

gabe von Sauerstoff verläuft sehr langsam, auch bei ihr gilt: je reiner, desto haltbarer.

Die Analysen der Caroschen Säure und der Überschwefelsäure wurden nach den üblichen Methoden ausgeführt: Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 direkt titriert; H_2SO_5 mit Jodkalium in schwach saurer Lösung, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ mit Jodkalium in stark salzsaurer Lösung in 24 Stunden zu Schwefelsäure unter Jodabscheidung umgesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert.

Es lassen sich leicht beide Säuren so weit rein darstellen, daß sie bei der Analyse einen Reinheitsgrad von bis zu 98% ergeben. Eine ganz schwache Zersetzung der Caroschen Säuren beim Lösen mit Eiswasser ist kaum zu vermeiden; die Überschwefelsäure wird beim Lösen stets zu einem beträchtlichen Betrag zu Caroscher Säure und Schwefelsäure hydrolytisch gespalten. Um sie als solche zu identifizieren, haben wir aus ihr in ätherischer Lösung mit Ammoniak das Ammoniumpersulfat dargestellt, das durch Umsetzen mit einem leicht löslichen Kaliumsalz das schwer lösliche Kaliumpersulfat ergab.

Die beschriebene Synthese der Überschwefelsäure bestätigt ohne weiteres die ihren Salzen zugeschriebene Formel. Wir können sie auffassen als ein Anhydrid der Caroschen Säure und Schwefelsäure.

Unsere Untersuchungen werden weitergeführt und erstrecken sich auf andere, auch organische Säurehalogenide. So bildet Wasserstoffsuperoxyd z. B. mit reinem Acetylchlorid Acetperoxyd resp. Peressigsäure.

Ausführlicher soll später alles zusammen mitgeteilt werden.

296. J. Tambor: Über vollständige Methylierung mit Dimethylsulfat.

(Eingegangen am 10. Juni 1910.)

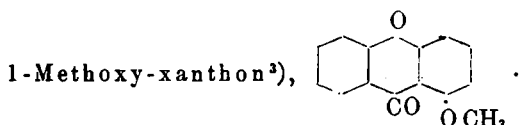
Die von Kostanecki¹⁾ festgestellte Tatsache, daß in der Gruppe der Oxyxanthone das der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxyl mit Halogenalkyl und Alkali nicht ätherifizierbar ist, bestätigte sich nach den Untersuchungen von Graebe²⁾ auch bei den Oxyanthrachinonen, und in der Klasse der Oxyflavone³⁾ kehrte bisher ausnahmslos dieselbe Erscheinung wieder.

Bei dem Studium des Monoresorcin-phthaleins hat es sich, wie ich zeigen werde, ergeben, daß zweifellos auch o-Oxyketoncarbon-säuren der Regel von Kostanecki und Dreher folgen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 71 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. 349, 204 [1906].

³⁾ Diese Berichte 26, 2902 [1893]; 28, 2309 [1895]; 41, 789 [1908].

Nachdem es vor einiger Zeit Herzig und Hofmann¹⁾, sowie Waliaschko²⁾ gelungen ist, das Morin und das Quercetin mit Dimethylsulfat und Natronlauge vollständig zu methylieren, kann ich heute an einigen Beispielen zeigen, daß sich mit demselben Reagens das 1-Oxyxanthon, die Resacetophenon-alkyläther, das Mono-resorcinphthalein und die β -Resorcylsäure vollständig methylieren lassen, wenn man die partiell alkylierten Verbindungen einer nochmaligen, energischen Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali unterwirft.



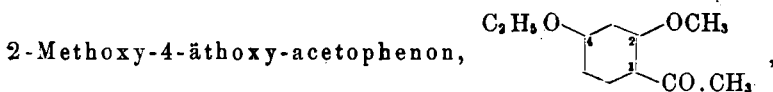
»Eine siedende alkoholische Lösung von 1 Mol. 1-Oxyxanthon wird mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt. Sobald die heftige Reaktion nachläßt, gibt man wieder dieselben Mengen Dimethylsulfat und Alkali hinzu. Es tritt abermals eine stürmische Reaktion ein, und sobald sich diese beruhigt, behandelt man die Lösung nochmals mit 8 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Ätznatron. Während des Methylierens muß die Lösung siedend heiß, und Dimethylsulfat stets im Überschuß vorhanden sein. Man läßt das Ganze erkalten und fällt den Äther mit viel Wasser aus.«

Das 1-Methoxyxanthon krystallisiert aus Alkohol in kleinen gelblichen Nadelchen, die bei 138° schmelzen und mit dem von Ullmann und Panchaud⁴⁾ aus 2-Chlor-6-methoxybenzoesäure und Phenol dargestellten 1-Methoxyxanthon identisch sind.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.34, H 4.43.

