

Über Carbonsäureester der Phloroglucine

(III. Abhandlung)

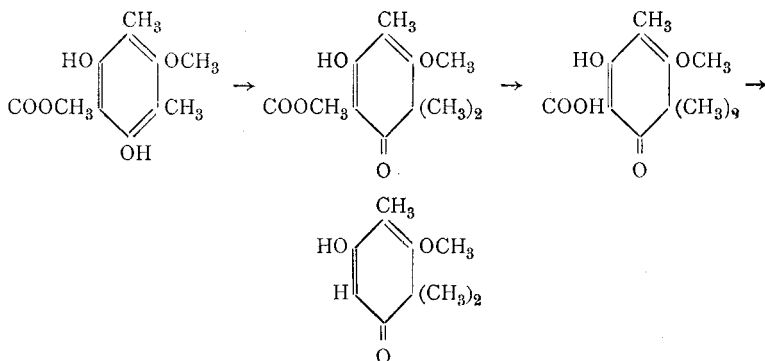
von

J. Herzig und **F. Wenzel**.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1902.)

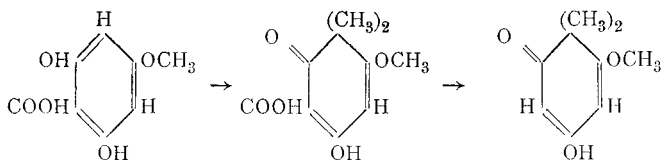
Wir haben bereits in der II. Abhandlung¹ hervorgehoben, dass durch die Behandlung der Ätherester der Carbonsäuren der Phloroglucine mit überschüssigem Kali und Jodalkyl sich eine neue Möglichkeit zur Darstellung bestimmter Homologen der Phloroglucine eröffnet. So kann man z. B., wenn alle bisherigen theoretischen Betrachtungen zutreffend sind, bei dem von Graetz² dargestellten Monoätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure nur die Bildung des Monoäthers eines noch unbekanntem unsymmetrischen Trimethylphloroglucins erwarten.



¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 81.

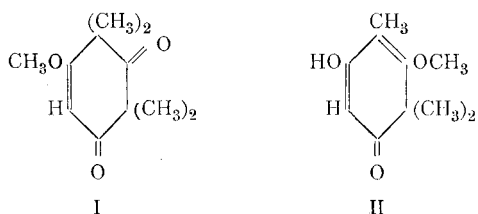
² Ebenda, S. 102.

Diese Reaction hätte ihren Vorläufer in der bereits von uns publicierten¹ Synthese des Filicinsäuremonomethyläthers aus der Methylphloroglucinmonomethyläthercarbonsäure.



Die in dieser Richtung von Herrn Dr. Eisenstein angestellten Versuche, über welche er weiter unten berichten wird, ergaben in Bezug auf das Endproduct ein positives Resultat, ohne dass aber irgend ein Zwischenproduct nachgewiesen werden konnte. Der durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf den von Graetz dargestellten Ätherester erhaltene Körper besitzt die Zusammensetzung des Methyläthers eines Trimethylphloroglucins und zeigt in seinem chemischen Verhalten eine so große Ähnlichkeit mit dem Filicinsäureäther, dass er schon deshalb als dessen Homologes angesehen werden kann, davon abgesehen, dass er vom entsprechenden Derivat des symmetrischen Trimethylphloroglucins ganz verschieden ist. Die Methyläther des gem. Dimethylphloroglucins (Filicinsäure) und des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins sind in Äther schwer löslich, und die aus diesen Verbindungen mittelst Jodwasserstoff dargestellten Substanzen sind starke Säuren und lassen sich aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure nicht ausfällen. In dieser Richtung schließt sich ihnen noch das bekannte Tetramethylphloroglucin an, und wir finden bei allen drei Substanzen die Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{OH})$, welche, wie schon Böhm für die Filicinsäure angenommen hat, den sauren Charakter zu bedingen scheint. Mit dieser Annahme würde die Beobachtung gut übereinstimmen, dass der Monoäther des Tetramethylphloroglucins (I) mit Alkali verseifbar ist, während dies bei dem von Eisenstein dargestellten Äther des Trimethylphloroglucins (II) nicht der Fall ist.

