

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

von

J. Herzig und F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1901.

Die Rolle des Phloroglucins in verschiedenen Naturproducten hat es als wichtig erscheinen lassen, condensationsfähige Derivate dieses Körpers herzustellen. In erster Linie kamen dabei der Aldehyd und die Carbonsäure, respective deren Derivate in Betracht. Der Aldehyd des Phloroglucins ist nun in letzter Zeit von Gattermann¹ mittels seiner schönen Aldehydsynthese dargestellt worden. Die Ester der Phloroglucincarbonsäure betreffend, haben wir in einer vorläufigen Mittheilung² bereits bemerkt, dass bei der Behandlung des phloroglucincarbonsauren Silbers mit Jodmethyl ohne jedes Verdünnungsmittel der Ester der Phloroglucincarbonsäure entsteht. Für die weitere Verwendung dieses Körpers zum Zwecke der Condensation war der Weg von den Alkylestern zu den Alkyläthersäuren und deren Estern von selbst gegeben, und wir haben dementsprechend Versuche in dieser Richtung bereits in Aussicht gestellt.

Bei der Darstellung des Phloroglucincarbonsäuremethylesters im Großen, welche von Herrn P. Altmann studiert wurde und über die nunmehr berichtet werden soll, haben wir leider die Erfahrung machen müssen, dass, obwohl unsere Angaben in Bezug auf die Bildung des Esters ganz zutreffend sind, doch die Ausbeute sich insofern schlecht gestaltet, als

¹ Berl. Ber., XXXII, 280.

² Berl. Ber., XXXII, 3541.

dieser Ester nicht das einzige bei dieser Reaction entstehende Product darstellt.

Es findet nämlich eine sehr interessante secundäre Reaction statt, deren Resultat in dem Entstehen von Dimethylphloroglucincarbonsäureester und freier Phloroglucincarbonsäure besteht. Dabei muss bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des Silbersalzes durch Analyse sicher nachgewiesen ist, so dass für dasselbe nur die Formel $C_6H_2(OH)_3COOAg$ in Betracht kommen kann.

Für die Erklärung dieser merkwürdigen Beobachtung bleibt also nur die Annahme, dass das Jodmethyl direct kernsubstituierend entweder auf das Silbersalz oder auf den gebildeten Ester einwirke unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure. Diese entstehende Jodwasserstoffsäure (2 Moleküle auf 1 Molekül Silbersalz oder Ester) könnte dann aus dem Salze die Carbonsäure frei machen. In der That war bei allen Darstellungen das relative Verhältniß der freien Carbonsäure zum Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure wie 2 : 1.

Directe Versuche haben das Resultat ergeben, dass Jodmethyl auf den gebildeten Ester der Phloroglucincarbonsäure nicht einwirkt, und es ist daher, wenn auch nicht als sicher, so doch als wahrscheinlich anzunehmen, dass die oberwähnte secundäre Reaction zwischen Silbersalz und Jodmethyl statthat.

Mit Rücksicht auf die theoretisch interessante Thatsache der directen Kernsubstitution¹ gedenken wir die Silbersalze anderer, hiezu geeigneter Säuren, wie z. B. die der Malonsäure, Glutaconsäure und der Resorcylsäuren in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Die Ausbeute an reinem Phloroglucincarbonsäureester ließ auf diesem Wege sehr viel zu wünschen übrig, und so erwies sich denn vorläufig die Darstellung der Alkyläthersäuren aus dem so gewonnenen Körper als unpraktisch und nicht gut durchführbar.

Mit Rücksicht darauf haben wir die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Kaliumsalze der echten Äther des Phloroglucins versucht. Die Versuche haben vorläufig nur

¹ Ann. Chem. u. Pharm., 218, 169.

im Falle des Monomethyläthers ein positives Resultat ergeben, und konnte der eine von uns, wie weiterhin berichtet werden wird, auf diesem Wege den Monomethyläther der Phloroglucincarbonsäure darstellen. Letztere erwies sich viel beständiger als die Phloroglucincarbonsäure, aber trotzdem konnte durch die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf diese Substanz der Ester der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure nicht erhalten werden.

