

48. J. Herzig und J. Tichatschek: Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazomethan.

(Eingegangen am 10. Januar 1906.)

Herzig und Tscherne¹⁾ haben mit Hilfe von Diazomethan das Tannin vollkommen alkylieren können.

Bei Gelegenheit eines Versuches zur Methylierung des Tannigens-Bayer (partiell acetyliertes Tannin) haben wir die Erfahrung gemacht, dass für's erste das Reactionsproduct einen bestimmten Methoxylgehalt (10—12 pCt.) aufweist, dass aber bei weiterer Behandlung mit Diazomethan dieser Gehalt langsam aber stetig zunimmt, ohne dass wir bis jetzt zu einem Endresultat gelangt wären. Die so erhaltenen Daten für den Methoxylgehalt waren 12.4, 14.7, 16.1 und 17.7 pCt.

Ein Versuch mit reinem Triacetyl-pyrogallol zeigte, dass eine namhafte Menge Acetyl durch Methyl verdrängt wurde. Nach einmaliger Behandlung mit Diazomethan (48 Stunden bei Zimmertemperatur) enthielt die Verbindung bereits 10.4 pCt. Methoxyl.

Schliesslich haben wir noch eine Substanz in Arbeit genommen, welche den Vortheil bietet, in Aether löslich zu sein. Es war dies das Monoacetyl-diäthyl-phloroglucin vom Schmp. 54—55°, welches theoretisch 40.17 pCt. OC_2H_5 verlangt.

Hier konnten wir nach einmaliger Behandlung das Ziel vollkommen erreichen, indem, wie die Analyse zeigt, Monomethyl-diäthyl-phloroglucin entstanden war.

0.1498 g Subst. gaben nach Zeisel: 0.4902 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$. Ber. OC_2H_5 45.92, OCH_3 15.82.

Gef. » 41.87, » 14.41.

Bei der geringen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz und den bisherigen bei den äthoxylhaltigen Phloroglucinderivaten gesammelten Erfahrungen waren a priori scharfe Zahlen nicht zu erwarten. Immerhin scheint aber die Verbindung nicht ganz rein zu sein, und andererseits kann die nahezu quantitative Verdrängung der Acetylgruppe als erwiesen bezeichnet werden.

Die Substanz siedet unter 13 mm Eruck bei 147—148° und konnte bis jetzt nicht zum krystallinischen Erstarren gebracht werden.

Die Erklärung des Mechanismus dieser Reaction macht insofern keine Schwierigkeit, als sie in keiner absolut wasserfreien Lösung vor sich geht, und man daher eine vorangehende Verseifung der Acetylverbindung annehmen kann.

Versuche mit Substanzen, welche die Acetylgruppe an Stickstoff gebunden enthalten, sollen gelegentlich noch gemacht werden.

Wien. I. chem. Univ.-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 38, 989 [1905].