Behandeln mit Dimethylsulfat eine neutrale, methylierte Verbindung vom Schmp. 42—43.5° und der Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O_4$  lieferte<sup>2)</sup>. Der Umstand, daß bei dieser in alkoholischer Lösung vorgenommenen Reaktion eine gegenüber dem Sparassol um  $CH_2$  ärmere Carbonsäure als Nebenprodukt auftrat, führten uns zu der Vermutung, daß das Sparassol neben der phenolischen Hydroxylgruppe auch noch eine Carbomethoxygruppe enthalte; diese Annahme, die durch den direkten Verseifungsversuch bestätigt werden konnte, ließ eine Säure vom Zers.-Pkt. 165—166° und der Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_4$  entstehen. Dieselbe enthielt noch eine Methoxylgruppe, was zu dem Schluß berechtigt, daß diese phenolischer Art und bereits im Molekül der Ausgangssubstanz enthalten sei. Beim Versuch, durch Erhitzen des Sparassols mit rauchender Salzsäure unter Druck zu einem entmethoxilierten Sparassol zu gelangen, wurde jedoch ein noch einfacheres Abbauprodukt, das 1-Methyl-3,5-dioxy-benzol, das Orcin, isoliert. Hält man mit diesem Befund die oben erwähnten Tatsachen zusammen, daß das Sparassol ein Phenol-Hydroxyl, eine Methoxyl- und eine Carbomethoxygruppe enthält, so gelangt man bereits zu einer klareren Vorstellung betreffs der Konstitution des Sparassols und kann eine Anzahl von Formeln einer näheren Diskussion unterziehen.

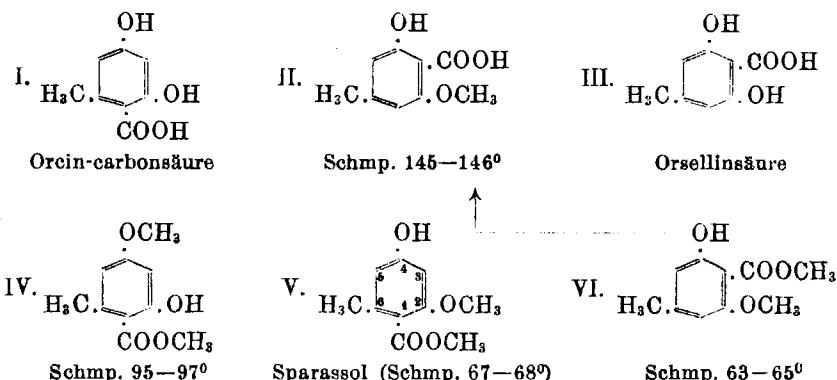
Da sich vom Orcin zwei Monocarbonsäuren, die Orcin-carbon- (I) und die Orsellinsäure (III), ableiten, kommen für das Sparassol, bei dem eine Veresterung sowohl eines Phenol-Hydroxyls wie der Carboxylgruppe anzunehmen ist, die drei Formeln IV, V und VI in Betracht.

Verbindungen der Formeln IV und VI sind in der Literatur beschrieben<sup>3)</sup>. Die von der Orcin-carbonsäure sich ableitende Verbindung der Formel IV weist dem Sparassol gegenüber eine so große Schmelz-

<sup>2)</sup> Mit Liebermanns Reagens gab Sparassol keine Farbenreaktion, eine Eigenschaft, die bei *p*-substituierten Phenolen beobachtet worden ist (vergl. H. Meyer, Konstitutionsermittlung organ. Substanzen, 3. Aufl., S. 483).