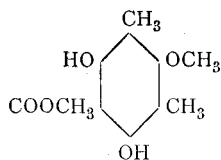
¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 114.



Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen, ist nur bei I das stark saure Hydroxyl ätherificiert.

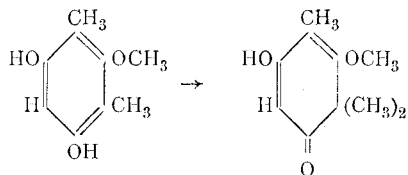
Die oben erwähnte Analogie zwischen der Synthese der Filicinsäure und der Darstellung des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins zeigt sich auch in einer anderen Richtung insoferne, als in beiden Fällen neben den krystallisierten Verbindungen dicke, gelbe, in Wasser lösliche Öle entstehen, die bis jetzt weder als solche, noch in Form von Derivaten zum Krystallisieren gebracht werden konnten. Auf die Untersuchung dieser Verbindungen gedenken wir trotzdem gelegentlich noch zurückzukommen.

Wir müssen aber noch eine andere sehr merkwürdige und interessante Thatsache hervorheben. Bei dem Studium der Phloroglucine und deren Derivate hat sich bisher ausnahmslos die Regel ergeben, dass die Enolform bei der Behandlung mit Kali und Jodalkyl erst dann fixiert erscheint, wenn nur mehr eine Hydroxylgruppe frei vorhanden ist. Im Ätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure tritt uns die erste Ausnahme von dieser Regel entgegen. Das oben erwähnte Derivat des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins sammt dem nicht krystallisierten Öl macht nämlich nur circa 30% der Reaktionsmasse aus, während der Rest als normaler Triäther- und Diätherester auftritt. Zur Erklärung dieser Thatsache scheint es vorerst geboten, das Verhalten der beiden isomeren Monoäther des Dimethylphloroglucins gegen Kali und Jodalkyl genau zu studieren. Man könnte sich nämlich denken, dass im Ätherester von Graetz



durch die Carboxylgruppe die zweite Hydroxylgruppe fixiert wäre, so dass wir ein vollkommenes Analogon der durch zweifache Alkylierung fixierten Phloroglucinderivate hätten. Entgegen unserer ursprünglichen Ansicht würde dann der Methyläther des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins nicht aus dem intacten Ätherester, sondern aus dem Theil entstanden sein, der bei der Reaction zum β -Äther des Dimethylphloroglucins abgebaut wurde. Damit wäre die bereits erwähnte Thatsache erklärt, dass gar keine Zwischenproducte, sondern nur das Endproduct, Methyläther des Trimethylphloroglucins, beobachtet werden konnten.

Für die Structur unseres Trimethylphloroglucins hätte übrigens letztere Annahme gar keine weitere Bedeutung, da auch aus dem β -Äther des Dimethylphloroglucins dieselbe Verbindung entstehen muss wie aus dem Ätherester.

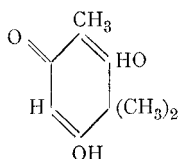


Das dargestellte Trimethylphloroglucin ist, wie man sieht, ziemlich eindeutig in Bezug auf seine Structur bestimmt und im Sinne der von uns in Anwendung gebrachten Nomenclatur¹ als 1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-4-on zu bezeichnen. Da außerdem nur das aus Trinitromesitylen von Weidel und Wenzel² durch Reduction und Hydrolyse dargestellte 1, 3, 5-Trimethylphlorotriol bekannt ist,³ so bleiben nur noch zwei mögliche Formen unbekannt, und zwar

¹ Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

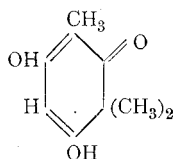
² Monatshefte für Chemie, XIX, 259.

³ Das von Wedekind auf der Naturforscherversammlung 1901 trotz seiner Verschiedenheit von der Weidel'schen Substanz als symmetrisches Trimethylphloroglucin angesprochene Product wird nunmehr vom Autor selbst anders aufgefasst.



I.

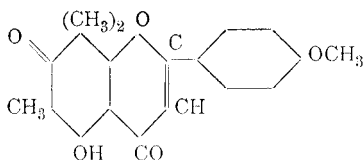
1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-6-on



II.

1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-2-on.