In der letzten Zeit haben wir nun aber durch Behandeln der Phloroglucincarbonsäure mit Diazomethan¹ eine glatte Methode kennen gelernt, den Ester in sehr guter Ausbeute darzustellen. Die Reaction bleibt aber bei der Bildung dieses Körpers nicht stehen, so dass es möglich wird, auch die Ester der Äthersäuren zu erhalten. Die Einwirkung geht stufenweise vor sich, und man kann daher dieselbe derart regulieren, dass sämtliche Zwischenglieder beobachtet und studiert werden können. Mit dem Studium dieser Verbindungen und ihrer Condensationsproducte sind die Herren Tölk und Graetz beschäftigt und soll darüber seinerzeit ausführlich berichtet werden.

Für die Darstellung der Trialkyläthersäure und deren Ester ist aber trotzdem der Weg ein ziemlich complicierter und mit Rücksicht auf das Diazomethan auch ein etwas kostspieliger. Wir gedenken daher, von den Trialkyläthern des Phloroglucins ausgehend, noch einige Versuche (z. B. Einwirkung von Chlorkohlensäure bei Gegenwart von Condensationsmitteln u. s. w.) zur leichteren Darstellung der letztgenannten Substanz zu unternehmen.

I. Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure, von P. Altmann.

Bei der Behandlung des Silbersalzes mit einem Überschusse von Jodmethyl am Wasserbade erhielt ich immer beim weiteren Aufarbeiten nach Herzig und Wenzel ein Product, welches den Schmelzpunkt bei ungefähr 100° besaß und aus

¹ Auch auf den Phloroglucinaldehyd wirkt das Diazomethan unter Bildung des Diäthers ein.

dem ich nur unter großen Verlusten den Ester rein darstellen konnte.

Bisweilen waren die Nebenproducte in so bedeutender Menge vorhanden, dass die Gewinnung des reinen Esters absolut misslang. Mit Rücksicht auf diesen Umstand und namentlich weil Herzig und Wenzel die Ausbeute als eine nahezu quantitative¹ bezeichnen, musste der Verdacht entstehen, dass eventuell das Silbersalz nicht immer von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Demzufolge wurde zur Aufklärung der Reaction das Silbersalz verschiedener Darstellungen analysiert und dadurch constatirt, dass beim Fällen des gereinigten, nach Skraup dargestellten Kalisalzes der Phloroglucincarbonsäure mit Silbernitrat das Salz immer in gleicher Qualität und von constanter Zusammensetzung entsteht. Beweis dessen die beiden folgenden Silberbestimmungen, welche auf die Zusammensetzung des normalen Silbersalzes $C_7H_5O_5Ag$ vollkommen stimmen:

I. 0·2673 g Substanz ergaben 0·1030 g Silber.

II. 0·3960 g Substanz ergaben 0·1533 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> I II </div>	$C_6H_5(OH)_3COOAg$
Ag	<div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> 38·53 38·71 </div>	<div style="display: flex; justify-content: center; width: 100%;"> 38·96 </div>

Der verschiedene Verlauf der Reaction konnte daher nicht auf Rechnung des verschieden zusammengesetzten Silbersalzes gesetzt werden, und ich gieng daher daran, die Versuchsbedingungen genau zu ermitteln, unter denen der Ester in guter Ausbeute entsteht. Das Resultat der einschlägigen Versuche war die Thatsache, dass mit der Länge der Einwirkungszeit die Menge der syrupösen Nebenproducte größer und dementsprechend die Ausbeute an isolierbarem reinen Ester

