

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

(II. Abhandlung)

von

J. Herzig und F. Wenzel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. October 1901.)

Vor einiger Zeit haben wir bereits¹ kurz angekündigt, dass die Einwirkung von Diazomethan auf die Phloroglucincarbonsäure mit gutem Erfolge in Anwendung kommen konnte, um die Reindarstellung der verschiedenen Ätherester zu bewerkstelligen. In der That lässt sich diese Reaction, über deren experimentelles Ergebnis Herr Tölk weiterhin berichten wird, so regulieren, dass man jedes Zwischenproduct beliebig erhalten kann, und die Einwirkung geht bei Anwendung eines genügenden Überschusses an Diazomethan bis zur Bildung des Methylsters des Phloroglucincarbonsäuretrimethyläthers.

Für die Darstellung der letzteren Verbindung ist, vom Ester des Dimethyläthers ausgehend, die Alkylierung mittels Kali und Jodmethyl viel bequemer, insofern als hier, wie beim Phloroglucin selbst, bei Anwesenheit zweier Methoxygruppen die dritte Hydroxylgruppe derart fixiert erscheint, dass keine Bildung von sogenannten Pseudoäthern mehr stattfindet.

Wie übrigens aus dem experimentellen Theil ersehen werden kann, war Herr Tölk außerdem in der Lage, durch Condensation von Phloroglucintrimethyläther mit Chlorkohlensäuremethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid direct den Methylster des Phloroglucincarbonsäuretrimethyläthers darzustellen.

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

Neuerdings ist es uns übrigens gelungen, den Aldehyd des Phloroglucintrimethyläthers darzustellen, welcher sich sehr leicht in die entsprechende Säure umwandeln lässt.

Die Reaction des Diazomethans auf die Carbonsäuren der homologen Phloroglucine geht ebenfalls ganz leicht vor sich, nur konnte Herr Graetz bei der Methyl-, respective Dimethylphloroglucincarbonsäure nicht weiter als zur Bildung des Esters der Monomethyläthercarbonsäuren gelangen.

Die Bildung der alkylierten Phloroglucincarbonsäureester ist damit erledigt, insofern als wir für jede Verbindung eine gute, glatt verlaufende Reaction namhaft gemacht haben. Wir können weiterhin noch hinzufügen, dass man, wie noch erörtert werden soll, je nach der Art der Verseifung es in der Hand hat, von den alkylierten Estern entweder zu den alkylierten Phloroglucinen oder zu den Carbonsäuren derselben zu kommen.

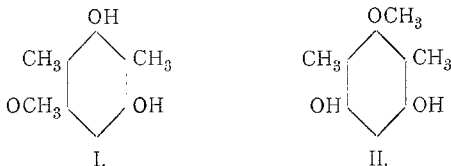
Von diesen Thatsachen abgesehen ergeben sich aber auch sehr bemerkenswerte theoretische Verhältnisse, welche nunmehr besprochen werden sollen.

Durch die Arbeiten von Konya¹ und Bosse² ist die Stellung der Methoxylgruppen im Mono- und Diäther des Methylphloroglucins und im Monoäther des Dimethylphloroglucins mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden, und es ergab sich das im Vorhinein plausible Resultat, dass im Monoäther die Methoxylgruppe in der Parastellung zum Methylreste sich befindet und dass die Diäther die Stellung Orthopara und nicht Diortho besitzen. Es entstand nun die Frage, wie sich die Lage gestalten würde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Carboxylgruppen oder mit anderen Worten, welche Gruppe ein größeres sterisches Hindernis bildet. Nun konnte Herr Graetz durch Verseifung des Esters der Dimethylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure einen Dimethylphloroglucinmonomethyläther erhalten, welcher mit dem direct aus Dimethylphloroglucin darstellbaren isomer ist.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

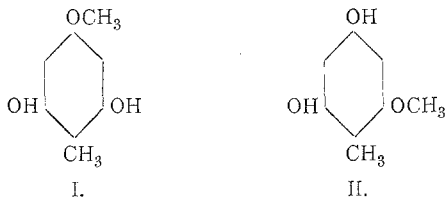
² Ebenda, XXI, 1021.

Nachdem für letzteren von Bosse¹ die Formel I erwiesen wurde, bleibt für den neuen isomeren Körper nur die Formel II übrig.



Bei der Methylierung der homologen Phloroglucincarbonsäuren tritt also die Methylgruppe in Parastellung zur Carboxylgruppe und man kann also ganz allgemein bei der Zersetzung dieser alkylierten Derivate Äther erhalten, die durch directe Alkylierung der homologen Phloroglucine mit Alkohol und Salzsäure nicht darstellbar sind.

Von diesen Behelfen konnten wir Gebrauch machen zur Darstellung einer Verbindung, welche Boehm² bei seinen ausgezeichneten Studien in der Filixsäuregruppe erhalten hatte. Es war dies ein Methylphloroglucinmonomethyläther, welcher mit dem von Weidel³ direct aus Methylphloroglucin erhaltenen isomer war. Der Verbindung von Boehm musste daher die Formel II zukommen, da, wie bereits erwähnt, dem Äther von Weidel die Formel I zuerkannt werden muss.

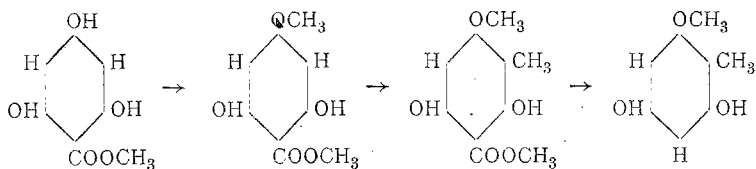


Nun ist es andererseits dem Einen von uns gelungen, wie des Näheren beschrieben werden soll, durch Behandeln des Esters der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit Kali und Jodmethyl unter bestimmten Bedingungen zum nächsten Homologen aufzusteigen. Berücksichtigt man das oben Gesagte, so sieht man, dass letztere Verbindung den isomeren Äther von Boehm liefern müsste.

¹ L. c.

² Ann., 302, 187.

³ Monatshefte für Chemie, XIX, 230.

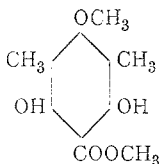


Diese Schlussfolge hat sich auch vollkommen bewährt, indem der auf diesem Wege dargestellte Äther alle Eigenschaften der von Boehm beschriebenen Verbindung gezeigt hat. Aus dieser Betrachtung lassen sich aber noch andere interessante Beziehungen ableiten, die wir in der Folge genauer studieren wollen. Während beim Phloroglucin selbst identische Verbindungen erhalten werden, ob man nun den Monoäther nach Kolbe-Schmidt in Carbonsäure umwandelt und diese alkyliert oder den Phloroglucincarbonsäureester mit Diazomethan methyliert, kann dies bei den homologen Phloroglucinen nicht mehr der Fall sein. Vielmehr müssten bei denselben die Ätherester isomer sein, wenn die bisher beobachteten Gesetzmäßigkeiten in allen Fällen statthaben.

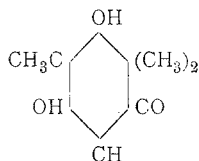
Bei Gelegenheit des Studiums des Verhaltens des Phloroglucinmonomethyläthermethylesters gegen Kali und Jodmethyl ist es weiterhin gelungen, einen zweiten von Boehm¹ erhaltenen und glänzend charakterisierten Körper künstlich zu erhalten, die Filicinsäure. Der Weg zu dieser Verbindung ist aber vorläufig noch nicht genügend klar und übersichtlich, als dass man von einer glatten Synthese dieses Dimethyldioxycyclohexadionens sprechen könnte.

Immerhin ersieht man aber aus dem bereits Erwähnten, dass durch die Behandlung dieser Ätherester nach Herzig und Zeisel eine neue Möglichkeit zur Darstellung bestimmter Homologen des Phloroglucins eröffnet ist. Das Studium dieser Einwirkung verspricht auch einige Aufklärung in Bezug auf den Chemismus dieser Reaction. So kann man z. B., wenn alle bisherigen theoretischen Betrachtungen zutreffend sind, bei der Behandlung des Ätheresters von der Configuration

¹ Ann., 307, 249.



nur die Bildung eines Derivates des noch unbekanntes Trimethylphloroglucins von der Configuration



erwarten. Anzeichen für die Existenz dieses isomeren Trimethylphloroglucins finden sich übrigens bereits in den Arbeiten von Altmann¹ und Herzig und Theuer.²

Wir gedenken nun, auch in dieser Richtung die dargestellten Ätherester zu studieren und erwarten uns davon recht wichtige, theoretisch interessante Aufschlüsse.