Gef. » 74.29, » 4.79.

Hr. O. Keller, der die Einwirkung von Dimethyl- und Diäthylsulfat auf die Resacetophenonäther untersuchte, konnte ohne Schwierigkeit die Dialkyllderivate dieses Ketons erhalten. Das



entsteht, wenn man den Resacetophenon-monoäthyläther in heißer alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Ätznatron schüttelt.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 155 [1909]; Monatsh. f. Chem. **30**, 536 [1909].

²⁾ Ebenda **42**, 726 [1909]. ³⁾ S. Ludwinowski, Dissert., Bern 1908.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **350**, 113 [1906].

Aus Alkohol zentimeterlange schneeweiße Nadeln. Schmp. 49°.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 68.09, » 7.24.

2-Äthoxy-4-methoxy-acetophenon.

1 Mol. Päonol, 2 Mol. Diäthylsulfat, 2 Mol. Natronhydrat. Aus verdünntem Alkohol kleine, weiße Nadelchen, die bei 7° schmelzen.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.04, H 7.21.

Gef. » 68.05, » 7.26.

Resacetophenon-dimethyläther¹⁾.

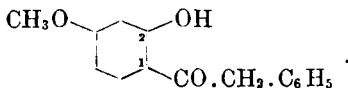
Entsteht quantitativ durch Methylierung des Päonols. Aus Alkohol weiße Nadeln. Schmp. 44°.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.

Gef. » 66.67, » 6.78.

Läßt man auf eine alkoholische Lösung des 1.3-Dioxy-desoxybenzoin in der Siedehitze 4 Mol. Dimethylsulfat und 4 Mol. Alkali einwirken, so konnte stets nur das

2-Oxy-4-methoxy-desoxybenzoin erhalten werden:



Aus Alkohol lange weiße Nadeln. Schmp. 90°.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.

Gef. » 74.06, » 5.90.

Wird dieses nochmals mit 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Alkali methyliert, dann entsteht ohne Schwierigkeit das

2.4-Dimethoxy-desoxybenzoin, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 56° erhalten wurde.

$C_{16}H_{16}O_3$. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 75.13, » 6.46.

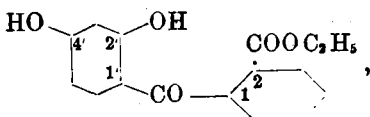
Methylierung des Monoresorcin-phthaleins.

(Bearbeitet von Hrn. A. Schürch.)

Zur Gewinnung von ganz reinem Monoresorcin-phthalein eignet sich am besten der nach der Methode von E. Fischer und A. Speier²⁾ leicht erhältliche

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 608. ²⁾ Diese Berichte 28, 3253 [1895].

Monoresorcin-phthalein-
äthylester,



der aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisiert, die bei 133° schmelzen.

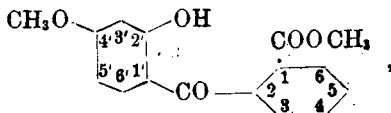
$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.

Gef. » 66.99, » 4.95.

Kocht man während 12 Stunden auf dem Wasserbade eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Monoresorcin-phthalein mit 2 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Ätzkali, so entstehen 2 Körper, ein in Alkali unlöslicher und ein löslicher. Beide bilden in rohem Zustand eine zähe Masse, die nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt.

Der in Alkali unlösliche Teil ist der

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäuremethyl-
ester¹⁾,



der, zweimal aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert, in farblosen Prismen vom Schmp. 103° erhalten wurde.

Der Körper ist in Soda unlöslich und liefert mit alkoholischer Natronlauge ein unlösliches, farbloses Natriumsalz.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.

Gef. » 66.76, » 5.28.

Bei der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge erhält man die

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure.

Aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen, die bei 164° schmelzen.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66.17, H 4.41.