<sup>3)</sup> Herzig und Wenzel, M. 24, 896, 899 [1903].

punktsdifferenz auf, daß ihre Verschiedenheit nicht fraglich erscheinen kann. Dagegen liegt der Schmelzpunkt des Sparassols in unmittelbarer Nähe des für die Substanz VI in der Literatur angegebenen. Daß aber eine Identität der Substanzen auch hier nicht besteht, geht daraus hervor, daß die aus Substanz VI durch Verseifung entstehende Säure (II) bei 145—146° schmilzt, während die in gleicher Weise aus dem Sparassol sich bildende Verbindung den Schmp. 165—166° hat. Es verbleibt demnach für das Sparassol nur die Formel V eines 2-Monomethyläther-orcin-carbonsäure-methylesters, eine Formel, die den beobachteten Übergängen gerecht wird.



Geht man von der Orcin-carbonsäure bzw. ihrem Methylester aus, so wird bei der Behandlung mit den üblichen Methylierungsmitteln gemäß der von Herzig und Pollak bei Phenol-carbonsäuren aufgefundenen allgemeinen Regelmäßigkeit zunächst die in Parastellung zur Carboxylgruppe stehende Hydroxylgruppe methyliert<sup>4)</sup>), eine Gesetzmäßigkeit, die sich bei Versuchen zur Synthese des Sparassols sehr störend bemerkbar machen dürfte. Es erscheint daher der Hinweis nicht uninteressant, daß es dem Pilz möglich ist, in anderer Weise wie die chemische Synthese zu verfahren, und bei der Bildung des Sparassols das in Orthostellung zur Carboxylgruppe stehende Phenol-Hydroxyl in eine Methoxylgruppe überzuführen.

Ob das oben erwähnte Mononitro-sparassol die Nitrogruppe in 3 oder 5 (vergl. V) trägt, ließ sich nicht entscheiden. Das Dinitro-sparassol ist das entspr. 3,5-Dinitro-Derivat.

Orcin-Derivate sind in der Natur vornehmlich als Bestandteile der Flechten isoliert worden, und es ist bemerkenswert, daß nun auch ein Stoffwechsel- und Ausscheidungsprodukt eines Pilzes als Orcin-Derivat erkannt werden konnte.

Schließlich ist noch die Frage zu erörtern, ob man mit Sicherheit behaupten kann, daß hier auf biochemischem Wege eine aliphatische Verbindung (Zucker) in ein Benzol-Derivat umgewandelt worden ist. Diese Frage würde ohne weiteres zu bejahen sein, wenn man die eiweißhaltigen Bestandteile des Nährsubstrates in einwandfreier Weise als benzolfrei bezeichnen könnte. Das ist nun nicht der Fall. Leider waren alle Bemühungen, ein sicher benzolfreies stickstoff-haltiges Nährsubstrat aufzutreiben, das der Pilz verarbeiten kann, vergebens. Um so wertvoller ist ein von Hrn. Falck

<sup>4)</sup> vergl. Herzig und Wenzel, M. 24, 883 [1903]; Herzig und Pollak, M. 23, 700 [1902]; B. 36, 660 [1903].

auf Grund von Analysen seines Nährsubstrates (vergl. die voranstehende Mitteilung) erbrachter Anhaltspunkt dafür, daß der Benzolkern des Sparassols nicht in dem Nährboden der Kulturen vorgebildet sein kann: Als beste Ausbeute wurden nämlich aus 100 g 5-proz. Malzextrakt-Agar-Nährboden 0.1 g Sparassol erhalten, der Nährboden enthält aber etwa 0.15 g Eiweiß (berechnet aus dem Stickstoffgehalt), die für den Plasma-Aufbau nötig sind, also nicht, etwa im Eiweiß enthaltene, Benzolkerne für den Aufbau des pilzlichen Stoffwechselproduktes hergeben können. Über den Mechanismus dieses biochemischen Prozesses läßt sich zurzeit nichts aussagen.

#### Beschreibung der Versuche.

#### Eigenschaften und Zusammensetzung des Sparassols<sup>5)</sup>.

Das Sparassol wurde uns von Seiten des Mykologischen Instituts der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden als weißes, lockeres Pulver von eigen-tümlichem, schwach süßlichem Geruch in kleinen Portionen von einigen Zehntelgrammen bis zu einem Gramm zur Verfügung gestellt.