Die dargestellten Ätherester zeichnen sich leider nicht durch besondere Condensationsfähigkeit aus, und wir können uns über die Methodik vorläufig noch nicht aussprechen. Doch soll auch hier das Studium weiter fortgesetzt werden und wir hoffen, auch darüber bald berichten zu können.

Wir müssen schließlich noch auf einen Umstand zurückkommen, der uns für die Chemie der Filixsäuregruppe von Bedeutung erscheint. Bei der Zersetzung der Filixsäure mit Natronlauge und Zinkstaub hat bekanntlich Boehm³ neben Filixsäure, Phloroglucin, Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin nachgewiesen. Die Annahme, dass alle vier Reste im Moleküle der Filixsäure vorgebildet vorhanden seien, kann nach Boehm kaum ernstlich in Betracht kommen. Andererseits sind die bisher gemachten Versuche zum Abbau des Trimethylphloroglucins, welche Boehm und Weidel und

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 224.

² Ebenda, XXI, 865.

³ Ann., 302, 187.

Wenzel¹ publiciert haben, nahezu negativ ausgefallen. Boehm sieht sich daher zu der Annahme gedrängt, dass aus dem höchst molecularen Trimethylphloroglucin durch allerdings augenblicklich nicht zu übersehende und durch Analoga zu stützende secundäre Reactionen die drei anderen Phenole gebildet werden.

Einen Beitrag zur Lösung dieser wichtigen Frage² glauben wir möglicherweise liefern zu können mit der Beobachtung, dass wir es in der Hand haben, bei der Verseifung der Ätherester je nach der Menge des Alkalis entweder zu den Carbonsäuren oder zu den Äthern der Phloroglucine zu gelangen. Wenn man im Reste der Filixsäure drei gleichartige Gruppen annehmen würde, welche bei einer bestimmten Reaction einerseits die Methyl-, andererseits die Carboxylgruppe zu bilden in der Lage wären, könnte man die Bildung der vier homologen Körper aus einer präformiert vorhandenen Verbindung mit den drei Seitenketten erklären. Vielleicht werden sich übrigens in der Folge auch andere Gruppen ebenso leicht in alkalischer Lösung abspaltbar erweisen als die Carboxylgruppe. Jedenfalls liegt in dieser Richtung die Möglichkeit zur Aufhellung dieser Thatsache, nachdem sich die Methylgruppe als sehr resistent erwies.

I. Über die Alkylierung der Phloroglucincarbonsäure, von Rudolf Tölk.

Methylester der Phloroglucincarbonsäure.³

Zur Darstellung desselben wird trockene Phloroglucincarbonsäure⁴ in einem Kölbchen mit entwässertem Äther aufgeschlemmt und hiezu ätherische Diazomethanlösung⁵ nach und nach unter Kühlung und häufigem Umschütteln gegossen, wobei sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung der Carbonsäureester bildet.

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 265.

² Dieses Problem ist während des Erscheinens dieser Arbeit von Boehm selbst (Ann. 318, S. 253) glänzend gelöst worden.

³ Herzig und Wenzel, Ber., 32, 3541; Altmann, Monatshefte für Chemie, XXII, 137.

⁴ Skraup, Monatshefte für Chemie, X, 724.

⁵ v. Pechmann, Ber., 27, 1888; 28, 855.

Verwendet wurden zur Methylierung immer Partien zu 8 g Carbonsäure und die aus 10 g 33procentiger wässriger Methylaminlösung und 12 g Chlorkohlensäureäthylester erhaltliche Quantität Diazomethan.

Der hiebei zur Vermeidung von höher alkylierten Producten angewendete Überschuss von Carbonsäure wird der ätherischen Lösung des Esters durch Schütteln mit Kaliumbicarbonatlösung entzogen, worauf man den Ester nach dem Abdunsten des Äthers als weiße Krystallmasse vom Schmelzpunkte 174 bis 176° erhält; nach Altmann¹ liegt der Schmelzpunkt bei 170 bis 172°.

Das spurenweise Auftreten von höher alkylierten Estern ist selbst bei möglichster Vermeidung eines Überschusses von Diazomethan nicht immer zu vermeiden, wodurch der Schmelzpunkt des Rohmaterials bisweilen auf 160° herabgedrückt wird. In diesem Falle reinigt man den Ester durch Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol oder besser durch Auskochen mit Benzol.

Eine zur Orientierung dienende Methoxylbestimmung des Rohmaterials vom Schmelzpunkte 174 bis 176° lieferte folgendes Resultat:

0·1980 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·2636 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

OCH ₃	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Gefunden}}$	17·56	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{Berechnet für}}$	$\underbrace{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{COOCH}_3}_{16\cdot85}$
--------------------------	---	-------	--	--

Ich konnte mich für die weiteren Arbeiten mit diesem Werte begnügen, da die nächste in Betracht kommende Verbindung, der Carbonsäureester des Phloroglucinmonomethyläthers, einen Gehalt von 31·35% OCH₃ aufweist.

Während sich die Darstellung des Esters aus dem Silbersalze der Phloroglucincarbonsäure nach Altmann² umständlich gestaltet, und die Ausbeuten durch das Auftreten von Nebenproducten sehr beschränkt sind, führt diese Darstellung wesentlich einfacher und schneller zum Ziele mit fast quantitativen Ausbeuten.

¹ L. c.

² L. c.

Monomethyläther des Phloroglucincarbonsäureesters.

Mit 8 g in wenig Äther vertheiltem Carbonsäureester wurde, wie oben, eine weitere Methylierung durch ätherische Diazomethanlösung vorgenommen. Die Reaction ist eine bedeutend schwächere als bei der Methylierung der Carbonsäure.

Wie bei der Darstellung des Carbonsäureesters muss auch hier ein Überschuss von Diazomethan möglichst vermieden werden, was am besten dadurch zu erreichen ist, dass man die Diazomethanlösung in kleinen Partien zur Lösung des Carbonsäureesters hinzugießt und erst, wenn die Stickstoffentwicklung erheblich nachgelassen hat, wieder eine neue Quantität Diazomethan in Reaction treten lässt.

Nach kurzer Zeit scheidet sich, falls man in concentrirter Lösung gearbeitet hat, der Monomethylätherester in Form von kleinen farblosen Nadeln aus. Das nach dem Abdunsten des Äthers gewonnene und durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gereinigte Reactionsproduct zeigte einen constanten Schmelzpunkt von 114 bis 116°.

Eine Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·2046 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4892 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2OCH_3COOCH_3$
OCH ₃	31·54	31·31

Die Ausbeuten an Ester sind gut.

Obwohl theoretisch die Möglichkeit von zwei isomeren Carbonsäureestern des Monomethyläthers vorliegt, konnte bis jetzt nur eine Form beobachtet werden, und hat sich der von mir gefundene Ester vollkommen identisch erwiesen mit der von Wenzel¹ dargestellten Verbindung, welche er durch Methylierung der nach der Kolbe-Schmidt'schen Synthese erhaltenen Monomethyläthercarbonsäure mit Diazomethan erhielt.

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 148.

Acetylproduct des Monomethylätheresters.

Zur näheren Charakterisierung des Monomethylätheresters habe ich ein Acetylproduct desselben dargestellt.

2 g entwässertes Natriumacetat, 4 g Monomethylätherester, 40 g Essigsäureanhydrid wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr $1\frac{1}{2}$ Stunden lange gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Das sich anfangs ölig abscheidende Acetylproduct erstarrte bald krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisiert in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 92 bis 94° erhalten.

Die Analysen lieferten folgendes Resultat:

- I. $0\cdot2041$ g Substanz (vacuumtrocken) lieferten $0\cdot4145$ g Kohlensäure und $0\cdot0924$ g Wasser.
 II: $0\cdot1962$ g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel $0\cdot3367$ g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OC_2H_3O)_2OCH_3COOCH_3$
C	55·38	—	55·31
H.....	5·03	—	4·96
OCH ₃	—	22·63	21·98

Es lag also ein Diacetylproduct vor, welches ebenfalls mit dem von Wenzel¹ dargestellten Acetylproduct identisch ist.

Eine Verseifung wurde auf folgende Weise bewerkstelligt:

$3\cdot2$ g Acetylproduct, 5 g Ätzkali in 150 cm³ Alkohol gelöst, wurden 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkelrothes Öl, welches nicht krystallisierte und daher durch eine Vacuumdestillation gereinigt wurde. Nun erstarrte es krystallinisch und zeigte, aus Wasser umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 70 und 77° . Da

¹ L. c.

dieser Schmelzpunkt mit dem des Phloroglucinmonomethyläthers übereinstimmt, war bei der Verseifung auch Abspaltung von Kohlensäure eingetreten.

