

**401. F. Ullmann und P. Wenner: Ueber Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Amidoacridiniumverbindungen<sup>1)</sup> wurde unsere Aufmerksamkeit auf das von Dumas und Peligot<sup>2)</sup> dargestellte, als Alkylierungsmittel nur wenig benutzte Dimethylsulfat<sup>3)</sup> gelenkt. Wir haben es daher unternommen, die Alkylierung der verschiedensten Körperklassen mittels dieser ausserordentlich reaktionsfähigen Substanz zu studiren. Soweit sich die Resultate übersehen lassen, zeigt sich, dass Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses reagirt.

Der hohe Siedepunkt (188<sup>o</sup>) gestattet die Ausführung der Methylierung immer in offenen Gefässen, die Anwendung von Druckröhren, Autoclaven u. s. w. wird also vollständig vermieden. Zudem verläuft die Alkylierung in Folge der grossen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des Dimethylsulfats äusserst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.

Für heute möchten wir nur einige kurze Angaben machen, während die ausführlichen Versuchsbedingungen Gegenstand einer grösseren Mittheilung bilden sollen.

Primäre, aromatische Amine, wie Anilin z. B., reagiren mit Dimethylsulfat in ätherischer Lösung, entgegen den Angaben von Claesson und Lundvall<sup>4)</sup>, derart, dass 2 Mol. Anilin sich mit 1 Mol. Dimethylsulfat verbinden, indem methylschwefelsaures Anilin als krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das gebildete Monomethylanilin, gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, sich in der ätherischen Lösung befindet.

Die Alkylierung kann aber auch leicht bis zur Bildung der tertiären Base getrieben werden. *m*-Nitroanilin z. B. kann äusserst rasch und in vorzüglicher Ausbeute in *m*-Nitrodimethylanilin übergeführt werden.

Auf dieselbe Art und Weise, wie Phenole nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt werden, kann man dieselben mittels Dimethylsulfat methylieren. Durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat, wird eine fast quantitative Methylierung bewirkt.

1) Vgl. die voranstehende Mittheilung.

2) Centralblatt 1835, 279.

3) Diese Berichte 13, 1700. D. R.-P. No. 102 634.

4) Diese Berichte 13, 1700.

Natriumsalze aromatischer Sulfonsäuren können durch kurzes Erwärmen mittels Dimethylsulfat in die entsprechenden Methyläther verwandelt werden.

Chinoline werden unter äusserst heftiger Reaction in die entsprechenden Chinoliniumverbindungen übergeführt.

Auf dieselbe Weise wie das Methyl-Amido-Naphtacridin lassen sich natürlich auch Phenylacridine, Diamidoacridine u. s. w. in die entsprechenden Acridiniumverbindungen umwandeln. Die Amidophenazine verhalten sich, wie Hr. F. Kehrmann und der Eine von uns gefunden hat, genau wie die Amidoacridine; auch hier findet ausschliesslich nur eine Alkylierung am Azinstickstoff statt, während die Amidogruppen vollständig unangegriffen bleiben. Die Bildung von Amido-Acridinium- resp. Phenazonium-Verbindungen ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Dimethylsulfat sich zuerst an den stark basischen Acridin- resp. Azin-Stickstoff anlagert, unter Bildung des entsprechenden methylschwefelsauren Salzes. Da dasselbe aber in dem zur Alkylierung dienenden indifferenten Lösungsmittel unlöslich ist und daher sofort ausfällt, so findet eine weitere Einwirkung des Dimethylsulfats auf die vorhandenen Amidogruppen nicht mehr statt.

Genf, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

#### 402. O. Emmerling: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> berichtete ich über die reducirende Wirkung des *Bacillus lactis aërogenes* auf Aepfelsäure. Man hat diesen Mikroben vielfach als Erreger der spontanen Milchsäuregährung angesehen. Obschon er sich nun häufig in Milch vorfindet, so hat doch bereits Baginsky nachgewiesen, dass bei der Vergährung von Milchzucker durch ihn Milchsäure nur in sehr geringer Menge entsteht, während das Hauptproduct, Essigsäure, neben Kohlensäure, Wasserstoff und Methan, ist.

Bezüglich der Essigsäure kann ich Baginsky's Befunde bestätigen, Milchsäure habe ich dagegen überhaupt unter den Gährproducten des genannten Mikroben aus Milchzucker nicht nachweisen können. Ausserdem aber, und dies scheint Baginsky übersehen zu haben, bilden sich dabei erhebliche Mengen Bernsteinsäure. Bei einer Gährung waren neben 6.5 g Essigsäure 2.5 g Bernsteinsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2, 1915.