Eine Methode zur Darstellung eines Körpers von der Structur I ist nicht leicht ausfindig zu machen. Hingegen liegen bestimmte Beobachtungen über eine Verbindung vor, welche bei der Zersetzung die Substanz II liefern müsste. Es ist dies ein Apigeninderivat, welches Conti und Testoni¹ dargestellt haben und dem sie folgende Formel zuertheilen:



Es ist unmittelbar ersichtlich, dass bei der üblichen Zersetzung dieses Flavonderivates das 1,3,3-Trimethyl-Phlorodiol-2-on entstehen muss. Leider ist uns bisher die Darstellung des Stoffes von Conti und Testoni nicht gelungen, aber wir haben die Hoffnung noch nicht aufgegeben, auch hierüber bald berichten zu können.

Die in der Abhandlung I² besprochene auffallende Erscheinung einer Kernmethylierung des phloroglucincarbonsäuren Silbers bei der Einwirkung von Jodmethyl veranlasste uns, dieser Reaction nachzugehen und sie bei dem Silbersalze der Malonsäure und der β -Resorcylsäure genauer studieren zu lassen. Wie aus dem experimentellen Theil ersehen werden kann, hat Herr Dr. Batscha in beiden Fällen eine wenn auch minimale Kernmethylierung nachweisen können.

¹ Gaz. chim. ital., 31, I, 73.

² Monatshefte für Chemie, XXII, 215.

I. Über ein neues unsymmetrisches Trimethylphloroglucin von Dr. Karl Eisenstein.

Die Darstellung des Monoätheresters der Dimethylphloroglucincarbonsäure wurde auf die von Graetz beschriebene Weise durch Behandlung der Carbonsäure mit Diazomethan ausgeführt. Es wurde hiebei der Carbonsäureester nicht isoliert, sondern das Reactionsproduct sofort einer weiteren Behandlung mit Diazomethan unterzogen. Die Bildung des Esters aus dem Silbersalze der Carbonsäure mit Jodmethyl erwies sich nach meinen Erfahrungen weder als absolut verlässlich noch als vortheilhaft, da die Ausbeuten bisweilen schlecht sind und es dabei, wie es scheint, wesentlich auf die Reinheit des Silbersalzes ankommt. Jedenfalls ist die sicher und glatt verlaufende Esterification mit Diazomethan entschieden vorzuziehen.

Die Alkylierung des Ätheresters wurde mit Natriummethylat und Jodmethyl vorgenommen. 4 g Natrium, entsprechend 2 Atomen, wurden in Methylalkohol gelöst, nach dem Erkalten 20 g des Ätheresters (ebenfalls in methylalkoholischer Lösung) und 40 g Jodmethyl hinzugefügt und mehrere Stunden erhitzt, bis eine vollkommen neutrale Reaction constatirt werden konnte. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Jodmethyls wurde die zurückbleibende Flüssigkeit mit alkoholischem Kali in der Kälte deutlich alkalisch gemacht, hierauf mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, wodurch eine Trennung in einen Kali unlöslichen (A) und einen löslichen (B) Theil bewirkt wurde.

Aufarbeitung von A.

Dieser in Äther aufgenommene Theil blieb nach dem Abdestillieren desselben als leichtflüssiges helles Öl zurück, welches im Vacuum bei 15 mm Druck zwischen 178 bis 180° C. destillirte. Bei späteren Versuchen, welche im Winter ausgeführt wurden, gelang es, das Product ohne Destillation sofort krystallisiert zu erhalten. Das vorerwähnte Destillat ist dann beim Einimpfen von Krystallen ebenfalls fest geworden und lieferte dasselbe Product. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol wurden schöne weiße Blättchen

vom constanten Schmelzpunkte 49 bis 50° erhalten. Nachfolgende Analysen charakterisierten den Körper als Trimethyläther des Dimethylphloroglucincarbonsäureesters (1, 2, 3, 4, 6-Pentamethyl-Phlorotriol-5-Säuremethylester).

- I. 0·1980 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4434 g Kohlensäure und 0·1227 g Wasser.
 II. 0·1700 g Substanz (vacuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·6299 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2COOCH_3(OCH_3)_3$
C	61·08	—	61·41
H	6·89	—	7·08
OCH ₃	—	48·87	48·88

1, 2, 3, 4, 6-Pentamethyl-Phlorotriol-5-Säure.