Dimethyläther des Phloroglucincarbonsäuremethylesters.

Die bei der Methylierung des Phloroglucincarbonsäureesters erhaltene ätherische Lösung des Monomethylätheresters wird mit einer weiteren, zur Einführung einer dritten Methylgruppe ausreichenden Quantität ätherischer Diazomethanlösung versetzt und 12 Stunden stehen gelassen.

Nach dieser Zeit ist fast der gesammte Dimethylätherester, der in Äther schwer löslich ist, in derben farblosen Krystallen auskrystallisiert, wobei immer noch ein Überschuss von Diazomethan, welcher an der Reaction nicht mehr theilgenommen hatte, constatirt werden konnte.

Die Ausbeute an Rohmaterial beträgt circa 50%.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol fällt der schwer lösliche Dimethylätherester in prachtvollen farblosen Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt von 107 bis 109° zeigen.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

- I. 0.2082 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0.4312 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.
- II. 0.1821 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0.6025 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2OH(OCH_3)_2COOCH_3$
C	56.48	—	56.60
H	5.39	—	5.66
OCH ₃	—	43.64	43.86

Trimethyläther des Phloroglucincarbonsäuremethylesters.

Die Darstellung des Trimethylätheresters aus dem Dimethylätherester war leicht durch Alkylierung mit Jodmethyl und Kali zu bewerkstelligen.

4 g Diätherester wurden in 100 cm^3 einer methylalkoholischen Lösung von 5 g Ätzkali gelöst und mit 15 g Jodmethyl circa 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Hierauf habe ich ungefähr zwei Drittel des Alkohols und den Überschuss des Jodmethyls abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit mit wässerigem Kali in der Kälte entschieden alkalisch gemacht und dann ausgeäthert.

Aus dem Äther krystallisierten beim Erkalten farblose Tafeln vom Schmelzpunkte 60 bis 68°. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus circa 70% Methylalkohol wurde der Ester in Form von weißen Nadeln mit einem constanten Schmelzpunkte von 67 bis 70° erhalten (Ende des Schmelzpunktes wegen Bläschenbildung unscharf).

Die Analysen stimmen auf den Trimethylätherester:

- I. 0.1999 g Substanz (vacuumtrocken) gaben 0.4299 g Kohlensäure und 0.1109 g Wasser.
 II. 0.1680 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0.6960 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
C	58.66	—	58.41
H	6.17	—	6.19
OCH_3	—	54.65	54.87

In den letzten Laugen von der Mono- und Diätheresterdarstellung, wo sich die in Methylalkohol am leichtesten löslichen Producte angehäuft hatten, ließ sich auch der leicht lösliche Trimethylätherester vermuthen, und dies umsomehr, als dieselben einen tiefen Schmelzpunkt (um 70°) zeigten.

Aus diesem durch Methylalkohol nicht mehr zu trennenden Gemisch habe ich auf folgende Weise eine Isolierung des Triätheresters vorgenommen.

Das Gemenge wurde in Alkohol gelöst und zu demselben ein Überschuss einer alkoholischen Lösung von Kali gegeben. Der in Kali unlösliche Theil musste voraussichtlich der Trimethylätherester sein.

Thatsächlich zeigte es sich, dass beim Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Äther ein Körper in Lösung gegangen war, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 70procentigem Methylalkohol in schönen tafelförmigen Krystallen krystallisierte (Schmelzpunkt 66 bis 69°).

Eine zur Controle gemachte Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·1400 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·5821 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
OCH_3	54·84	54·87,

womit der theoretische Nachweis, dass sich auch der Triätherester durch directe Methylierung mittels Diazomethan bildet, erbracht war.

Doch ist diese Beobachtung nur von rein theoretischem Interesse, da für eine praktische Darstellung auf diesem Wege die Ausbeuten viel zu gering wären.

Überhaupt zeigt es sich, dass sich die energische Wirkung des Diazomethans als esterificierendes Agens bei den höher methylierten Äthern immer mehr und mehr abschwächt; man sieht dies sowohl an der immer geringer werdenden Lebhaftigkeit der Stickstoffentwicklung bei der Methylierung selbst, als auch an der Abnahme der Ausbeuten. Vom Triätherester sind trotz Überschusses von Diazomethan nur Spuren erhältlich.

Beim Monomethylphloroglucin ist nach Graetz (siehe Mittheilung IV) die Einwirkung von Diazomethan noch mehr abgeschwächt; hier bleibt die Reaction schon beim Monomethylätherester stehen.

II. Darstellung des Phloroglucintrimethylätheresters durch Condensation von Phloroglucintrimethyläther mit Chlorkohlensäuremethylester, von R. Tölk.

Diese Darstellung hat vor der oben beschriebenen Methode der Diazomethanmethylierung und weiteren Alkylierung des

Diätheresters den entschiedenen Vortheil, dass man, falls genügend Material zur Hand ist, sich rasch jede beliebige Quantität Ester darstellen kann, was für weitere Arbeiten von diesem Punkte aus von größter Wichtigkeit ist.

Nach zahlreichen Versuchen habe ich folgende Methode als die beste gefunden:

Trockener Phloroglucintrimethyläther (nach dem Verfahren von Friedländer und Schnell¹ aus den Cotorindenrückständen mit Ausbeuten bis 46% [roh] dargestellt) wird in einem weithalsigen Kolben in der theoretischen Quantität Chlorkohlensäuremethylester zur Lösung gebracht und nach Einschalten eines Chlorcalciumrohres unter Eiskühlung nach und nach feingepulvertes, frisch bereitetes Aluminiumchlorid (dieselbe Menge wie Trimethyläther) eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich hiebei braunroth und wird allmählich zähflüssig. Durch fleißiges Umschütteln kann das Aluminiumchlorid ganz oder zum größten Theil in Lösung gebracht werden, wodurch die Einwirkung desselben durchgreifender wird.

Man lässt das Reaktionsgemisch, im Kolben vor Feuchtigkeit geschützt, 12 bis 15 Stunden stehen, gießt es unter Rühren auf klein zerschlagenes Eis und unterwirft sodann die gesammte Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation. Hiedurch wird der unveränderte Trimethyläther übergetrieben, während der entstandene Ester, durch Wasserdampf unverseifbar, als mehr oder weniger verunreinigtes Öl in der Retorte zurückbleibt. Dieses Öl wird mit Äther extrahiert.

Um das Rohproduct von den anhaftenden braunen Farbstoffen zu befreien, kann man es entweder mit wenig Äther anrühren, wobei der Farbstoff leicht in Lösung geht, oder man löst in Äther und fällt mit Ligroin, in welchem Falle man den Ester in Form von weißen, rosettenförmig aneinander gelagerten Nadeln erhält. Zur weiteren Reinigung kann das Product noch aus wässerigem Methylalkohol, wie früher erwähnt, umkrystallisiert werden.

Eine Methoxylbestimmung des reinen Productes vom richtigen Schmelzpunkte lieferte folgendes Resultat:

¹ Ber., 30, 2152.

0·1495 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·6196 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$
OCH ₃	54·67	54·87

Die besten Ausbeuten an Rohmaterial betragen circa 45% der theoretisch geforderten Menge.

Käufliches Aluminiumchlorid ist als Condensationsmittel nicht anwendbar, da sich nur äußerst wenig condensiert und außerdem noch ein Theil des Trimethyläthers entmethyliert wird.

Als Nebenproduct geht bei der Wasserdampfdestillation ein farbloses bis gelb gefärbtes Öl mit über, welches einen Theil des unveränderten Trimethyläthers aufgelöst enthält, der auch nach längerem Stehen auskrystallisierte. Dieses Öl konnte, da mir nur geringe Quantitäten zur Verfügung standen, nicht näher untersucht werden.

Mit dem unveränderten Trimethyläther gieng gegen Ende der Wasserdampfdestillation auch ein Körper über, welcher den Schmelzpunkt 100 bis 105° zeigte. Derselbe konnte durch Benzol gereinigt werden und erwies sich als Dimethylätherester vom richtigen Schmelzpunkte. Eine Elementaranalyse dieses Körpers stellte obige Annahme vollkommen sicher.

Es war ferner noch bei einem Versuch ein in Benzol schwer löslicher Körper entstanden, wahrscheinlich durch zu lange Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Reaktionsgemisch. Diese Verbindung zeigte schließlich einen constanten Schmelzpunkt von 185 bis 187° und krystallisiert aus Benzol in schönen rhombischen Blättchen.