Gef. » 66.04, » 4.61.

Diese Säure ist identisch mit der von Quenda²⁾ als Methyläthersäure des Resorcinphthaleins beschriebenen, und die gleiche Verbindung erhielt W. H. Perkin³⁾ aus der 2'.4'-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Der bei der Methylierung mit Methyljodid erhaltene alkalilösliche Anteil krystallisierte aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, kleinen

¹⁾ Nomenklatur, siehe Chem. Zentralbl. 1908, I, 1701.

²⁾ Beilstein, III. Aufl., Bd. II, 1972. ³⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1700.

Nadelchen, die bei 163° schmolzen und deren Identität durch den Mischschmelzpunkt und durch die Analyse mit der

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoyl-benzoesäure
festgestellt wurde.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66.17, H 4.41.
Gef. » 66.20, » 4.57.

Bei der Äthylirung des Monoresorcinphthaleins mit Äthylbromid und Ätzkali entstehen wie bei der Methylierung die analogen Verbindungen:

2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoyl-benzoesäureäthylester.

Aus verdünnten Alkohol schneeweiße Nadelchen vom Schmp. 78°. In Soda unlöslich, gibt mit alkoholischer Natronlauge ein unlösliches, weißes Natriumsalz.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.78, H 5.73.
Gef. » 68.57, » 6.00.

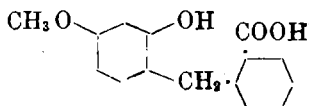
2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoyl-benzoesäure.

Diese Säure, die auch durch Verseifung ihres Äthylesters erhalten wurde, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen, farblosen Nadelchen vom Schmp. 173°.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. » 67.30, » 5.13.

Erhitzt man eine alkoholische Lösung der 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoylbenzoesäure mit 3 Teilen in Alkohol gelöstem Kalihydrat und etwas Zinkstaub über Nacht auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung mit Salzsäure die

2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzyl-
benzoesäure;



diese krystallisiert aus Benzol in zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 140° schmelzen.

$C_{15}H_{14}O_4$. Ber. C 69.77, H 5.42.
Gef. » 70.00, » 5.62.

Wird eine heiße alkoholische Lösung dieser Säure mit 3 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Ätzkali geschüttelt, so scheidet sich ein in Alkali unlösliches Öl ab, das, mit Alkali kurze Zeit erwärmt, in das Kaliumsalz der

2'.4'-Dimethoxy-2-benzyl-benzoesäure
übergeht. Die freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 149°.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.58, H 5.83.
Gef. > 70.90, 70.58, > 6.13, 6.32.

Erwärmt man diese Säure, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Phosphorpentachlorid und gießt die Lösung auf Eis, so erstarrt das gebildete

2',4'-Dimethoxy-2-benzyl-benzoesäurechlorid sofort und krystallisiert aus Chloroform-Ligroin in zu Warzen vereinigten, feinen, grünlichen Nadelchen, die bei 166° schmelzen.

$C_{16}H_{15}O_3Cl$. Ber. Cl 12.20. Gef. Cl 12.28.

Das Monorecorcin-phthalein läßt sich bei Anwendung von 3 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Alkali leicht und vollständig methylieren; es entsteht in guter Ausbeute der

2',4'-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäuremethylester, der aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nadelchen vom Schmp. 100° erhalten wird.

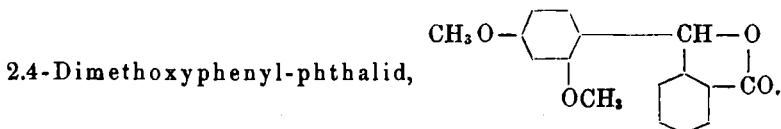
$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.30.
Gef. > 68.05, > 5.26.

Durch Verseifung wird dieser Ester in die

2',4'-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure übergeführt. Aus verdünntem Alkohol weiße Blättchen. Schmp. 164°.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.13, H 4.89.
Gef. > 67.18, > 4.62.

W. H. Perkin und R. Robinson¹⁾ erhielten diese Verbindung aus Resorcindimethyläther und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.