4 g Triätherester wurden mit der $1\frac{1}{2}$ fachen theoretischen Menge Kali in methylalkoholischer Lösung 3 Stunden lang gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser blieb noch unveränderter Ester ungelöst zurück. Von diesem wurde durch Ausäthern getrennt, die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Carbonsäure in Äther aufgenommen. Aus Benzol umkrystallisiert erhielt man eine Substanz, die constant zwischen 125 und 126° C., und zwar auffallenderweise ohne Zersetzung schmilzt. Überhaupt zeichnet sich diese Säure im Gegensatz zu den übrigen Phloroglucincarbonsäuren durch ihre größere Beständigkeit aus. Während bei der Dimethylphloroglucincarbonsäure selbst, sowie bei dem Monoäther derselben ein Erhitzen des Esters mit überschüssigem Kali genügt, um die Carboxylgruppe abzuspalten und bereits beim Kochen der Carbonsäure mit Wasser der Äther erhalten werden konnte, zeigt die Triäthersäure des Dimethylphloroglucins ein hievon abweichendes Verhalten. Ich erhielt einerseits beim Erhitzen ihres Esters mit überschüssigem Kali noch unverändertes Product zurück, anderseits wurde selbst bei anhaltendem Kochen der Säure

mit Wasser keine Kohlensäure abgespalten und die Säure quantitativ zurückgewonnen. Dasselbe Resultat ergab sich, wie im folgenden beschrieben werden wird, bei der Diäthersäure des Dimethylphloroglucins. Durch diese Beobachtungen verliert die Regel, dass die Carboxylgruppe in den Carbonsäuren der Phloroglucine relativ unbeständig und leicht abspaltbar sei, ihre allgemeine Giltigkeit.

Die Säure ist in heißem Wasser löslich und scheidet sich in der Kälte in Nadeln aus. 2 g Carbonsäure wurden mit Wasser 3 Stunden gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Die durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Substanz wurde als unveränderte Carbonsäure identifiziert.

- I. 0·1685 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten nach Zeisel 0·4927 g Jodsilber.
 II. 0·1934 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4285 g Kohlensäure und 0·1135 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2COOH(OCH_3)_3$
OCH ₃	38·58	—	38·75
C	—	60·42	60·00
H	—	6·52	6·66

Dimethylphloroglucintrimethyläther (1, 2, 3, 4, 6-Pentamethylphlorotriol).

Um von der eben beschriebenen Carbonsäure zu dem Dimethylphloroglucintriäther zu gelangen, wurde dieselbe einer Vacuumdestillation unterworfen. Sie gieng unter deutlicher Kohlensäureentwicklung bei ungefähr 190 bis 200° (Außentemperatur) über und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Das Destillat war jedoch nicht einheitlich und enthielt noch ungefähr die Hälfte unveränderter Carbonsäure. Es wurde daher mit Alkali behandelt, die in Kali unlösliche Partie in Äther aufgenommen und der nach dem Abdestillieren entstandene krystallinische Rückstand mehrmals aus verdünntem Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte 61° umkrystallisiert.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

- I. 0·1788 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·6343 g Jodsilber nach Zeisel.
 II. 0·1973 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben 0·4899 g Kohlensäure und 0·01402 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2H(OCH_3)_3$
OCH ₃	46·80	—	47·44
C	—	67·71	67·35
H	—	7·89	8·16

Aufarbeitung von B.