Leider konnte ich wegen Mangel an Material nur eine Analyse davon machen. Nachstehend das Ergebnis derselben.

0·2217 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4353 g Kohlensäure und 0·1040 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_7$
C	53·56	53·33
H	5·21	5·18

Das Resultat stimmt, wie ersichtlich, auf einen Dicarbonsäureester des Phloroglucindimethyläthers. Selbstverständlich lässt sich ohne Methoxylbestimmung kein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung ziehen, obwohl bei demselben Versuche eine Entmethylierung durch das Auftreten des Dimethylätheresters constatirt wurde.

III. Darstellung der Äthersäuren, von R. Tölk.

Phloroglucindimethyläthercarbonsäure.

Zur Darstellung derselben habe ich 1 g Ester mit einem Überschuss von concentrirter Schwefelsäure (3 bis 5 cm^3) im Wasserbade auf circa 80° erhitzt, wobei der größte Theil des Esters verseift wird (gegen 90° wird schon stark Kohlensäure abgespalten). Das Reactionsgemisch wird in Eiswasser gegossen, wobei sich unveränderter Ester und die Carbonsäure als weiße Flocken sofort ausscheiden. Um die Säure zu isolieren, stellt man mit Bicarbonat nach dem Abfiltrieren des Niederschlages das Kalisalz dar, welches in wässriger Lösung mit Äther behufs Reinigung durchgeschüttelt wird. Hierauf wird die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und kann durch ein Gemisch von Alkohol und Äther extrahirt werden.

Die Säure wird aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt, in sehr feinen weißen Nadeln erhalten, deren Zersetzungspunkt bei 150° liegt, wobei auch Schmelzen der Substanz eintritt.

Die Analysen lieferten folgende Werte:

- I. 0·2185 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·4371 g Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.
- II. 0·2016 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4776 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		$C_6H_2OH(OCH_3)_2COOH$
C	54·56	—		54·54
H	5·11	—		5·05
OCH_3	—	31·25		31·31

Die Carbonsäure ist, wie dies noch von der Trimethyläthercarbonsäure näher berichtet werden wird, auch durch Verseifung mit verdünnter alkoholischer Lauge erhältlich, und konnte das Entstehen beider Säuren durch Verseifung mit metallischem Natrium in Xylollösung ebenfalls festgestellt werden.

Die Phloroglucindimethyläthercarbonsäure wurde, wie mir Herr Dr. Wenzel mittheilt, auch bei der Behandlung der Natriumverbindung des Phloroglucindimethyläthers mit Kohlensäure unter Druck in derselben Weise, wie dies für Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure beschrieben ist,¹ und mit gleich guter Ausbeute erhalten. Dieselbe wurde aus Äther-Benzol in farblosen Nadeln erhalten und zeigte den Zersetzungspunkt 152 bis 154°. Die ausgeführten Analysen zeigen die Reinheit der Substanz:

- I. 0·2100 g Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·1038 g Wasser und 0·4178 g Kohlensäure.
 II. 0·2003 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·4696 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2OH(OCH_3)_2COOH$
C	54·26	—	54·54
H	5·49	—	5·05
OCH ₃	—	30·94	31·30

Zur weiteren Charakterisierung stellte Wenzel mittels reinen Baryumcarbonats ein Baryumsalz dar, welches aus heißem Wasser umkrystallisiert werden konnte und sich dabei in glänzenden Nadeln abschied. Seine normale Zusammensetzung ergibt sich aus der folgenden Barytbestimmung:

0·1906 g Substanz (bei 100° getrocknet) lieferten 0·0862 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$[C_6H_2OH(OCH_3)_2COO]_2Ba$
Ba	26·59	25·80

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 146.

Phloroglucintrimethyläthercarbonsäure.

Die Versuche, mit concentrirter Schwefelsäure den Trimethylätherester zu verseifen, misslingen, indem selbst bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure abgespalten wurde.

Nun habe ich, ähnlich wie beim Diätherester, eine Verseifung mit Natrium in Xylollösung versucht, und zwar in folgenden Mengenverhältnissen: 1 g Trimethylätherester, 0·5 g Natrium (in Drahtform), 10 cm^3 wasserfreies Xylol.

Da sich die Einwirkung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam vollzog und das Natrium sich in eine undurchlässige Schichte von Natriumsalz der Carbonsäure einhüllte, wurde bis zum Sieden des Xylols erhitzt, und die Flüssigkeit häufig umgeschüttelt, um dieselbe mit geschmolzenem Natrium möglichst in Berührung zu bringen.

Nachdem das überschüssige Natrium durch Hinzugießen von absolutem Alkohol aufgelöst worden war, wurde in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet (4 bis 5 Stunden), um das gebildete Natriumäthylat zu zersetzen. Man verdünnt sodann mit Wasser, zieht die wässrige Lösung vom Xylol ab und schüttelt dieselbe noch mit etwas Äther durch. Hierauf wird, wie gewöhnlich, die Säure in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Ausbeute 30 % Rohproduct.

Da diese Ausbeute nicht zufriedenstellend war, so habe ich, trotz der Befürchtung einer Entcarboxylierung, einen Verseifungsversuch mit verdünntem alkoholischen Kali gemacht, wobei es sich gezeigt hat, dass diese Gefahr gar nicht in dem Maße, wie angenommen, besteht.

2 g Trimethylätherester wurden mit der doppelten theoretischen Menge von Kali (1·2 g) in 10 cm^3 circa 50 % Alkohol 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und leitet, wie oben, Kohlensäure ein, bis mit Phenolphthaleïn keine Rothfärbung mehr eintritt.

Hierauf wird, wie oben, mit Äther durchgeschüttelt, die Säure dann ausgefällt, abgesaugt und der Rest ausgeäthert.

Sie krystallisiert aus ungefähr 50 % Alkohol in farblosen Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 140 bis 141° liegt, wobei Schmelzen der Substanz eintritt.

Die Ausbeuten waren fast quantitativ. Resultat der Analysen:

- I. 0·1995 g Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·4147 g Kohlensäure und 0·0982 g Wasser.
 II. 0·1495 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0·4984 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_2(OCH_3)_3COOH$
C	56·70	—	56·60
H	5·47	—	5·66
OCH_3	—	43·97	43·86

Dieselbe Carbonsäure erhielt Herr Gehring durch Oxydation des Phloroglucintrimethylätheraldehydes mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, und gelang es ihm auch, durch Alkylierung der gebildeten Säure mit Jodmethyl und Kali den Trimethylätherester vom richtigen Schmelzpunkte darzustellen.

Herr Dr. H. Meyer in Prag hatte die Liebenswürdigkeit, mit Thionylchlorid nach seiner Methode des Säurechlorid darzustellen, welches mit Methylalkohol wieder den Ester zurückbildet.

IV. Einwirkung von Diazomethan auf die homologen Phloroglucin-carbonsäuren, von Bruno Graetz.

Im Anschlusse an die oben geschilderten Versuche von R. Tölk war es von Interesse, das Verhalten der homologen Phloroglucin-carbonsäuren, welche aus ihren Kalisalzen in bekannter Weise mittels eisgekühlter verdünnter Säure abgeschieden wurden, gegen Diazomethan zu studieren.

Die Diazomethanlösung wurde genau nach der Vorschrift von Pechmann¹ gemacht. Es wurden hiebei 100 g Nitrosomethylurethan verarbeitet. Dieses wurde immer in Portionen getheilt, die je 10 g Methylamin oder 8·5 bis 9 g Methylurethan entsprachen und jedesmal nur eine bis zwei solcher Portionen zur Darstellung von Diazomethan verwendet.

¹ Ber., 28, 1, 855.

Bei der Esterificierung wird am besten die berechnete Menge Diazomethanlösung zur Carbonsäure gegeben. Verfährt man umgekehrt, so geht die Reaction zum Theil weiter, und es bildet sich schon etwas Ätherester.