Die Substanz erwies sich in kaltem Wasser als schwer löslich, war aber etwas in siedendem Wasser löslich, aus dem sie sich beim Erkalten krystallisch abschied. In Aceton, Äther und Chloroform ist das Sparassol schon in der Kälte sehr leicht löslich, etwas schwerer in Petroläther und Ligroin. Zum Umkrystallisieren der Substanz haben sich Methyl-, namentlich aber Äthylalkohol geeignet gezeigt. Aus diesem Lösungsmittel, worin die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, schieden sich Nadeln ab, die, auf Ton vereinigt, ein weißes, glitzerndes Krystallpulver bildeten, das bei 67—68° ohne Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit schmolz. Unter dem Mikroskop boten sich, namentlich wenn die Substanz durch Anreiben zu schnellem Krystallisieren veranlaßt worden war, wohl-ausgebildete, doppelbrechende Prismen dar, die beiderseits von Domen- und außerdem von Pinakoidflächen begrenzt wurden. Das Sparassol erwies sich als stickstoff-frei.

5,213 mg Sbst.<sup>6)</sup>: 11.65 mg CO<sub>2</sub>, 2.99 mg H<sub>2</sub>O. — 4.211 mg Sbst.<sup>7)</sup>: 9.420 mg CO<sub>2</sub>, 2.34 mg H<sub>2</sub>O. — 3.311 mg Sbst.<sup>8)</sup>: 7.410 mg CO<sub>2</sub>, 1.85 mg H<sub>2</sub>O<sup>9)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.19, H 6.17. Gef. C 60.97, 61.01, 61.03, H 6.41, 6.22, 6.25.

Methoxyl-Gehalt: 0.0622 g Sbst.: 0.1463 g AgJ. — 3.865 mg Sbst.: 8.900 mg AgJ. — 4.592 mg Sbst.: 10.470 mg AgJ<sup>10)</sup>.

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. OCH<sub>3</sub> 31.61. Gef. OCH<sub>3</sub> 31.06, 30.43, 30.13.

<sup>5)</sup> Beziiglich der Bildung und Isolierung des Sparassols vergl. die vorstehende Arbeit von R. Falck.

<sup>6)</sup> Aus Ligroin umkrystallisiert. <sup>7)</sup> Aus Methylalkohol. <sup>8)</sup> Aus Äthylalkohol.

<sup>9)</sup> Durch die zuverlässige Ausführung der zahlreichen in dieser Arbeit enthaltenen Mikroanalysen sind wir von Hrn. Dr. A. Schoeller (Tübingen) trefflich unterstützt worden.

<sup>10)</sup> Diese beiden Mikro-Methoxyl-Bestimmungen, sowie die beiden an späterer Stelle wiedergegebenen hat durch gütige Vermittlung von Hrn. Prof. Dr. F. Pregl Hr. Dr. Oskar Wintersteiner (Graz) ausgeführt. Wir benutzen die Gelegenheit, um Hrn. Dr. Wintersteiner auch an dieser Stelle für seine bereitwillige, wertvolle Unterstützung aufs beste zu danken. — Die Werte der obigen beiden Mikro-Methoxyl-Bestimmungen sind, obzw. sie unzweifelhaft auf einen Gehalt von 2OCH<sub>3</sub>-Gruppen hinweisen, etwas zu niedrig ausgefallen, was nach Mitteilung von Hrn. Dr. Wintersteiner wahrscheinlich auf Rechnung des hohen Methoxyl-Gehalts zu setzen ist.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung<sup>11)</sup>: 0.2564 g Sbst. in 10.05 g Benzol,  $\Delta = 0.633^\circ$ .



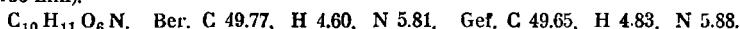
Das Sparassol zeigte bei dem Versuch, es in acetonischer Lösung mit kolloidem Palladium und Wasserstoff zu reduzieren, das Verhalten einer gesättigten Substanz, desgleichen bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung, wie von Brom in Chloroform-Lösung.