In die vom Kaliumlöslichen getrennte, wässrige Flüssigkeit wurde solange Kohlensäure eingeleitet, bis sich mit Phenolphthalein keine Reaction zeigte. Es wurde eine beträchtliche Menge einer Substanz ausgefällt, die durch Ausäthern abgeschieden und, wie im nachfolgenden gezeigt wird, größtentheils als Diätherester identificiert werden konnte. Die Flüssigkeit, welche jetzt noch jene sauren Bestandtheile enthielt, die durch Kohlensäure nicht fällbar sind, wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine ölige Substanz abschied, die in Äther aufgenommen wurde. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches nach langem Stehen wohl einige wenige Krystalle ansetzte, jedoch nie vollkommen fest erhalten werden konnte. Ich versuchte nun einen Theil des Öles zu destillieren. Die Hauptmenge der Substanz zeigte sich jedoch als undestillabel, und nur ein geringer Theil sublimierte bei einer Ölbadtemperatur von ungefähr 200° in weißen Krystallen in die Vorlage. Diese übersublimierte Substanz war noch mit öligen Bestandtheilen versetzt und wurde auf Thonplatten gestrichen, mit Äther mehrmals befeuchtet, wobei das Öl in die Platte eingesaugt wurde, hierauf in Methylalkohol gelöst, Äther zugesetzt und langsam verdunsten gelassen. Der Körper krystallisierte in weißen glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 179 bis 180° zeigten. Dasselbe Product erhielt ich auch, wenn das ursprüngliche Öl öfters mit Äther angerührt

wurde, wobei sich nach längerem Stehen eine Krystallmasse absetzte. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr schlecht, und eignen sich diese Verfahren daher keineswegs zur Darstellung dieser Verbindung. Sie sind aber deshalb wichtig und interessant, weil sie das vollkommen analoge Verhalten dieser Verbindung und des Filicinsäureäthers documentieren.

Auf rationellere Weise und mit besserer Ausbeute stellte ich den Körper auf folgende Weise dar: Das ursprüngliche Öl wurde mit Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde ein Theil der Substanz fest, während das Wasser sich durch in Lösung gegangenes Öl gelb färbte. Bei genügendem Wasserzusatz gieng die gesammte Substanz in Lösung. Es wurde von wenig zurückgebliebenen Verunreinigungen filtriert, hierauf abkühlen gelassen. In der Kälte schied sich nun die Substanz in feinen weißen Krystallen aus, welche abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurden.

Diese Methode kam in Anwendung, weil im ursprünglichen Reactionsproduct eine Carbonsäure vermuthet wurde, welche durch Abspalten von Kohlensäure die Substanz vom Schmelzpunkte 179 bis 180° liefern sollte. Sie ergab ein in qualitativer und quantitativer Beziehung besseres Resultat, obwohl die Voraussetzung sich als unrichtig erwies, indem beim Aufkochen mit Wasser keine Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Nach mehrmaliger Umkrystallisierung des Körpers wurde ein analysenreines Product erhalten, welches den constanten Schmelzpunkt 179 bis 180° C. zeigte. Durch nachfolgende Analysen wurde der Körper als Monoäther eines Trimethylphloroglucins charakterisiert, und kann derselbe mit Rücksicht auf die bereits hervorgehobenen Umstände als ein

1, 2, 3, 3-Tetramethyl-Phlorodiol-4-on

angesehen werden.

- I. 0·1961 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·2590 g Jodsilber.
- II. 0·1494 g Substanz (vacuumtrocken) ergaben nach Zeisel 0·1916 g Jodsilber.
- III. 0·200 g Substanz, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·4832 g Kohlensäure und 0·1442 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6H(CH_3)_3OCH_3(OH)O$
OCH ₃	17·42	16·92	—	17·03
C	—	—	65·89	65·93
H	—	—	8·01	7·69

Die wässrige Lösung, aus welcher sich die Substanz ausgeschieden hatte, blieb hellgelb gefärbt und wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ als Rückstand eine beträchtliche Menge eines Öles, welches beim nochmaligen Kochen mit Wasser in Lösung gieng, aber keine Krystalle mehr ausschied. Die Zusammensetzung dieses Öles, welches in erheblicher Menge bei der Alkylierung entsteht, konnte nicht ermittelt werden, da es auf keine Weise zum vollkommenen Krystallisieren gebracht werden konnte und auch Versuche, Derivate herzustellen, resultatlos blieben.

Der Trimethylphloroglucinmonoäther bildet sich in ungefähr 15procentiger Ausbeute. Aus 20 g Ätherester wurden erhalten 6 g Trimethylätherester, 5 g kalilösliches, durch Kohlensäure fällbares Product (Gemisch von Diätherester und unverändertem Monoätherester) und 9 g kalilösliches Öl, welches durch Kohlensäure nicht abgeschieden wurde. Von letzteren 9 g wurden 3 g als Trimethylphloroglucinmonoäther isoliert.