Mit der Menge Diazomethan, die nach Pechmann aus einer Portion Nitrosoproduct gewonnen wird, lassen sich circa 10 g Carbonsäure esterificieren, was der theoretischen Menge entspricht. Beim allmählichen Zugeben der mit trockenem Äther auf circa 250 cm^3 verdünnten Diazomethanlösung zu 10 g fein pulverisierter, völlig trockener Carbonsäure tritt jedesmal heftige Reaction unter Stickstoffentwicklung ein, welche sofort aufhört, wenn sämtliche Carbonsäure esterificiert ist. Am besten wendet man stets einen kleinen Überschuss von Carbonsäure an. Nach einer halben Stunde wird von dem Ausgeschiedenen, das zum Theil anorganisch ist, abfiltriert und die Lösung mit wässrigem Kaliumhydrocarbonat (10 g) ausgeschüttelt, um die überschüssige Carbonsäure als Kalisalz zu entfernen. Nach dem Abdestillieren und Verdunsten der ätherischen Lösung bleiben circa 10 g einer weißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte 143 bis 146° zurück. Die Bicarbonatlösung zeigt beim Ansäuern, dass nur die dem Überschuss entsprechende Carbonsäure der Reaction entgangen ist. Das Product vom Schmelzpunkte 143 bis 146° erwies sich ohne weitere Reinigung als Methylphloroglucincarbonsäuremethylester. Zur Sicherheit kann man mit wenig Chloroform einmal auskochen, im Vacuum trocknen, dann aus wenig Methylalkohol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt bleibt constant bei 144 bis 145°.

- I. Methoxylbestimmung der vacuumtrockenen Substanz nach Zeisel: 0·1780 g Substanz, 0·2164 g Jodsilber.
 II. Die Elementaranalyse ergab: 0·1969 g Substanz (vacuumtrocken), 0·3915 g CO₂, 0·0943 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H(CH_3)(OH)_3COOCH_3$
C	—	54·23	54·54
H	—	5·32	5·05
OCH ₃	16·04	—	15·65

Die drei freien Hydroxylgruppen lassen sich acetylieren. Es wurden 2 g Ester mit 1.5 g Natriumacetat und 16 g Essigsäureanhydrid eine Stunde mit aufgesetztem Steigrohre gekocht, die abgekühlte Lösung in viel Wasser gegossen, worin das Öl bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt bei 103 bis 104° constant.

Die vacuumtrockene Substanz liefert bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0.2045 g Substanz, 0.1510 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)(OC_2H_3O)_3COOCH_3$
OCH ₃	9.74	9.57

Die Acetylbestimmung nach Wenzel scheint ohne Modification auf diese Körper nicht anwendbar zu sein. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure tritt vermuthlich Condensation zweier Molecüle ein, wie sie von Herzig¹ schon beobachtet wurde. Die Reaction wurde nicht weiter untersucht.

Monoäther des Methylphloroglucincarbonsäureesters.

Die Einwirkung von Diazomethan bleibt bei der Bildung des Esters nicht stehen. Allmählich entsteht auch der Monoäther. 8 g Ester wurden mit einer Portion Diazomethanlösung (auf 100 cm³ verdünnt) versetzt, wobei sich nur eine ganz schwache Reaction bemerkbar macht, die aber stundenlang andauert. Nach 24 Stunden hatten sich circa 4 g rein weiße Krystalle ausgeschieden vom Schmelzpunkte 129 bis 130°. Da der Körper in Alkohol schwer löslich ist, gelingt die Trennung vom Ester leicht. Der Schmelzpunkt blieb beim Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 132 bis 133°.

Die Analysen erwiesen das Product als Monoäther des Methylphloroglucincarbonsäureesters.

- I. 0.1532 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0.3475 g Jodsilber.
- II. 0.2145 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0.4448 g Kohlensäure und 0.1090 g Wasser.

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 376 (1898).

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H(CH_3)(OH)_2(OCH_3)COOCH_3$
OCH ₃	29·94	—	29·25
C	—	56·55	56·60
H	—	5·66	5·66

Die ätherische Lösung enthielt Producte von tieferem Schmelzpunkte, die keine einheitliche Verbindung ergaben.

Auch beim Monoäther wurde ein Acetylproduct dargestellt, in dem die beiden noch freien Hydroxylgruppen acetyliert sind.

2 g Substanz wurden mit 1 g Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht, dann in Wasser gegossen. Das erstarrte Product hatte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 75 bis 77°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0·1908 g Substanz (vacuumtrocken), 0·3067 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H(CH_3)(OC_2H_5O)_2(OCH_3)COOCH_3$
OCH ₃	21·20	20·95

Zu einem Diäther zu gelangen, war uns trotz wiederholter Einwirkung von Diazomethan unter verschiedenen Bedingungen bisher nicht möglich, obwohl ein Steigen des Gehaltes an Methoxyl constatiert werden konnte. Die bereits oft erwähnte Abnahme der Alkylierungsfähigkeit mit Eintritt neuer Gruppen in den Kern dürfte die Ursache dieser Thatsache sein.

Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester.

Ganz analog wie die Carbonsäure des Methylphloroglucins verhält sich die Dimethylphloroglucincarbonsäure. Zur Esterification wurden 12 g derselben (fein zerrieben) wieder allmählich unter fleißigem Umschütteln mit einer Partie auf 250 cm³ verdünnter Diazomethanlösung übergossen. Die Mengenverhältnisse entsprechen der Theorie; doch ist auch hier ein geringer Überschuss von Carbonsäure von Vortheil. Es findet heftige Reaction und stürmische Stickstoffentwicklung

statt, deren Ende leicht erkannt werden kann. Hat man Diazomethan im Überschusse zugegeben, lässt sich das durch sofortiges Eintragen von Carbonsäure wieder gut machen, da die weitere Einwirkung des Diazomethans ziemlich langsam vor sich geht.

Trägt man zur Esterificierung umgekehrt die Carbonsäure in die Diazomethanolösung ein, so erhält man auch hier kein so reines Product.

Nach Beendigung der Reaction wurde von einer geringen Menge einer ausgeschiedenen Substanz (theilweise anorganisch) abfiltriert und mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei scheidet sich der Ester leicht schon im Scheidetrichter ab und ist mit frischem Äther wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Abdestillieren und Abdunsten blieben circa 11 g eines Productes vom Schmelzpunkte 136 bis 138°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol constant bei 138 bis 139° blieb. Es liegt also der erwartete Carbonsäureester vor, der bereits auf andere Weise von Altmann¹ erhalten wurde.

Monoäther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters.

Die Alkylierung kann weitergeführt werden und führt zur Darstellung des Monoäthers. 11·5 g Ester wurden in etwas Äther suspendiert, mit einer Partie auf 100 *cm*³ verdünnter Diazomethanolösung übergossen. Es findet schwache, lang andauernde Stickstoffentwicklung statt. Nach 12 Stunden wurde die Lösung, aus der sich nichts ausgeschieden hatte, abdestilliert und abgedunstet; der Rückstand hatte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 96 bis 98°. Es ist der Monoäther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters.

0·1172 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·2400 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
OCH ₃	27·04	C ₈ (CH ₃) ₂ (OH) ₂ (OCH ₃)COOCH ₃ 27·43

¹ L. c.

Nach den Erfahrungen beim Methylphloroglucin schien es unwahrscheinlich, dass man bis zum Diäther gelangen könne. Der Versuch ergab, dass Diazomethan keinerlei Einwirkung mehr auf den Monoäther hat. 12 g fein zerriebener Monoäther wurden in eine Partie einer mit Äther auf 100 cm^3 verdünnten Diazomethanlösung eingetragen. Es war keine Reaction bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde die Diazomethanlösung abdestilliert; der Rückstand hatte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 97 bis 99°, war also unveränderter Monoäther.

Bei Anwendung der nahezu theoretischen Menge Ätzkali gelingt es, den Monoäther so zu verseifen, dass sich die Carboxylgruppe nicht abspaltet und die Carbonsäure erhalten wird. 2 g Monoäther, in 10 cm^3 Alkohol gelöst, wurden mit 1 g 80procentigem Ätzkali (entsprechend der anderthalbfachen theoretischen Menge) in 10 cm^3 Wasser versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich voluminöse weiße Krystalle ausschieden, die bei 156 bis 157° unter Zersetzung (Kohlensäureentwicklung) schmolzen. Zur Reinigung kann man aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisieren, wodurch der Schmelzpunkt nicht geändert wird.

Die Analysen erwiesen das Product als Dimethylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

- I. 0·1236 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1357 g Jodsilber.
 II. 0·2055 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4240 g CO₂, 0·1057 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ (CH ₃) ₂ (OH) ₂ (OCH ₃)COOH
OCH ₃	14·49	14·62
C	56·27	56·60
H	5·72	5·66

Dimethylphloroglucin-β-Monomethyläther.