Versuche, Ketogruppen mit Hilfe von Semicarbazid oder Hydroxylamin nachzuweisen, ließen das unveränderte Ausgangsmaterial wiedererhalten. Ebenso konnte beim Erwärmen einer alkohol. Sparassol-Lösung mit *m*-Dinitro-benzol bei Gegenwart von Alkali keine Rot- oder Violettfärbung, die auf das Vorhandensein einer reaktionsfähigen Methylengruppe hingewiesen hätte, beobachtet werden.

#### Nitroderivate des Sparassols.

**Mononitro-sparassol** (2-Monomethyläther-3(5)-nitro-orcin-carbonsäure-methylester): Eine Lösung von Sparassol in Eisessig wurde bei Zimmertemperatur mit einigen Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) versetzt. Unter Grünfärbung der Flüssigkeit schieden sich alsbald gelbe Nadelchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 168—169° schmolzen.

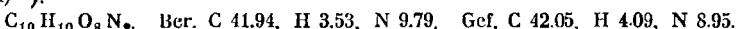
3.174 mg Sbst.: 5.780 mg CO<sub>2</sub>, 1.37 mg H<sub>2</sub>O. — 2.192 mg Sbst.: 0.113 ccm N (15.5°, 733 mm).



Die Substanz war in verd. Sodalösung mit gelber Farbe löslich. .

**Dinitro-sparassol** (2-Monomethyläther-3,5-dinitro-orcin-carbonsäure-methylester): Beim Hinzufügen von einigen Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) zu einer warmen Lösung von Sparassol in Essigsäure-anhydrid fand lebhafte Einwirkung statt, der bald die Ausscheidung eines gelben Krystallbreies folgte. Durch nochmaliges Umlösen aus Essigsäure-anhydrid wurden ganz schwach gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 150° erhalten.

2.241 mg Sbst.: 3.455 mg CO<sub>2</sub>, 0.82 mg H<sub>2</sub>O. — 2.280 mg Sbst.: 0.179 ccm N (16°, 733 mm)<sup>12)</sup>.



Die Substanz löste sich in verd. Sodalösung leicht und mit gelber Farbe auf.

#### Über den Phenol-Charakter des Sparassols.

Das Sparassol, das in Soda nicht löslich ist, löst sich beim Verreiben mit 10-proz. Kalilauge schon in der Kälte auf, worauf nach kurzer Zeit die Abscheidung eines krystallisierten Kaliumsalzes stattfindet. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird auf Zusatz von verd. Schwefelsäure das unveränderte Sparassol wieder abgeschieden<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> Dieselbe ist von Hrn. Dr. Claus Weinand ausgeführt worden.

<sup>12)</sup> Die Stickstoff-Bestimmung hat einen etwas zu niederen Wert ergeben; wir haben aber in Anbetracht des kostbaren Materials von einer Wiederholung derselben Abstand genommen, da sie, namentlich im Zusammenhang mit dem C- und H-Wert, unzweifelhaft auf den Gehalt von zwei Stickstoffatomen hinweist.

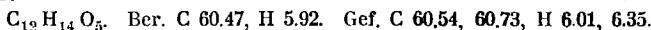
<sup>13)</sup> Beim Kochen einer alkalischen Lösung des Sparassols mit Fehlingscher Lösung trat keine Reduktion ein.

Mit Liebermanns Reagens in konz.-schwefelsaurer Lösung behandelt, gab Sparassol keine Farbreaktion<sup>14).</sup>

A. Acetylierung des Sparassols: Beim Erhitzen des Sparassols mit Acetylchlorid trat Lösung ein, die, einige Minuten im Sieden erhalten, nach dem Abdampfen des Acetylchlorids jedoch das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten ließ. Die Gewinnung des *Aceto-sparassols* gelang jedoch auf anderem Wege.