Die Substanz ist in Äther beinahe ganz unlöslich und sehr gut krystallisiert, färbt sich jedoch nach längerer Zeit etwas gelblich und scheint bloß die Gegenwart des oben beschriebenen Öles, welches gewissermaßen als Lösungsmittel wirkt, ihre ursprüngliche schlechte Krystallisationsfähigkeit und leichte Löslichkeit in Äther zu verursachen.

1, 3, 3-Trimethyl-Phlorodiol-4-on.

1·5 g Trimethylphloroglucinäther wurden mit 15 *cm*³ Jodwasserstoffsäure eine halbe Stunde lang gekocht, hierauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ, nachdem er mit Bisulfit gewaschen worden war, nach dem Abdestillieren eine Substanz, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 180 bis 181° zeigte.

Der Körper ist in Äther und Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Eine wässrige Natriumcarbonatlösung wird unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Die nachfolgende Analyse identifizierte den Körper als Trimethylphloroglucin.

0·2000 g Substanz ergaben 0·4722 g Kohlensäure und 0·1288 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_3(OH)_2O$
C	64·39	64·28
H	7·16	7·14

Im Anschlusse daran sollen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die beim bekannten Tetramethylphloroglucin (1,1,3,3-Tetramethyl-Phlorodion-6-ol) gemacht wurden.

Das Tetramethylphloroglucin zeigt saure Eigenschaften, indem es aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt wird. Mit Alkohol und Salzsäure lässt es sich nicht esterifizieren, wohl aber bildet sich, wie vorauszusehen war, der Monomethyläther glatt bei der Alkylierung mit Jodmethyl und Kali. Die Verseifung des Monomethyläthers geht bereits vollkommen mit alkoholischem Kali vor sich. Im Punkte der Nichtausfällbarkeit durch Kohlensäure zeigt sich also ein vollkommen analoges Verhalten mit dem unsym. Trimethylphloroglucin. Hingegen konnte der Äther des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins durch Alkali nicht verseift werden. Versuche zur Alkylierung mit Alkohol und Salzsäure und Kali und Jodalkyl konnten vorläufig beim Trimethylphloroglucin wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

3 g Tetramethylphloroglucinmonomethyläther vom Schmelzpunkte 64° wurden mit 1 g Kali und 30 g absoluten Alkohol mehrere Stunden erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Zusatz von Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, bis mit Phenolphthalein keine Rothfärbung eintrat. Hierauf wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei jedoch nichts in den Äther gieng. Die angesäuerte Lösung wurde abermals mit Äther extrahiert, aus welchem nach dem Abdestillieren eine Substanz zurückblieb, die bei 190° schmolz und als Tetramethylphloroglucin identifiziert werden konnte.

Nachdem ein Versuch, das Tetramethylphloroglucin mit Alkohol und Salzsäure zu esterificieren, erfolglos geblieben war, wurden 3 g der Substanz in alkoholischer Lösung mit 2·5 g Kali und 10 g Jodmethyl 6 Stunden lang erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, und das aus diesem gewonnene Product mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, aus welchem man große tafelförmige Krystalle erhielt. Sie hatten den Schmelzpunkt 64° und erwiesen sich als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther.

Es erübrigt nur noch, einige Angaben hinzuzufügen über die Substanz, welche, wie bereits erwähnt, beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung sich ausgeschieden hatte und als

1, 2, 3, 4-Tetramethyl-Phlorotriol-5-Carbonsäuremethylester erkannt wurde.

Die mit Kohlensäure ausgefällte Substanz wurde in Äther aufgenommen und hinterblieb nach dem Abdestillieren desselben als Öl, welches bald krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse, mit Methylalkohol in der Kälte angerührt, blieb zum größten Theil ungelöst und erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial. Beim Einengen der methylalkoholischen Lösung schied sich noch eine geringe Menge desselben ab. Bei Zusatz von Wasser krystallisierte aus der mit Eis gekühlten Lösung ein Körper in weißen Nadeln aus, der nach mehrmaliger Umkrystallisation den constanten Schmelzpunkt 50 bis 51° C. zeigte. Die nachfolgende Analyse charakterisierte den Körper als Diätherester der Dimethylphloroglucincarbonsäure.

0·1876 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0·5492 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2COOCH_3(OCH_3)_2OH$
OCH_3	38·61	38·72

1, 2, 3, 4-Tetramethylphlorotriol-5-Carbonsäure.