Aus der Carbonsäure konnte man leicht durch bloßes Kochen mit Wasser die Kohlensäure abspalten und so zum

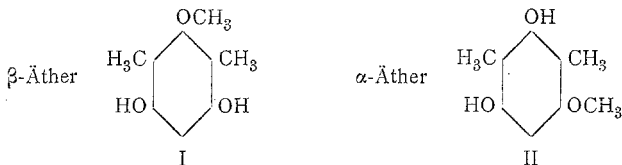
Dimethylphloroglucinmonomethyläther gelangen. 2 g Carbonsäure wurden mit 10 bis 20 cm^3 Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht, eventuell einige Tropfen Alkohol zugesetzt. Die Lösung lässt beim Erkalten einen Körper vom Schmelzpunkte 147 bis 148° auskrystallisieren. Er wurde zur sicheren Trennung von eventuell unverändert in Lösung gegangener Carbonsäure in ätherischer Lösung mit wässrigem Kaliumbicarbonat geschüttelt und wieder isoliert. Aus Wasser lässt er sich gut umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt nicht verändert wird. Der Körper wurde als ein Dimethylphloroglucinmonomethyläther erkannt; ist aber mit dem bekannten vom Schmelzpunkte 100 bis 101° isomer.

- I. 0·1435 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1965 g Jodsilber.
 II. 0·1489 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·3488 g Kohlensäure und 0·0978 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$
	I	II	
OCH ₃	18·07	—	18·45
C	—	63·90	64·29
H	—	7·30	7·15

Wie in der Einleitung ausführlich deduciert, muss diesem Äther die Formel I zukommen, während für den bereits bekannten Äther-Bosse¹ die Stellung II nachgewiesen hat. Dieser möge nunmehr als α -Monomethyläther bezeichnet werden.



Es tritt also hier bei der Methylierung des Carbonsäureesters die Methylgruppe in die Parastellung zur alkylierten Carboxylgruppe, und steht diese Reaction infolgedessen in voller Übereinstimmung mit dem Verhalten des Carbonsäureesters des Monomethylphloroglucins.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 1021.

Es gelingt auch, direct von dem Carbonsäureester zu dem vorbeschriebenen Äther zu gelangen, wenn man zur Verseifung einen großen Überschuss von Ätzkali verwendet.

2 g Ester, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit concentrirter Kalilauge (4 g Ätzkali) versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Ansäuern der erkalteten Lösung ergab sich gar keine Ausscheidung. Mit Äther ließ sich ein Product extrahieren, das, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 147 bis 148° hat, also identisch ist mit dem aus der Carbonsäure gewonnenen Dimethylphloroglucinmonoäther.

Der eben geschilderte Versuch, ferner die schon von Altmann¹ erwähnte Abspaltung des Carboxyls durch überschüssiges Kali beim Dimethylphloroglucinsäureester, dann die gleichlautenden Resultate beim Phloroglucincarbonsäureester, welche ich bei einem speciellen Versuche erhalten habe, berechtigen wohl zu dem Schlusse, dass diese Abspaltung unter den genannten Bedingungen eine Regel für sämtliche Carbonsäureester der Phloroglucine ist.

V. Einwirkung von Jodmethyl auf die Silbersalze der homologen Phloroglucincarbonsäuren, von Bruno Graetz.

Mit Rücksicht auf den von Altmann² constatirten merkwürdigen Verlauf dieser Reaction beim phloroglucincarbonsauren Silber war es von theoretischem Interesse, auch das Verhalten der Homologen in dieser Richtung zu studieren.

Es hat sich nun in der That gezeigt, dass beim Silbersalz der Methylphloroglucincarbonsäure eine ganz analoge Nebenreaction eintritt, indem neben dem Ester dieser Säure wieder der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure entsteht.

Beim Silbersalz der Dimethylphloroglucincarbonsäure hingegen konnte der Ester, da keine Kernmethylierung mehr stattfindet, in sehr guter Ausbeute ohne Nebenproduct erhalten werden und hat in diesem Falle die Reaction sogar eine praktische Bedeutung, insofern als die Darstellung des Esters

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 221.

² L. c.

auf diesem Wege sich billiger gestaltet als mittelst der oben beschriebenen Einwirkung von Diazomethan auf die freie Säure.

Die Darstellung des Kaliumsalzes der Methylphloroglucin-carbonsäure betreffend ist den Angaben von Skraup¹ und Boehm² nichts hinzuzufügen. Wenn das Ausgangsmaterial sehr braun ist, so empfiehlt es sich, das Kaliumsalz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Dies geschieht am besten durch Auflösen in Aceton, Behandeln mit Thierkohle und Ausfällen mit Benzol und Chloroform. Man kann auf diesem Wege das Salz rein weiß erhalten. Das Silbersalz fällt aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge concentrirter Silbernitratlösung als Gallerte aus. Es wird abgesaugt, im Vacuum gut getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Einwirkung von Jodmethyl auf methylphloroglucin-carbonsaures Silber.

Da bei längerer Einwirkung das Product immer unreiner wird, wurde auch hier so verfahren, wie Altmann angibt. Je 5 g des Silbersalzes wurden unter Kühlung mit circa 20 g Jodmethyl übergossen und dieses sofort abdestilliert. Der Rückstand wird ausgeäthert. Das in Äther gehende Product ist ein Gemisch, aus dem mit Tetrachlorkohlenstoff ein Körper isoliert werden konnte, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 137 bis 138° hatte, wie der Dimethylphloroglucin-carbonsäure-ester. Da also auch beim Methylphloroglucin dieselben Nebenproducte entstehen, wie sie Altmann beim Phloroglucin nachgewiesen, so begnügten wir uns mit dieser Constatierung. Eine Darstellung des Carbonsäureesters im großen auf diesem Wege scheint wenig aussichtsreich.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Dimethylphloroglucin-carbonsäure.

Bei dieser Reaction entstehen keine Nebenproducte und wird der Ester leicht gewonnen. Bei der Bereitung des Silbersalzes wurde im einzelnen genau wie im früheren Falle verfahren. Zur Esterificierung wurde es in fein pulverisiertem

¹ Monatshefte für Chemie, X, 721.

² Ann., 302, 175.

Zustände mit der vierfachen Menge Jodmethyl übergossen und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde das Jodmethyl abdestilliert, die Reaktionsmasse mit kaltem, zuletzt mit heißem Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Das extrahierte Product wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 137 bis 138°. Bisweilen konnten wir übrigens den Schmelzpunkt bis 141° hinauftreiben. Es liegt der von Altmann als Nebenproduct erhaltene Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester vor.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel der vacuumtrockenen Substanz ergab:
 0·2244 g Substanz, 0·2503 g Jodsilber.
 Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3COOCH_3$: 14·6% OCH_3 , gefunden 14·7%.

Zur weiteren Identificierung wurde auch das von Altmann beschriebene Triacetylproduct dargestellt. Der Ester wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler gekocht, dann in viel Wasser gegossen, wobei das Öl bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt wie das Product von Altmann, 125 bis 126°.

Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0·2426 g Substanz (vacuumtrocken) gaben
 0·1707 g Jodsilber.
 Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3COOCH_3$: 9·1% CH_3O , gefunden 9·3%.
 Acetylbestimmung nach Wenzel: Berechnet 38·1% C_2H_3O , gefunden 36·4%.

Ferner wurde der von Altmann bereits ausgeführte Verseifungsversuch mit unserem Ester wiederholt. Beim Kochen mit einem großen Überschusse von Kalilauge spaltet sich die Carboxylgruppe ab, und das entstandene Product gibt, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert, das bekannte Triacetylderivat des Dimethylphloroglucins vom Schmelzpunkte 123°.

Diese Versuche weisen die Identität unseres Körpers mit dem Dimethylphloroglucincarbonsäuremethylester zweifellos nach.

Die Reaction, die bei den Silbersalzen der Phloroglucincarbonsäure und Methylphloroglucincarbonsäure durch den Eintritt von Nebenreactionen sich compliciert und sie zur Darstellung der Ester ungeeignet macht, geht also beim Silber-

salz der Dimethylphloroglucincarbonsäure nur in einer Richtung vor sich und ergibt den Ester in guter Ausbeute.

Ein Versuch, diesen Ester mit Alkohol und Salzsäure weiter zu alkylieren, ergab ein rein negatives Resultat, insofern als sich der Ester vollkommen unverändert im Reactionsproducte vorgefunden hat.