Sparassol wurde mit etwa der gleichen Menge Natriumacetat und überschüssigem Essigsäure-anhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemisch hierauf auf ein Uhrglas ausgegossen und mit Wasser versetzt. Das sich abscheidende viscose Öl erstarnte nach mehrstündigem Stehen auf Anreiben kristallinisch. Auf Ton abgepreßt, kristallisierte das *Aceto-sparassol* aus Alkohol in doppelbrechenden, prismatischen Säulen, die sich unter dem Mikroskop zum Teil als sechsseitige Tafeln darboten und bei 63—64° schmolzen<sup>15).</sup>

5.534 mg Sbst.: 12.28 mg CO<sub>2</sub>, 2.97 mg H<sub>2</sub>O. — 3.734 mg Sbst.: 8.315 mg CO<sub>2</sub>, 2.12 mg H<sub>2</sub>O.



Beim Erwärmern mit stark verd. Kalilauge ging die Substanz allmählich in Lösung. Aus dieser fällt verd. Schwefelsäure Sparassol. Die *Aceto*-Verbindung konnte auch durch 3-stdg. Erhitzen von Sparassol mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid im Einschlüßrohr auf 100° erhalten werden.

B. Methylierung des Sparassols: Eine Lösung von Sparassol in verd. Kalilauge wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat versetzt und einige Minuten geschüttelt, wobei unter Selbsterwärmung Trübung der Flüssigkeit eintrat. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch  $\frac{3}{4}$  Stdn. in ein warmes Wasserbad eingehängt. Die in der Wärme klare Flüssigkeit schied beim Stehen über Nacht ein schweres, bräunliches Öl ab, dessen Menge sich auf Wasserzusatz noch etwas vermehrte, und das nach kurzem Stehen zu weißen Krystallen erstarnte. Dieselben wurden abfiltriert und auf Ton abgepreßt; aus wenig Ligroin kristallisierte das *Methyl-sparassol* (2.4-Dimethyl-äther-orcin-carbonsäure-methylester) in rhombischen, doppelbrechenden Tafeln vom Schmp. 42—43.5°.

3.593 mg Sbst.: 8.285 mg CO<sub>2</sub>, 2.27 mg H<sub>2</sub>O.



Das alkalische Filtrat des *Methyl-sparassols* schied, mit verd. Salzsäure angesäuert, einen weißen, flockigen Niederschlag aus, der aus stark verd. Alkohol sich in langen, doppelbrechenden Spießen abschied, die bei 165—166° nach kurzem vorherigen Erweichen unter Gasentwicklung schmolzen. Die Substanz, deren Bildung lediglich auf die Alkaliwirkung zurückzuführen ist, erwies sich mit der weiter unten zu beschreibenden *2-Monomethyl-äther-orcin-carbonsäure* identisch.

2.659 mg Sbst.: 5.745 mg CO<sub>2</sub>, 1.32 mg H<sub>2</sub>O.



Zur quantitativen Gewinnung des *Methyl-sparassols* zeigte sich folgende Arbeitsweise geeignet: 0.5 g Sparassol, gelöst in einem geringen Überschuß

<sup>14)</sup> vergl. H. Meyer, Konstitutionsermittl. organ. Substanzen, 3. Aufl., S. 483.

<sup>15)</sup> Eine Mischprobe mit dem bei 67—68° schmelzenden Sparassol schmolz bei 55—56°. Ein solcher Hinweis scheint angezeigt, da die Prozentzahlen der C- und H-Werte für Sparassol und sein Acetyl derivat sehr nahe bei einander liegen.

von etwa 5-proz. Kalilauge, wurden mit überschüssigem Dimethylsulfat versetzt und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 24 Stdn. stehen gelassen und öfter geschüttelt, wobei dafür gesorgt wurde, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch blieb. Hierauf wurde das schwere, gelbliche Öl in Äther aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers verblieb ein farbloses Öl, das auf Animpfen im Laufe eines Tages zu weißen, derben Krystallen erstarrte, die, auf Ton abgepreßt, bei 42—43.5° schmolzen (0.44 g)<sup>16)</sup>.