¹ Diese Angabe in Bezug auf Ausbeute in der vorläufigen Mittheilung erklärt sich einfach daraus, dass nur das Rohproduct gewogen wurde, aus welchem in der That der analysenreine Ester gewonnen werden konnte. Es sind also bei diesem vorläufigen Versuche die Nebenproducte als Carbonsäureester des Phloroglucins gewogen worden.

kleiner wurde. Bevor ich aber zur Schilderung derjenigen Operationsweise übergehe, welche die relativ beste Ausbeute an Ester liefert, möchte ich nur bemerken, dass, allgemein genommen, die weiter zu beschreibenden Nebenproducte bei jeder Art der Operation entstehen, und dass die Reindarstellung des Esters in größerer Menge in jedem Falle derartige Schwierigkeiten bereitet, dass sich diese Reaction für eine Darstellung des Esters im großen nach meinen Erfahrungen vorläufig nicht eignet.

Die Methode, welche sich als die verhältnismäßig beste erwies, bestand darin, dass das fein verriebene Silbersalz in der Kälte mit Jodmethyl überschüttet und dann das Jodmethyl sofort abdestilliert wurde. Dabei konnte ich immer in der Reactionsmasse nach dem Extrahieren mit Äther im wesentlichen drei wohlcharakterisierte Verbindungen nachweisen neben einer syrupartigen Substanz, die ich nicht weiter untersucht habe. Die bereits erwähnten Producte der Reaction sind:

I. Der von Herzig und Wenzel beschriebene, bei 168 bis 171° schmelzende Carbonsäureester,

II. ein constant bei 138° schmelzendes Nebenproduct, welches sich als der Methylester der Dimethylphloroglucincarbonsäure, erwies und

III. freie Phloroglucincarbonsäure.

Die Trennung dieser Körper konnte folgendermaßen bewerkstelligt werden: Durch Extrahieren mit Chloroform wurden Körper I, II und der Syrup in Lösung gebracht, während freie Carbonsäure unlöslich zurückblieb. Das Chloroform wurde abdestilliert und die weitere Trennung mit Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Während Körper I fast unlöslich war, giengen II und die syrupartige Verbindung in Lösung. Die Substanz I wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte den angegebenen Schmelzpunkt 168 bis 171°. Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde theilweise abdestilliert. Beim Erkalten schied sich ein Körper aus, der in Methylalkohol aufgenommen wurde. Durch Wasserzusatz zu dieser Lösung fällt Körper II als dicker weißer Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 138 bis 140° liegt.

Was vorerst den Ester der Phloroglucincarbonsäure betrifft, so habe ich den vorhandenen Angaben nur noch hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt sich durch weiteres Reinigen etwas erhöht, indem ich ihn bei 170 bis 172° erhielt, während er nach den Angaben von Herzig und Wenzel bei 166 bis 168° liegen soll. Seine Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen neuerdings constatirt:

- I. 0·2798 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben 0·5372 g Kohlensäure und 0·1085 g Wasser.
 II. 0·1734 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2175 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$
	I	II	
C	52·36	—	52·18
H	4·31	—	4·35
OCH ₃	—	16·55	16·84

Der Körper II krystallisiert aus methylalkoholischer Lösung in schönen weißen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 138 bis 140° besitzen.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung auch in feinen Nadeln, welche aber 1 Molecül Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Analysen dieses lufttrockenen Körpers ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·2009 g Substanz ergaben 0·3857 g Kohlensäure und 0·1050 g Wasser.
 II. 0·2039 g Substanz ergaben 0·3921 g Kohlensäure und 0·1150 g Wasser.
 III. 0·1621 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·1697 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3 + H_2O$
	I	II	III	
C	52·36	52·49	—	52·17
H	5·75	6·26	—	6·09
OCH ₃	—	—	13·82	13·82

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgendes Resultat:
 0·2100 g lufttrockene Substanz ergaben bei 100° eine Abnahme von 0·0165 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3 + H_2O$
H ₂ O.....	7·85	7·82

Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung dieser Substanz wurde zunächst ein Verseifungsversuch unternommen: 1 g Substanz wurde mit 0·8 g Kali in circa 30 cm³ Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann in der Kälte mit Salzsäure angesäuert, wobei keine Ausscheidung einer schwer löslichen Verbindung beobachtet wurde. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, und beim Abdunsten desselben erhielt ich Krystalle, die die Eigenschaften des Dimethylphloroglucins zeigten. Der Schmelzpunkt der aus Xylol umkrystallisierten Substanz stimmte ziemlich gut, ferner bildeten die Krystalle, wie für das Dimethylphloroglucin angegeben ist, eine Ätherverbindung, die bei Wasserbadtemperatur Äther abgibt und dann wieder erstarrt.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Acetylproduct dargestellt, welches den Schmelzpunkt 123° des bekannten Triacetyldimethylphloroglucins besaß. Die mit dieser Substanz vorgenommene Methoxylbestimmung ergab ein rein negatives Resultat, während bei der Acetylbestimmung folgende Werte erhalten werden konnten:

0·2243 g Substanz neutralisierten nach Wenzel 23·7 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
C ₂ H ₃ O ...	45·44	46·07

Das Resultat des eben beschriebenen Versuches ist also, dass in der That ein methoxylfreier Körper sich ergibt, also Verseifung stattgefunden hat. Auffallend war dabei nur die Abspaltung der Carboxylgruppe in alkalischer Lösung, und mit Rücksicht auf diese bemerkenswerte Thatsache wurde die Verseifung wiederholt in Verbindung mit einer quantitativen

Kohlensäurebestimmung. Die Operation wurde in einem für die übliche directe Kohlensäurebestimmung verwendeten Apparate vorgenommen, indem die in der Lauge vor und nach der Verseifung vorhandene Kohlensäure bestimmt wurde. Die Differenz ergab eine Menge Kohlensäure, welche mit der von der Gleichung $C_{10}H_{12}O_5 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + CO_2 + CH_3OH$ geforderten vollkommen übereinstimmt.

0·7475 g Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen (0·0141 g)
0·1553 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$ 0·1551 g.

Durch diese Versuche war also dieses Nebenproduct einwandfrei als Carbonsäureester des Dimethylphloroglucins charakterisiert worden. In der That ist die Substanz auch identisch mit dem Körper, den Herr Graetz aus dem Silbersalze der Dimethylphloroglucincarbonsäure nach dem von Herzig und Wenzel eingeschlagenen Verfahren erhalten hat und über den er auch seinerzeit in einer größeren Abhandlung berichten wird. Die bereits erwähnte auffallende Thatsache, dass bei der Verseifung dieses Esters direct Dimethylphloroglucin entstand und nicht Dimethylphloroglucincarbonsäure, konnte Herr Graetz aufklären, indem er nachwies, dass das dimethylphloroglucincarbonsaure Kalium sich mit überschüssigem Alkali unter Abspaltung von Kohlensäure in Dimethylphloroglucin zersetzen lässt.

Die Verbindung III wurde durch die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Productes als freie Phloroglucincarbonsäure erkannt.

0·2013 g lufttrockene Substanz ergaben 0·3309 g Kohlensäure und 0·0763 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOH + H_2O$
C	44·83	44·68
H	4·22	4·26

Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass die Verbindung beim Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von

Kohlensäure sich in Phloroglucin umwandeln lässt. Die Krystallwasserbestimmung des auf diese Weise erhaltenen Phloroglucins soll beigefügt werden:

0.4252 g lufttrockene Substanz ergaben, bei 100° getrocknet, eine Gewichtsabnahme von 0.0944 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$
H ₂ O	22.20	22.22

Was das relative Verhältnis der drei aus dem Reactionsgemische erhaltenen Verbindungen betrifft, so war die Ausbeute an Phloroglucincarbonsäureester in keinem Falle sehr gut. Die Menge der freien Phloroglucincarbonsäure stand bei allen Darstellungen zur Menge des constatirten Dimethylphloroglucincarbonsäureesters im Verhältnisse von 2:1.