Kocht man die 2',4'-Dimethoxy-2-benzoyl-benzoesäure unter den von Kostanecki und Lampe²⁾ angegebenen Bedingungen mit Zinkstaub und Alkali, so entsteht in guter Ausbeute das Phthalidderivat. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in verfilzten, weißen Nadelchen vom Schmp. 107°, deren verdünnte alkoholische Lösung bläulich fluoresciert.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.18.
Gef. > 71.12, > 5.03.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1700. ²⁾ Diese Berichte 39, 4017 [1906].

Führt man die Methylierung des Monoresorcin-phthaleins mit weniger als 3 Mol. Dimethylsulfat aus, so entsteht als Hauptprodukt der 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoylbenzoesäuremethylester, während sich im alkalischen Filtrate die Säure von Quenda in geringer Menge befindet.

Methylierung der β -Resorcyssäure.

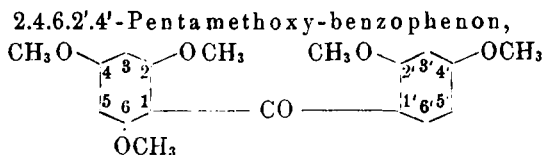
Das Studium der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die β -Resorcyssäure (*p*-Oxysalicyssäure) hat ergeben, daß mit Leichtigkeit die *p*-Methoxy-salicyssäure entsteht. Behandelt man diese nochmals energisch mit Dimethylsulfat und Alkali, so wird auch das in *o*-Stellung zur Carboxylgruppe befindliche Hydroxyl ätherifiziert. Beide Phasen der Reaktion lassen sich in eine einzige zusammenziehen.

»Eine heiße alkoholische Lösung von 10 g β -Resorcyssäure versetze man mit 11 ccm Dimethylsulfat und 4.5 g in 18 ccm Wasser gelöstem Ätznatron. Diese siedend heiße Lösung behandelt man nochmals mit derselben Menge Alkali und Dimethylsulfat. Zur Verseifung von etwa gebildetem Ester wird das Ganze kurze Zeit mit Alkali erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Den abgesaugten Niederschlag behandelt man mit heißer Kalkmilch, wobei der β -Resorcyssäure-dimethyläther in Lösung geht«.

Die freie Dimethyläthersäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nadelchen vom Schmp. 108°, und diese sind identisch mit dem von Pechmann und Cohen dargestellten β -Resorcyssäuredimethyläther. Die Ausbeute beträgt 50% der angewandten Säure.

Mit Phosphorpentachlorid läßt sich der β -Resorcyssäuredimethyläther in das Chlorid überführen, aber dessen Reindarstellung ist schwierig.

Wie Hr. E. Meier fand, läßt sich selbst das rohe β -Resorcyssäuredimethylätherchlorid mit Phenoläthern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Benzophenonderivaten kondensieren, und das aus Phloroglucintrimethyläther und Dimethyl- β -resorcyssäurechlorid erhaltene



besitzt Interesse, weil es mit dem Maclurin-pentamethyläther isomer ist.

Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmp. 138°.

$C_{18}H_{20}O_6$. Ber. C 65.06, H 6.02.
Gef. » 65.07, » 6.28.

Seine Leukoverbindung, die durch Reduktion des Ketons mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung gewonnen wurde, das

2.4.6.2'4'-Pentamethoxy-benzhydrol,

krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Rhomboedern, die bei 104° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle orange. Versetzt man die alkoholische Lösung mit 1 Tropfen reiner konzentrierter Salzsäure, so tritt sofort eine fuchsinrote Färbung auf.

$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 64.67, H 6.58.
Gef. » 64.84, » 6.31.

2.4.2'4'-Tetramethoxy-benzophenon.

Aus Alkohol schwach gelb gefärbte, mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmp. 130° . Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$C_{17}H_{18}O_5$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.66, » 5.76.

3.4.2'4'-Tetramethoxy-benzophenon.

Aus konzentriertem Alkohol gelbe, prismatische Nadeln; aus stark verdünntem Sprit hingegen kleine, weiße Blättchen. Beide Modifikationen schmelzen bei 124° und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

$C_{17}H_{18}O_4$. Ber. C 67.54, H 5.96.
Gef. » 67.88, » 6.05.

4.2'4'-Trimethoxy-benzophenon.

Weißer Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. $73-74^\circ$. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelb.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.57, H 5.88.
Gef. » 70.76, » 5.94.

Berlin, Universitätslaboratorium.