### Über die Carbonsäure-ester-Natur des Sparassols.

**Verseifung des Sparassols:** Die Substanz wurde mit etwa 5-proz. Kalilauge 10 Min. in gelindem Sieden erhalten. Verd. Salzsäure fällt aus der klaren Lösung einen weißen, käsigen Niederschlag, der, aus verd. Alkohol krystallisiert, sich in Spießen abschied, die, nach Veränderung von 160° an, bei 165—166° unter Gasentwicklung schmelzen<sup>17)</sup>. Die Substanz war in kaltem Wasser schwer, leicht dagegen in verd. Sodalösung löslich. Ihre Analyse sowie der dem Sparassol gegenüber stark verminderter Methoxyl-Gehalt weisen auf das Vorliegen der durch Verseifung gebildeten 2-Mono-methyl-orcin-carbonsäure<sup>18)</sup> hin.

3.516 mg Sbst.: 7.640 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O. — 3.489 mg Sbst.: 4.415 mg AgJ<sup>19)</sup>. — 3.984 mg Sbst.: 4.930 mg AgJ<sup>19)</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>). Ber. C 59.30, H 5.55, OCH<sub>3</sub> 17.02. Gef. C 59.27, H 5.92, OCH<sub>3</sub> 16.72, 16.35.

Eine wäßrig-alkohol. Lösung der Säure, mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, gab eine Violettfärbung. Eine Lösung der Substanz in Alkohol und starker Salzsäure erzeugte auf Holzpapier keine Färbung. Beim Behandeln der Säure mit überschüssigem Diazo-methan in ätherischer Lösung wurde Sparassol erhalten<sup>20)</sup>.

<sup>16)</sup> Es sei nicht unterlassen darauf hinzuweisen, daß Herzig und Wenzel, M. 24, 896 [1903], eine Substanz beschreiben, die sie als Dimethyläther des Orcinsäure-methylesters ansprechen, und die mit der durch Methylierung des Sparassols entstehenden identisch sein sollte. Der von Herzig und Wenzel angeführte Schmp. von 80—84° stimmt jedoch mit dem von uns gefundenen von 42—43.5° nicht überein. Der von den beiden Forschern angegebene Schmelzpunkt ist um so auffallender, als sie den Schmp. des entsprechenden Monomethyläthers zu 95—97° fanden, sonst aber bei den verschiedenen, in der zitierten Arbeit beschriebenen, analog gebauten Substanzen stets ein starkes Absinken des Schmp. beim Übergang des Monomethyl- in den Dimethyläther-carbonsäureester beobachteten. Eine restlose Aufklärung dieses Punktes hat sich nicht herbeiführen lassen, jedoch haben wir versucht, um uns derselben Arbeitsweise wie Herzig und Wenzel zu bedienen, die Methylierung des Sparassols mit Diazo-methan vorzunehmen. Es zeigte sich aber, daß auch bei Anwendung eines reichlichen Überschusses von Diazo-methan in ätherischer Lösung das Sparassol nicht verändert wurde. Zur Feststellung, ob bei unserer Arbeitsweise mit Dimethylsulfat eine kernmethyierte Substanz entstanden sei, wurden Methoxyl-Bestimmungen der bei 42—43° schmelzenden Verbindung ausgeführt, die aber einen Gehalt an drei Methoxyl-Gruppen erkennen ließen.

<sup>17)</sup> Das sich entwickelnde Gas wurde durch einen besonderen Versuch als Kohlensäure identifiziert.

<sup>18)</sup> Diese Verbindung wurde auch gelegentlich eines Versuches, das Sparassol in alkalischer Lösung mit Natrium-amalgam zu reduzieren, als alleiniges Reaktionsprodukt isoliert.

<sup>19)</sup> Von Hrn. Dr. O. Wintersteiner (Graz) ausgeführt.

