

rückstand des ersteren war ein schwarzes dickes Öl, der des letzteren wurde im Vakuum destilliert und ergab 11 g Öl, das bei 132 bis 136° (23 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte. Der Methoxylgehalt dieses Öls war 0·12 %.

Versuch II. 46 g krystallisiertes Orcin ergaben bei der Vakuumdestillation (132 bis 139° 22 mm) 55 g alkaliunlösliches Öl, das bei der Methoxylbestimmung 7·26 % OCH_3 aufwies. Das Öl wurde nun ohne Entfernung des in der Kältemischung ausfrierenden Tetra- und Pentamethylorcins in der früher beschriebenen Weise entmethyliert, wobei das Alkaliunlösliche 28 g eines Öles ergab, welches bei 121 bis 125° (13 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte.

Berechnet man die Ausbeute an Tetra- und Pentamethylorcins der beiden wässerigen Methylierungen auf wasserfreies Orcin, so beträgt sie bei der ersten Darstellung 87 %, bei der zweiten 70 %; wobei zu berücksichtigen ist, daß bei ersterer die ausgefrorene Substanz noch einen Methoxylgehalt von zirka 2 % aufwies, so daß eine Verminderung der Ausbeute bei der Entmethylierung noch eingetreten wäre.

Beim zweiten Versuch wurde ein Teil des entmethylierten vollkommen erstarrten Gemisches in Tetrachlorkohlenstofflösung bromiert. Unter diesen Verhältnissen liefert das Tetramethylorcins ein Dibromderivat mit 47·30 % Brom, das Pentamethylorcins ein Monobromprodukt mit 29·3 % Brom. Das Dibromtetramethylorcins ist in Petroläther schwerer löslich als Monobrompentamethylorcins. Aus dem Gemisch erhielten wir als in Petroläther schwer lösliche Partie Krystalle mit 34·70 % Brom, was das Prävalieren des Pentamethylorcins im Gemisch beweist.

Die Resultate, die man von vornherein von der wässerigen Methylierung in bezug auf Qualität und Quantität der Ausbeute erwarten konnte, sind also wirklich erhalten worden. Dagegen ist die Hoffnung, auf diesem Wege das Tetra- in das Pentamethylorcins verwandeln zu können und so das vorläufig nur sehr kompliziert zu erhaltende Pentamethylorcins leicht absolut rein zu gewinnen, nicht in Erfüllung gegangen. Hier der Versuch: 3·2 g reines Tetramethylorcins vom Schmelzpunkte 61 bis 63° wurden zweimal mit je 4 g Ätzkali, in 20 cm^3