2 g Diätherester in methylalkoholischer Lösung wurden mit 1.1 g KOH versetzt und längere Zeit zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Zusatz von Wasser wurde Kohlensäure eingeleitet, bis mit Phenolphtalein keine Rothfärbung mehr auftrat, wobei noch unveränderter Ester ausfiel. Die von diesem durch Ausäthern getrennte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedene Carbonsäure in Äther aufgenommen und aus Methylalkohol bis zum constanten Schmelzpunkte 125° umkrystallisiert. Die Säure schmilzt unzersetzt und spaltet beim Erhitzen mit Wasser keine Kohlensäure ab. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0.1364 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten nach Zeisel 0.2890 g Jodsilber.
 II. 0.1975 g Substanz (vacuumtrocken) lieferten 0.4207 g Kohlensäure und 0.1098 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_2COOH(OCH_3)_2OH$
OCH ₃	27.95	—	27.88
C	—	58.09	58.40
H	—	6.18	6.19

Den Dimethylphloroglucindimethyläther konnte ich wegen Mangel an Material nicht herstellen.

II. Über Kernmethylierung bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze organischer Säuren von Dr. Bernhard Batscha.

Bei der Behandlung des phloroglucincarbonsauren Silbers mit Jodmethyl erhielt man, wie Altmann¹ nachwies, neben Phloroglucincarbonsäureester freie Carbonsäure und Dimethylphloroglucincarbonsäureester. Ebenso ließ sich die Kernmethylierung von Graetz² beim Silbersalz der Monomethylphloroglucincarbonsäure constatieren. Obwohl in der

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 217.

² Ebenda, XXIII, 106.

Literatur vereinzelte ähnliche Beobachtungen bereits vorliegen, hat es sich doch empfohlen, diese Reaction zu verfolgen, und ich habe daher dieselbe in zwei Fällen mit besonderer Berücksichtigung der eventuell entstehenden homologen Ester genauer studiert. Die für diesen Zweck gewählten Silbersalze waren die der Malonsäure und der β -Resorcyssäure. Bei beiden Verbindungen konnte die Bildung homologer Substanzen nachgewiesen werden, allerdings in so außerordentlich geringer Menge, dass sie sonst sehr leicht hätte übersehen werden können. Die Reaction scheint also bei Körpern, welche zur Kernmethylierung geeignet sind, qualitativ immer stattzuhaben, obwohl sie andererseits bei dem Silbersalze der Phloroglucincarbon-säure in quantitativer Beziehung exceptionell verläuft, insofern als die Menge des homologen Esters in diesem Falle sogar überwiegt.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Malon-säure.

Das Silbersalz wurde aus dem Kalisalz durch Umsetzung mit Silbernitrat dargestellt und der Einwirkung von Jodmethyl einige Stunden hindurch überlassen. Hierauf wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit einer Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, wobei die freie Malonsäure in das letztere gieng und durch Ansäuern der Bicarbonatlösung und Ausschütteln mit Äther gewonnen wurde. Es zeigte sich nun, dass nur eine sehr geringe Menge von freier Säure sich zurückgebildet hatte, wiewohl ich 75 g Silbersalz verwendete. Dieser Umstand ließ den Schluss zu, dass nur wenig vom methylierten Malonsäureester entstanden sein konnte. Die Aufarbeitung des aus der ätherischen Lösung gewonnenen Productes, welches in der Hauptsache aus Malonsäureester bestand, geschah in der Weise, dass es durch Baryumhydroxyd verseift wurde. In das Reactionsgemisch wurde Kohlensäure unter Erhitzen eingeleitet so lange, bis neutrale Reaction zu bemerken war, die heiße Lösung von kohlensaurem Baryum und ungelöstem malonsauren Baryum abfiltriert und das Filtrat eingengt. Zunächst scheidet sich malonsaures Baryum aus. In der Lösung

befindet sich ebenfalls das genannte Salz, daneben musste aber auch das isobernsteinsaure Baryum vorhanden sein, da aus den ausgezeichneten Löslichkeitsbestimmungen, die Miczynski¹ bezüglich des malonsauren Baryums und des methylmalonsauren Baryums anstellte, hervorgeht, dass letzteres Salz namentlich bei höherer Temperatur viel löslicher ist. Durch wiederholtes Auslaugen mit heißem Wasser und durch Umkrystallisieren gelang es, das isobernsteinsaure Baryum rein zu erhalten. Das aus Wasser in feinen verfilzten Nadelchen erhaltene Product wurde im Exsiccator über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht und analysiert.