Zur Entscheidung der Frage, ob die directe Substitution der Methylgruppe im Silbersalze oder im gebildeten Ester vor sich geht, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf Phloroglucincarbonsäureester versucht, wobei derselbe vollkommen unverändert blieb. Da die Verhältnisse bei diesem Versuche und bei der gewöhnlichen von mir befolgten Operationsweise doch zum Theil verschieden waren, so ist damit noch immer kein stringenter Beweis für die eine oder andere Art der Reaction erbracht, aber es ist immerhin wahrscheinlich gemacht, dass die Substitution der Methylgruppen in der That beim Silbersalz vor sich geht.

Das mir gesteckte Ziel, die Darstellung der Alkyläthersäuren, konnte ich leider bis jetzt nicht erreichen. Bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure verhielt sich der Ester vollkommen resistent und konnte gar keine Einwirkung nachgewiesen werden.

2 g Carbonsäureester wurden in 25 cm³ Methylalkohol gelöst und die Lösung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Dann wurde unter constantem Säurestrom eine Stunde lang aufgeköcht und wieder gesättigt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, die sich bei der Untersuchung als unveränderter Ester vom Schmelzpunkte 168 bis 171° erwiesen.

Ein zweiter negativer Versuch¹ wurde mit Natrium und Jodmethyl gemacht. Ich kochte 2 g Ester mit der gerechneten Menge Natrium und einem Überschusse an Jodmethyl zwei Tage lang am Rückflusse. Es ergab sich ein in Kali unlösliches, dickflüssiges Product, welches nach einigen Tagen Krystalle ausschied, die den Schmelzpunkt 50 bis 56° zeigten. Eine Methoxylbestimmung ergab das Resultat: 17·1% OCH₃, ein Wert, der zwar zur Aufklärung der Substanz nicht genügte, wohl aber in einer Beziehung vollkommenen Aufschluss gibt, indem unmöglich ein Ester einer Alkyläthersäure vorliegen konnte. Auch war die Ausbeute des erhaltenen Productes so minimal, dass ein weiteres Arbeiten in dieser Richtung als fruchtlos aufgegeben werden musste.

Aus dem Versuche mit Salzsäure und Alkohol war zu ersehen, dass durch die Ätherificierung die Acidität der freien Hydroxylgruppen in Relation zu den Hydroxylgruppen des Phloroglucins bedeutend abgenommen hat. Es war daher nicht uninteressant, zu untersuchen, wie sich der Ester in Bezug auf Acetylierung verhalten würde. In der That zeigte sich, dass ohne Anwendung von Natriumacetat auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid nur ein Diacetylderivat entsteht, während die vollkommene Acetylierung erst bei Zusatz von Natriumacetat vor sich geht.

½ g Ester wurde eine halbe Stunde lang mit 10 g Essigsäureanhydrid gekocht und dann das Ganze in kaltes Wasser gegossen. Das erhaltene Rohproduct zeigte den Schmelzpunkt 79 bis 81°, der beim mehrfachen Umkrystallisieren aus Methylalkohol auf 83 bis 86° stieg. Die Analysen dieses Körpers stimmten gut auf ein zweifach acetyliertes Product.

- I. 0·1048 g im Vacuum getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·0934 g AgJ.
 II. 0·2176 g im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 16·1 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

¹ Mit Rücksicht auf das Verhalten der symmetrischen Dioxybenzoesäure (Monatshefte, 10, 151) war es a priori nicht unmöglich, dass hier die Bildung von Pseudoäthern nur in ganz untergeordnetem Maße stattfinden würde.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_6H_2(OH)(OC_2H_3O)_2COOCH_3$
OCH ₃	11·76 —	11·57
C ₂ H ₃ O	— 31·81	32·09

Darauf wurde der Ester drei Stunden lang mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und mit der zehnfachen Anhydrid behandelt und ergab das Triacetylproduct, das aus Methylalkohol in prachtvollen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 77 bis 79° krystallisierte.