<sup>20)</sup> Dieser Versuch bestätigt die oben angeführte Beobachtung, daß eine Methylierung des Sparassols mit Diazo-methan nicht zu erreichen ist.

Abbau zum Orcin: Sparassol wurde mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1.19) im kleinen Einschlußrohr  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im siedenden Salzbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Röhrchens wurde die salzaure Flüssigkeit ausgespült, der teils harzige, teils krystallinische Rückstand neuerdings mit rauchender Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Druck erhitzt, wodurch eine weitere Menge des Materials der Spaltung zugeführt wurde. Die vereinigten salzauren Flüssigkeiten wurden auf dem Wasserhahn eingedunstet. Der rotgelbe, ölige Rückstand zeigte nach mehrätigem Stehen Ansätze zur Krystallisation und erstarrte auf Anreiben zu einem rötlichen, krystallinischen Material. Beim Extrahieren desselben mit Tetrachlorkohlenstoff schmolz dasselbe zusammen, erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch und wurde aufs neue mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Diese Operation wurde mehrfach wiederholt. Aus den vereinigten Auszügen krystallisierten längliche, beiderseits zugespitzte, schwach doppelbrechende Tafeln, die bei  $56-57^\circ$  schmolzen. Beim Trocknen des weißen Krystallpulvers im Vakuum-Exsiccator stieg der Schmelzpunkt auf  $96-97^\circ$ <sup>21)</sup>. Die Substanz war in kaltem Wasser leicht löslich und schmeckte süß. Die Lösung in rauchender Salzsäure ließ auf Holzpapier schnell eine blauviolette Färbung erscheinen. Orcin (Kahlbaum) in gleicher Weise mit Tetrachlorkohlenstoff behandelt, zeigte die gleichen Eigenschaften. Der direkte Vergleich der beiden Substanzen, ihrer Farbreaktionen sowie die Mischprobe ergab die Identität der beiden Verbindungen.

Die durch Verseifung des Sparassols entstehende 2-Monomethyläther-orcin-carbonsäure (Zers.-Pkt.  $165-166^\circ$ ), in gleicher Weise mit rauchender Salzsäure unter Druck erhitzt, lieferte ebenfalls Orcin.

---

**443. K. Brand und Peter Grobel: Über Thiophenole,  
V.: Über Salze und Additionsverbindungen von *o,o'-Azo-phenyl-*  
*methylsulfid und *o,o'-Azoxy-phenylimethylsulfid*.***

(Eingegangen am 13. August 1923.)

I. Wie *p,p'-Azo-phenylmethylsulfid*<sup>1)</sup>, so gibt auch *o,o'-Azo-phenylmethylsulfid*<sup>2)</sup> mit starken Säuren blaue Salzlösungen, deren Farbträger isoliert wurden.

*o,o'-Azo-phenylmethylsulfid*-Perchlorat fällt aus der siedenden, konz. Lösung der Azoverbindung in Chloroform auf Zusatz von Überchlorsäure beim Erkalten in blauvioletten Nadeln aus, die unter Ausschluß von feuchter Luft abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen und im Vakuum-Exsiccator in Gegenwart von festem Ätzkali getrocknet wurden. Das Salz ist gegen Feuchtigkeit sehr unbeständig, schmilzt bei  $154^\circ$  (Schmp. der Azoverbindung  $158^\circ$ ) und verpufft bei weiterem Erhitzen.

<sup>21)</sup> Über die Schwierigkeiten, die sich bei einer exakten Schmelzpunkts-Bestimmung des wasserfreien Orcins ergeben, vergl. Neville und Winther, B. 15, 2988 [1882].

<sup>1)</sup> Brand und Wirsing, B. 45, 1757 [1912], 46, 820 [1913].

<sup>2)</sup> Dargestellt nach Brand, B. 42, 3463 [1909]. Nebenher entsteht etwas *o-Amino-phenylmethylsulfid*, das als Chlorhydrat isoliert und analysiert wurde (ber. Cl 20.2, gef. Cl 20.5).