VI. Über die Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, von F. Wenzel.

Das Verhalten der Phloroglucine und ihrer Äther gegen Halogenalkyl und Kali, respective Natriummethylat wurde in zahlreichen Untersuchungen, die wir Herzig und Zeisel,¹ Ulrich,² Margulies,³ Spitzer,⁴ Will und Albrecht,⁵ Will,⁶ J. Pollak,⁷ Reisch,⁸ Herzig und Theuer,⁹ sowie Herzig und Hauser¹⁰ verdanken, in eingehender Weise studiert, wodurch ein für die Chemie der Phloroglucine sehr wertvolles Thatsachenmaterial geschaffen wurde, aus welchem sich mit Sicherheit zunächst zwei Gesetzmäßigkeiten für den Eintritt von Methylgruppen ergeben. Die eine derselben ist vollkommen eindeutig und besagt, dass in den Dialkyläthern der Phloroglucine das Molecül in der Enolform fixiert ist, dass diese also bei der Behandlung mit Jodalkyl und Kali in echte Triäther übergehen. Weniger übersichtlich ist die Alkylierung mit Jodmethyl und Kali bei den Phloroglucinen und ihren Monoäthern, da hier zumeist mehrere Körper nebeneinander entstehen, von welchen das Tetra- und Pentamethylphloroglucin, deren Methyl-

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 217, 882; X, 735; XIV, 376.

² Ebenda, XIII, 245.

³ Ebenda, IX, 1045; X, 459.

⁴ Ebenda, XI, 104, 287.

⁵ Ber., XVII, 2107.

⁶ Ber., XXI, 603.

⁷ Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.

⁸ Ebenda, XX, 488.

⁹ Ebenda, XXI, 852.

¹⁰ Ebenda, XXI, 866.

äther und endlich das Hexamethylphloroglucin isoliert wurden. Immerhin aber ergibt sich daraus, wenn wir von dem keineswegs sichergestellten Trimethylphloroglucin von Margulies¹ absehen, dass die Phloroglucine und deren Monoäther in der Di-, respective Triketoform reagieren und dass zunächst gleichzeitig zwei Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom eintreten. Sehr auffallend war mit Rücksicht darauf die Erscheinung, über welche in der ersten Mittheilung² berichtet wurde, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure in einer Nebenreaction zwei Methylgruppen in den Phloroglucinkern eintraten, und zwar je eines an ein Kohlenstoffatom. Umso interessanter erschien daher die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure zunächst nur ein Methyl, und zwar an einem Kernkohlenstoffatom eintrat und die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure entstand. Dieses Ergebnis war die Veranlassung, genannte Reaction weiter zu verfolgen, wobei einige überraschende Resultate erhalten wurden, da die Anwesenheit der Carboxylgruppe die Geschwindigkeit der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure soweit verringerte, dass außer dem Producte der vollständigen Methylierung auch einige Zwischenproducte isoliert werden konnten, was namentlich dann ohne wesentliche Schwierigkeiten gelang, wenn die Methylierung successive mit kleinen Quantitäten Natriummethylat durchgeführt wurde.

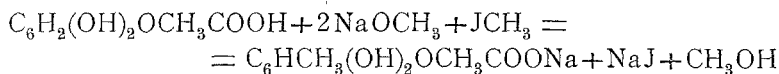
Dass die erste Methylgruppe, welche in die Phloroglucinmonoäthercarbonsäure eintritt, nicht in das Carboxyl, sondern an ein Kernkohlenstoffatom geht, widerspricht gänzlich den gebräuchlichen Vorstellungen über die Reactionsfähigkeit des Carboxylwasserstoffes; denn es lässt sich nicht wohl annehmen, dass die Acidität des letzteren geringer sei als die des Methylenwasserstoffes, welcher thatsächlich substituirt wird, da ja die Carbonsäure völlig beständige Salze liefert. Es ist also der hier eintretende Reactionsverlauf abnormal.

¹ Monatshefte für Chemie, IX, 1050.

² Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

Darstellung der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat auf die in der ersten Mittheilung¹ beschriebene Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure entsteht im Sinne der Gleichung:



methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsaures Natrium. Dabei bildeten sich stets kleine Quantitäten mehrfach methylierter Producte, indem ein Theil des phloroglucinmonomethyläthercarbonsauren Natriums unverändert blieb, und es wurde daher zur Erzielung reiner Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure ein kleiner Überschuss an Natriummethylat angewendet und die Methylierung in folgender Weise ausgeführt.

1.5 g Natrium ($2\frac{1}{2}$ Atome) wurden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst, nach dem Erkalten 5 g Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure und 25 g Jodmethyl zugefügt und 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit war die Lösung neutral; es wurde daher der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand in Wasser und Äther gelöst und mit wenig schwefligsaurem Natron versetzt. Die wässrige Flüssigkeit enthielt das Natriumsalz der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, während der Äther beim Abdestillieren eine kleine Menge eines zähen Öles hinterließ, dessen Aufarbeitung später besprochen wird. Die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure fällt beim Ansäuern der Lösung ihres Natronsalzes sofort und vollständig in Form von dichten und schweren, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken von gelblichweißer Farbe aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, nach dem Trocknen in Äther gelöst und nach Zusatz von Benzol der Krystallisation überlassen. Hierbei schied sich die Carbonsäure in Krystallkörnchen ab, welche aus radial gruppierten Kryställchen bestanden und auch nach wiederholtem Umkrystallisieren noch

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 226.

eine schmutzigweiße Farbe zeigten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser und schmilzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd constant bei 147° .

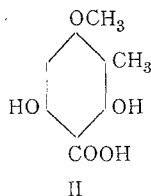
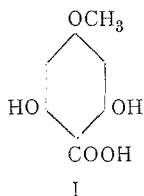
Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Werte, welche die angegebene Zusammensetzung beweisen.

- I. 0.1908 g Substanz lieferten 0.0874 g Wasser und 0.3808 g Kohlensäure.
 II. 0.1897 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2270 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6HCH_3(OH)_2OCH_3COOH$
C	54.43	—	54.54
H	5.09	—	5.05
OCH_3	—	15.79	15.66

Was nun die Configuration dieser Verbindung betrifft, so muss jedenfalls die Methylgruppe zur Carboxylgruppe in Meta-stellung stehen, während sich die Methoxylgruppe zu derselben in einer der beiden Orthostellungen oder in der Parastellung befinden kann. Eine Entscheidung zwischen diesen drei möglichen Fällen lässt sich unter der allergrößten Wahrscheinlichkeit ableiten, indem die Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure, für welche bisher eine Formel nicht aufgestellt wurde, entsprechend ihrer Entstehung aus Phloroglucinmonomethyläther und Kohlensäure einerseits und aus Phloroglucincarbonsäure und Diazomethan andererseits die Configuration I besitzt und daher die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure



nur die Formel II haben kann. Ein weiterer Beweis für die Constitution der beiden vorbezeichneten Verbindungen wird

durch das anschließend beschriebene Spaltungsproduct der letzteren erbracht.

Methylphloroglucin- β -Monomethyläther.

Die Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab und geht in Methylphloroglucinmonomethyläther über. Zweckmäßiger wurde diese Reaction durch halbstündiges Kochen von 5 g Carbonsäure mit 25 cm^3 Wasser unter Zugabe von einigen Tropfen Alkohol bewirkt. Die Carbonsäure verschwand hierbei allmählich, indem Kohlensäure entwich und der gebildete Äther sich in Wasser auflöste. Die so erhaltene farblose wässerige Lösung wurde nach dem Erkalten ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt, wobei sich der Äther in farblosen Kryställchen abschied, die in lufttrockenem Zustande bei 89 bis 90° schmolzen. Im Vacuum über Schwefelsäure gaben diese ein Molecül Krystallwasser ab, worauf sie den constanten Schmelzpunkt 117 bis 118° zeigten. Der Krystallwassergehalt wurde durch folgende Bestimmung ermittelt.

0·5038 g Substanz verloren 0·0531 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_3 + H_2O$
H_2O	10·56	10·46

Hierauf wurde die vacuumtrockene Substanz der Analyse unterworfen.