Die Acetylbestimmung stimmte, wenn auch nicht exact, so doch genügend, da durch die Behandlung mit Natriumacetat der Acetylgehalt um 7 0/10 gegen das Diacetylproduct in die Höhe gegangen war.

0·1650 g im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 15·2 cm³ 1/10 normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
C_2H_3O	$C_6H_2(O.C_2H_3O)_3COOCH_3$
39·61	41·75

Durch die Arbeiten von Weidel und Wenzel, Herzig und Theuer, Herzig und Hauser ist die Thatsache festgestellt, dass bei den Phloroglucinhomologen mit Eintritt der Methoxylgruppen eine deutliche Abschwächung der Alkylierungsfähigkeit der Hydroxylgruppen nachweisbar ist. Es ist nun interessant, dass bei den Carbonsäureestern ein derartiger Unterschied schon bei der Acetylierung nachgewiesen werden konnte, insofern der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid ohne Natriumacetat nur ein Monoacetylderivat liefert, während, wie oben schon erwähnt, der Ester der Phloroglucincarbonsäure unter gleichen Umständen das Diacetylproduct darstellen lässt. Bei

längerem Kochen mit Natriumacetat konnte auch von diesem Ester das Triacetylproduct erhalten werden.

$\frac{1}{2}$ g Substanz wurde mit 10 g Anhydrid eine halbe Stunde gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Das ausfallende Öl erstarrte und gab getrocknet den Schmelzpunkt 80 bis 95°, der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 98 bis 101° constant blieb. Die Analyse ergab Werte, die auf die Zahlen für ein Monoacetylproduct stimmten.

I. 0·1520 g im Vacuum getrocknete Substanz ergaben nach Zeisel 0·1418 g Jodsilber.

II. 0·2151 g im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $8\cdot 15\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normal Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2(OH)_2(O\cdot C_2H_5O)COOCH_3$
OCH ₃	12·36	—	12·20
C ₂ H ₅ O	—	16·29	16·93

Ein zweiter Versuch wurde mit Anwendung von Natriumacetat ausgeführt. $\frac{1}{2}$ g Substanz wurde mit der gleichem Gewichtsmenge Natriumacetat und der zehnfachen Essigsäureanhydrid drei Stunden lang behandelt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte das Product den Schmelzpunkt 124 bis 126° und ergab bei der Analyse eine auf ein Triacetylproduct stimmende Acetylzahl:

0·2169 g im Vacuum getrocknete Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel $19\cdot 1\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_6(CH_3)_2(O\cdot C_2H_5O)_3COOCH_3$
C ₂ H ₅ O	37·87		38·16

II. Über die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, von F. Wenzel.

Da durch den Eintritt einer alkylierten Carboxylgruppe die Acidität der Hydroxylgruppen des Phloroglucins, wie aus der vorstehenden Abhandlung hervorgeht, so sehr abgenommen

hatte, dass bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure eine Ätherisierung derselben nicht mehr eintrat, war es naheliegend, zum Zwecke der Gewinnung der Ätherester der Phloroglucin-carbonsäure von den Äthern des Phloroglucins auszugehen, um über die Carbonsäuren derselben, welche zudem aller Voraussicht nach beständiger sein mussten, als die Phloroglucin-carbonsäure selbst, zu den Estern zu gelangen.

Um aus den Phloroglucinäthern die Carbonsäure derselben darzustellen, wurde zuerst die Behandlung mit Kaliumhydrocarbonat nach Senhofer und Brunner unter den verschiedensten Bedingungen sowohl beim Mono- wie auch beim Dimethyläther des Phloroglucins versucht, doch konnte in keinem Falle der Eintritt einer Carboxylgruppe constatirt werden, indem stets nur der unveränderte Äther zurückgewonnen wurde.