0·1775 g Substanz gaben 0·1433 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_4H_4O_4Ba + 2H_2O$	$C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$
Ba	47·52	47·47	49·89

Das Resultat der Analyse beweist, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf malonsaures Silber Isobernsteinsäureester entstanden ist.

Da die Differenz im Baryumgehalte des malonsauren und isobernsteinsauren Baryums nicht sehr groß ist und weiterhin mit der Möglichkeit gerechnet werden musste, dass bei der geringen Substanzmenge — aus 50 g der Baryumsalze konnten nur 0·3 g leichter lösliches Product isoliert werden — eine vollständige Reinigung des letzteren nicht gelingen könnte, wurden vergleichende Krystallisationsversuche unter genau den gleichen Bedingungen mit unserem Product, mit reinem malonsauren und reinem isobernsteinsauren Baryum vorgenommen und auch hiebei die Identität der Substanz mit dem isobernsteinsauren Baryum constatirt.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der β -Resorcyssäure.

Die Untersuchung bezüglich des Silbersalzes der β -Resorcyssäure ergab viel größere Schwierigkeiten. Wohl konnte nach

¹ Monatshefte für Chemie, VII, 261, 271.

der Einwirkung von Jodmethyl die Zurückbildung freier Säure constatirt werden, doch war die Menge derselben gegenüber dem angewendeten Silbersalz sehr klein. Zufolge dessen muss auch hier die Kernsubstitution nur in sehr geringer Menge eingetreten sein. Die Analyse des Silbersalzes sei hinzugefügt.

0·366 g Substanz ergaben 0·1520 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4Ag$
Ag	41·53	41·35

Wie bei der Malonsäure wurde auch hier das Silbersalz mehrere Stunden hindurch der Einwirkung von Jodmethyl überlassen. Das mit Äther extrahierte Product wurde mit einer wässerigen Bicarbonatlösung geschüttelt, die die zurückgebildete freie Säure der ätherischen Lösung entzog. Im Äther hinterblieb der β -Resorcylsäuremethylester sammt dem Nebenproducte. Die weitere Aufarbeitung geschah auf folgende Weise.

Etwa 65 g des rohen β -Resorcylsäuremethylesters wurden aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus den Laugenproducten wurde dann durch wiederholtes Auskochen mit Wasser unter Anwendung eines Rückflusskühlers der β -Resorcylsäureester entfernt, wobei eine kleine Quantität eines sichtlich schwerer löslichen Körpers zurückblieb; wurde dieser durch große Menge Wasser in Lösung gebracht, so schieden sich zuerst kleine Tröpfchen ab, um die sich dann feine Nadelchen gruppierten. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte diese Substanz einen Schmelzpunkt 118 bis 120°. Da schon früher die Beobachtung gemacht worden war, dass etwas mit Wasserdämpfen Flüchtigtes vorhanden ist, wurde die Substanz im Dampfströme destillirt, und thatsächlich gieng eine kleine Menge eines öligen Körpers über, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die Hauptmenge der Substanz jedoch blieb zurück und zeigte nun nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 126 bis 128°. Dieselbe ist wesentlich schwerer löslich in heißem Wasser als der Resorcylsäureester und scheidet sich beim Erkalten in feinen, seidenartigen, langen Nadelchen aus. Die Ausbeute betrug 0·35 g.

Der Körper wurde der Analyse unterzogen und ergab die folgenden Resultate:

- I. 0·1990 g Substanz lieferten 0·4319 g Kohlensäure und 0·0976 g Wasser.
- II. 0·1502 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1905 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_9H_{10}O_4$	$C_8H_8O_4$
C	59·19	—	59·30	57·14
H	5·44	—	5·49	4·76
CH_3O	—	16·74	17·02	18·45

Aus diesen Zahlen scheint hervorzugehen, dass in der That der Ester einer homologen Resorcyssäure vorliegt.