

Über die Ätherester der β -Resorcylsäure, Orsellinsäure und der Orcincarbonensäure

von

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

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

In Bezug auf die Alkylätherester der β -Resorcylsäure waren in der Literatur sehr merkwürdige und interessante Angaben vorhanden. Tiemann und Parisius¹ konnten die β -Resorcylsäure direkt mit Kali und Jodmethyl nur schwer vollkommen alkylieren im Gegensatz zum β -Resorcylaldehyd, der ganz glatt und leicht den Dialkyläther liefert. In Verbindung mit dieser Tatsache war es umso bemerkenswerter, daß Perkin² sowie Gregor³ übereinstimmend die Beobachtung gemacht hatten, daß der Monoäthylätherester in Alkali unlöslich wäre und sich mit Kali und Jodäthyl nicht weiter alkylieren ließe. Diese Tatsachen haben die besagten Autoren durch die Annahme zu erklären gesucht, daß im Monoäthylätherester die zweite Hydroxylgruppe nicht mehr vorhanden ist, sondern eine Umwandlung in die Carbonylgruppe erfahren hat. Auf unsere Veranlassung hat nun Herr Dr. Batscha die Verhältnisse genauer studiert. Das Resultat seiner Versuche läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Die β -Resorcylsäure ist in der Tat entsprechend der Beobachtung von Tiemann und Parisius direkt außerordentlich schwer vollständig alkylierbar.

¹ Berl. Ber., XIII, 2378 (1880).

² J. chem. Soc. (1895), I, 990—999.

³ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 881; 17 (1896), 225.

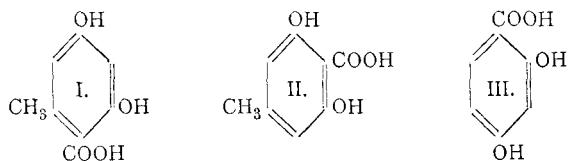
Sowohl der Monomethyl- als auch der Monoäthylätherester sind in Kali löslich und beide lassen sich mit Kali und Jodalkyl weiter alkylieren. Die bei dem Monoäthylätherester entgegenstehenden Beobachtungen von Perkin und von Gregor lassen sich ganz gut erklären. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Kalisalz des Monoäthylätheresters in der Tat sehr stark hydrolysiert vorhanden ist, so daß man den Monoätherester leicht als kaliunlöslich ansehen konnte. Genaue quantitative Versuche haben außerdem das interessante Ergebnis geliefert, daß in dieser Beziehung zwischen der Methyl- und Äthylverbindung ein bedeutender Unterschied existiert, da die Methylverbindung als in Kali viel leichter löslich angesehen werden muß. Ein entfernt ähnlicher genau verfolgter Fall liegt jetzt bei den Estern der Camphocarbonsäure vor, welche Brühl¹ studiert hat. Auch dort ist die Methylverbindung leichter löslich als die Äthylverbindung, ja der Amylester ist nahezu ganz unlöslich. Beide Tatsachen scheinen darauf hinzudeuten, daß die Größe der Alkylgruppe auf die Acidität der noch vorhandenen Hydroxylgruppe oder auf die Fähigkeit zur Umlagerung in die Ketoform von großem Einflusse ist und es sind vielleicht auf diesen Umstand die wenn auch kleinen Differenzen in den Angaben der verschiedenen Autoren in Bezug auf die Schmelzpunkte der einschlägigen Substanzen zurückzuführen. Wir gedenken jedenfalls unsere Verbindungen in dieser Richtung, namentlich in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit und auf das Dispersionsvermögen untersuchen zu lassen. Außerdem wird sich ein genaues Studium der Verhältnisse bei ähnlichen Oxy Säuren empfehlen.

Für den ersten Moment scheint die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit dem Resultate zu widersprechen, welches Kaufler im hiesigen Laboratorium beim Phloroglucin erhalten hat. Er fand, daß mit der Größe des Alkyls die Menge der sogenannten Pseudoäther abnimmt. Es kommt nämlich bei Kaufler auch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Metallderivaten der Ketoverbindungen und den Jodalkylen in Betracht, so daß der Fall ganz gut denkbar ist, daß zwar von der Ketoverbindung

¹ Berl. Ber. (1902), XXXV, 3512.

mehr vorhanden ist und doch sich weniger Pseudoäther bilden.