Ein besseres Resultat ergab die Synthese von Kolbeschmidt, da beim Erhitzen der Natrium-, respective Kaliumverbindung der genannten Äther mit Kohlensäure unter Druck in beiden Fällen Kohlensäure angelagert wurde. Dabei führte der Phloroglucinmonomethyläther zur Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure. Der Dimethyläther des Phloroglucins lieferte einen Körper, welcher die für die Dimethyläthercarbonsäure geforderten Analysenzahlen gab und über dessen Verhalten nächstens berichtet werden soll.

Darstellung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

In einem kurzhalsigen Rundkolben von circa 300 cm^3 Inhalt wurden 1.64 g Natrium in absolutem Methylalkohol gelöst, 10 g Phloroglucinmonomethyläther zugegeben, und dann wurde nach erfolgter Lösung aus dem Wasserbade der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt. Die hinterbleibende, schaumige Masse wurde dann weiter im Ölbade bei 160 bis 180° durch 2 Stunden im Vacuum getrocknet. Der Kolben wurde nun erkalten gelassen, rasch in den Autoclaven gebracht, dieser evacuiert, dann mit Kohlensäure aus einer Stahlflasche bis zu einem Drucke von 5 Atmosphären gefüllt und 6 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt. Der Kolbeninhalt war dunkelroth geworden und löste sich in Wasser vollständig und leicht. Die wässrige Lösung enthielt neben dem Natriumsalze der Phloro-

glucinmonomethyläthercarbonsäure wenig Kohlensäures Natron und unveränderten Phloroglucinmonomethyläther, welcher letzterer durch Schütteln mit Äther entfernt wurde. Die Carbonsäure wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und schied sich fast vollständig in fester Form ab. Sie wurde durch Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Sodann wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, der Rest in eine Schale gegossen und mit Benzol versetzt. Bald schied sich die Carbonsäure in Form grauer derber Nadeln ab, welche in Äther und Alkohol leicht, in Wasser und Benzol aber wenig löslich sind und in reinem Zustande den scharfen Zersetzungspunkt 141° zeigen, bei welcher Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure Verflüssigung eintritt. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz, welche sich übrigens sehr schwer reinigen lässt und selbst nach oftmaligem Umkrystallisieren immer noch einen grauen Stich zeigt, ergab folgende mit den theoretischen gut übereinstimmenden Werte:

- I. 0·1986 g Substanz gaben 0·3780 g Kohlensäure und 0·0801 g Wasser.
 II. 0·2135 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2710 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2OCH_3 \cdot COOH$
C	51·91	—	52·17
H	4·48	—	4·35
OCH_3	—	16·76	16·85

Die Verwendung der Kaliumverbindung des Phloroglucinmonomethyläthers für die Darstellung der Carbonsäure erwies sich als weniger zweckmäßig, da dieselbe äußerst hygroskopisch ist und bei 180° schmilzt, durch welche Umstände sich die Ausbeute wesentlich verschlechtert.

Esterificierung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

Um den Methyl ester der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure zu gewinnen, wurden 2 g derselben, in 20 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt,

über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde durch Abdestillieren der Alkohol und die Hauptmenge der Salzsäure entfernt, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Wasser und Soda gewaschen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren einen gelben Syrup, der nach dem Trocknen im Vacuum einen Methoxygehalt von 37·43% zeigte. Nach abermaliger Behandlung mit Alkohol und Salzsäure und gleicher Aufarbeitung konnte der hinterbleibende hellgelbe Syrup durch Einimpfen eines Kryställchens von Phloroglucindimethyläther zum Erstarren gebracht werden und lieferte bei der Methoxybestimmung folgenden, mit dem für Phloroglucindimethyläther berechneten, genügend übereinstimmenden Wert.