I. 0·2075 g Substanz gaben 0·4752 g Kohlensäure und 0·1229 g Wasser.

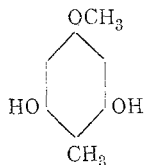
II. 0·1805 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

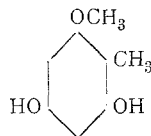
	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2CH_3(OH)_2OCH_3$
	I	II	
C	62·46	—	62·33
H	6·57	—	6·49
OCH_3	—	20·26	20·13

Während aus diesen Analysenresultaten zu ersehen ist, dass thatsächlich ein Methylphloroglucinmonomethyläther

vorliegt, kommen die gefundenen Schmelzpunkte den von R. Boehm¹ für den Methylphloroglucinäther aus Aspidin angegebenen so nahe, dass an der Identität der beiden Körper kaum gezweifelt werden konnte. Die Sicherstellung derselben war durch die außerordentlich scharfe Charakterisierung des Äthers aus Aspidin durch Boehm sehr erleichtert und gelang vollständig, indem der synthetische Äther die gleichen Farbreactionen gab, namentlich die rothe Spahnreaction und die rein blaue, bald verblässende Eisenchloridreaction. In der Überschrift dieses Abschnittes wurde der vorliegende Körper Methylphloroglucin- β -Monomethyläther benannt, da Weidel² für den aus Methylphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure dargestellten isomeren Äther die Bezeichnung Methylphloroglucin- α -Monomethyläther eingeführt hatte. Nachdem inzwischen durch Konya³ für den α -Äther die Parastellung von Methyl und Methoxyl wahrscheinlich gemacht ist und für den β -Äther sich durch die Darstellung aus der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure die Orthostellung der genannten beiden Gruppen ergibt, so kommen den beiden möglichen Isomeren nachstehende Formeln zu:

Methylphloroglucin- α -Monomethyläther

Schmelzpunkt 124°.

Methylphloroglucin- β -Monomethyläther

Schmelzpunkt 118°.

Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäuremethyl- ester.

Bei weiterer Behandlung von Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure mit zwei Moleculen Natriummethylat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung und Aufarbeitung des

¹ Ann., 302, 187.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 230.

³ Ebenda, XXI, 422.

Reactions-gemisches, wie bei der Darstellung der Methylphloroglucincarbonsäure beschrieben, erhält man eine beträchtliche Menge öligler Substanzen, stets aber bleibt ein Theil der Säure unverändert, welcher abermaliger Methylierung zugeführt wurde. Die vereinigten öligen Partien wurden in Äther gelöst und schieden beim Abdunsten desselben zahlreiche kleine Kryställchen ab, welche nach längerem Stehen auf Thonplatten gestrichen und so von den flüssigen Antheilen getrennt wurden. Die Krystalle hatten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 130 bis 132°. Dieser Schmelzpunkt, wie das Resultat einer Methoxylbestimmung:

0·2016 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4418 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6HCH_3(OH)_2OCH_3COOCH_3$
OCH ₃	28·93	29·25

zeigten, dass der von Graetz vorstehend beschriebene Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäureester vorliegt. Zur weiteren Identificierung wurde das Acetylproduct dargestellt, welches den richtigen Schmelzpunkt 76 bis 77° hatte und auch sonst völlig übereinstimmende Eigenschaften besaß.

Die sirupösen Laugen, aus denen der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäureester abgetrennt war, wurden aus den zerstoßenen Thonplatten im Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Äther extrahiert und dann durch wiederholtes Schütteln der ätherischen Lösung mit kleinen Mengen von wässrigem Kali in zwei Theile zerlegt, einen kalilöslichen und einen kaliumlöslichen, welche an Quantität annähernd gleich waren.

Filicinsäuremonomethyläther.

Der kalilösliche Antheil wurde aus der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Äther extrahiert und blieb nach dem Verdunsten desselben als zäher Sirup zurück, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Bei der Destillation desselben im Vacuum nun sublimierten:

reichlich Krystalle, welche bei 194 bis 196° unter einem Drucke von 18 *mm* gleichzeitig mit einer geringen Menge eines flüssigen Productes übergiengen, während zwei Drittel des Ganzen im Destillationskölbchen zurückblieben. Die Krystalle wurden auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Sirup getrennt und dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Dieselben hatten die Form kurzer Prismen und schmolzen bei 205 bis 207°. Die ausgeführte Analyse gab Werte, welche auf einen Methyläther eines Dimethylphloroglucins stimmten.

- I. 0·1864 *g* Substanz lieferten 0·4369 *g* Kohlensäure und 0·1209 *g* Wasser.
 II. 0·1562 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2204 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

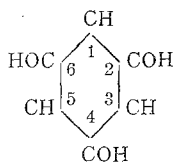
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_9O_2(OCH_3)$
C	63·92	—	64·29
H	7·21	—	7·14
OCH ₃	—	18·62	18·45

Da nun einerseits die beiden möglichen isomeren Methyläther des sym. Dimethylphloroglucins bekannt sind und bei 101°, respective 147° schmelzen, andererseits aber der gefundene Schmelzpunkt dem von R. Böhm für den Methyläther der Filicinsäure, welche das *gem*-Dimethylphloroglucin ist, gefundenen (208°) sehr nahe kommt, ist wohl anzunehmen, dass der Filicinsäuremonomethyläther vorliegt. Ob dieser schon bei der Alkylierung der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht und in dem kalilöslichen Sirup vorhanden ist, oder ob er erst bei der Destillation des letzteren gebildet wird, muss natürlich dahingestellt bleiben.

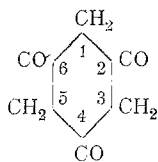
Der kaliumlösliche Antheil des Reactionsproductes bildete nach dem Abdestillieren des Äthers einen dünnflüssigen Sirup, welcher trotz der verschiedensten Reinigungsversuche keine brauchbaren Analysenzahlen gab, wohl aber durch Verseifen mit überschüssigem Kali oder mit concentrirter Schwefelsäure in Tetramethylphloroglucin übergeführt werden konnte. Nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte überdies ein Theil des Sirups zu einem Brei von Krystallen, welche nach einmaligem Um-

krystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 63° , sowie den Methoxygehalt des Tetramethylphloroglucinmethyläthers zeigten. Dieser Körper verdankt jedenfalls sein Entstehen der Abspaltung von Kohlensäure aus der Phloroglucinmonomethyläthercarbonsäure und ist das Product der vollständigen Methylierung des entstandenen Monomethyläthers.

Wie aus den vorstehenden Mittheilungen zu ersehen, gestaltet sich die angewendete Nomenclatur in der Phloroglucingruppe ziemlich compliciert, und auch die von Beilstein und Richter (Lexikon der Kohlenstoffverbindungen) in Anwendung gebrachte Bezeichnungsweise lässt an Kürze und Prägnanz sehr viel zu wünschen übrig. Bei der Ausdehnung der Literatur der Phloroglucinderivate möchten wir, unbeschadet der officiellen Nomenclatur, welche daneben bestehen kann, aus rein praktischen Gründen folgende Bezeichnung vorschlagen. Das Phloroglucin der Enolform nennen wir Phlorotriol, das der Ketonform Phlorotriion. Die beiden möglichen Zwischenformen könnte man durch Phlorodion-ol, respective Phlorodiol-on bezeichnen. Weiterhin wäre zur genauen Bestimmung der Configuration bei den Zwischenformen nur die Stellungszahl vor der einmal vorkommenden Keton- oder Hydroxylgruppe nothwendig. Um entsprechend der modernen Zählweise die Substitution durch die Methylgruppe ausdrücken zu können, sollen die Hydroxyl- und entsprechend die Carbonylreste die Stellung 2, 4, 6 besitzen

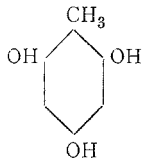
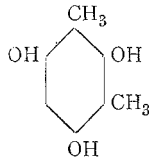
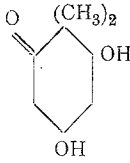
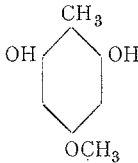
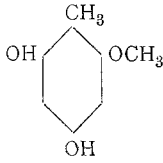
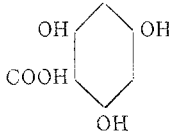
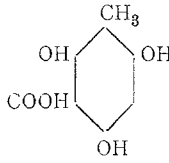


Phlorotriol.



Phlorotriion.

Es entfällt dadurch die unterscheidende Bezeichnung der am Sauerstoff oder am Kohlenstoff haftenden Methylgruppe. Diese Unterscheidung ergibt sich vielmehr direct aus der Ortsangabe. Wie sich die Sache dann gestaltet, möchten wir an einzelnen Beispielen demonstrieren.

- I. Monomethylphloroglucin  1-Methyl-Phlorotriol
- II. Dimethylphloroglucin  1,3-Dimethyl-Phlorotriol
- III. Filicinsäure  1,1-Dimethyl-Phlorodiol-6-on
- IV. Isomere Monomethyl-
äther des Methylphloro-
glucins
 α von Weidel  1,4-Dimethyl-Phlorotriol
- β von Boehm
(Synthese von Wenzel)  1,2-Dimethylphlorotriol
- V. Phloroglucincarbonsäure  Phlorotriol-5-Säure
- VI. Methylphloroglucin-
carbonsäure  1-Methyl-Phlorotriol-5-Säure