0·1894 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5683 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	39·60	40·26

Es wurde also bei der Behandlung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure die Carboxylgruppe abgespalten und der Phloroglucindimethyläther gebildet.

Auch durch Erhitzen der Säure mit Natriummethylat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung konnte der Ester nicht erhalten werden. Es entstehen vielmehr bei dieser Reaction mehrere interessante Körper nebeneinander, welche Methyl am Kohlenstoff enthalten und über die später berichtet werden soll.

Rasch, in quantitativer Ausbeute und von völliger Reinheit konnte jedoch der Ätherester durch Einwirkung von Diazomethan auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure erhalten werden, und zwar in folgender Weise:

5 g Carbonsäure wurden fein zerrieben und getrocknet in 100 cm³ trockenem Äther vertheilt und dann eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 g in 100 cm³) allmählich zugefügt, solange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schließlich ein etwaiger kleiner Überschuss von Diazomethan durch Zugabe von etwas Carbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung wurden dann

kleine Quantitäten von Carbonsäure durch Ausschütteln mit Soda entfernt, so dass beim Abdestillieren des Äthers der Ester in farblosen Nadeln rein zurückblieb, welche in Äther und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den constanten Schmelzpunkt 114 bis 116° besitzen. Die Reinheit der Substanz ergibt sich aus der Analyse:

- I. 0·2016 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4007 g Kohlensäure und 0·1149 g Wasser.
 II. 0·1854 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4413 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OH)_2OCH_3 \cdot COOCH_3$
C	54·21	—	54·54
H	5·13	—	5·05
OCH ₃	—	31·42	31·31

Um jeden Zweifel über die Constitution dieser Verbindung auszuschließen, habe ich versucht, von derselben wieder zur Carbonsäure zurück zu gelangen. Beim Verseifen mit überschüssigem alkoholischem Kali wurde aber die Carboxylgruppe vollständig abgespalten und Phloroglucinmonomethyläther gebildet, der nach dem Ansäuern in quantitativer Menge durch Äther extrahiert wurde. Die Carbonsäure selbst konnte jedoch aus dem Ester durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure in sehr reinem Zustande erhalten werden. Der Ester löst sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf und wird selbst beim Erwärmen auf 80 bis 85° weder in nennenswerter Menge verseift, noch auch sonst irgendwie verändert. Beim Eingießen in Wasser scheidet er sich sofort in sehr feinen, weißen Krystallnadelchen wieder aus. Erwärmt man aber die schwefelsaure Lösung des Esters auf 90 bis 95°, so ist nach 10 Minuten der Ester ganz verseift, und beim Eingießen in Wasser fällt nun die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure als Haufwerk feiner Nadelchen aus, welche länger und dicker sind als die des Esters. Die so gewonnene Carbonsäure zeigte nach dem Ausschütteln mit Äther und Um-

krystallisieren aus Äther-Benzolgemisch den richtigen Schmelzpunkt 141°. Wird jedoch bei der Verseifung die Temperatur bis auf 100° gesteigert, so tritt bereits theilweise Abspaltung von Kohlensäure ein, und man erhält dann neben der Carbonsäure auch Phloroglucinmonomethyläther.

Den soeben beschriebenen Phoroglucinmonomethyläthercarbonsäuremethylester hat in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium Herr Tölk auch durch Einwirkung von Diazomethan auf den Phoroglucincarbonsäuremethylester erhalten und durch Darstellung des Acetylproductes genauer charakterisiert. Zur Identificierung der beiden Ätherester, welche den gleichen Schmelzpunkt hatten, habe ich daher auch aus der von mir dargestellten Verbindung ein Acetylproduct durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hergestellt. Dasselbe schied sich beim Eingießen in Wasser in fester Form ab und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 92 bis 94°, wie auch Herr Tölk ihn gefunden, der in einer weiteren Abhandlung über diesen Körper genauer berichten wird.