Die Beobachtungen von Herzig und Pollak¹ bei der Alkylierung der Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure mittels Diazomethans haben erwiesen, daß bezüglich der Substituierbarkeit, den Erwartungen entsprechend, die zum Carboxylrest orthoständige Hydroxylgruppe fast gar nicht reagiert, die Parastellung hingegen ohne Schwierigkeit durch Alkyl ersetzt wird, während die Metastellung, was die Einwirkung des Diazomethans betrifft, ein Mittelglied bildet, da die Reaktion bei einem Überschusse doch ziemlich leicht vor sich geht. Daß aber nicht jede orthoständige Hydroxylgruppe gleichwertig ist, beweist der Fall der Phloroglucincarbonsäure, welche mit Diazomethan ohne weiteres den Diätherester, aber sehr schwierig den Triätherester liefert. Bei Anwesenheit zweier zum Carboxyl ortho- und somit zueinander metaständigen Hydroxylgruppen scheint daher nur ein Rest behindert. Betrachtet man von diesen Gesichtspunkten die Orcincarbonsäure (I), die Orsellinsäure (II) und die β -Resorcylsäure (III):



so wird man bei diesen Säuren die Bildung des Monoätheresters gleich leicht erwarten, während die Diätherester nur sehr schwierig bei Anwendung eines großen Überschlusses von Diazomethan entstehen werden. Wie aus dem experimentellen Teile ersichtlich, konnte diese Erwartung vollkommen bestätigt werden.

Die Darstellung der Ätherester und Äthersäuren der Orcincarbonsäure und Orsellinsäure war aber noch in einer anderen Beziehung von großer Bedeutung. In der Chemie des Orceins,

¹ Berl. Ber., XXXVI, 660 (1903); Monatshefte für Chemie, 23, 700 (1902).

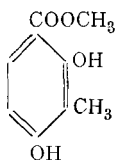
des Farbstoffes, der sich in der Orseille vorfindet, war durch die Untersuchung von Zulkowsky und Peters¹ ein großer Fortschritt zu verzeichnen. Diese Verbindung war nämlich nach der Angabe dieser Autoren krystallinisch erhalten worden und infolgedessen konnte ihre molekulare Zusammensetzung genauer bestimmt werden. Außerdem war durch die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd statt Luft die Gewinnung derselben viel leichter und handlicher geworden. Auf Grund dieser Versuche konnte man nun darangehen, die Bildungsweise dieses theoretisch so interessanten Farbstoffes näher ins Auge zu fassen. Man erhielt die Möglichkeit, die Rolle der beiden Hydroxylgruppen bei dieser Reaktion zu studieren und eventuell auch Methyläther des Orceïns darzustellen, die gut krystallisieren und daher auch besser zu untersuchen sein könnten. Die Frage, ob beide Hydroxylreste an der Reaktion beteiligt sind, müssen wir vorläufig bejahen, da der Monomethyläther der Orsellin-, respektive der Orcincarbonsäure, unter den gleichen Bedingungen wie Orcin und Orsellinsäure behandelt, keinen orceïnartigen Farbstoff liefern. Ebenso konnten weder aus Orsellinsäuremethylester noch aus freier Orcincarbonsäure orceïnähnliche Farbstoffe erhalten werden. Die Bildung dieses Farbstoffes ist also nur auf die Orsellinsäure und das Orcin beschränkt. Zunächst wollten wir nun die Frage entscheiden, ob die aus diesen beiden Verbindungen entstehenden Farbstoffe identisch sind. Als deshalb der Farbstoff aus Orsellinsäure nach dem Verfahren von Zulkowsky und Peters gereinigt wurde, zeigte es sich, daß derselbe nur amorph zu erhalten ist. Daraufhin wurde der Versuch genau nach Zulkowsky und Peters mit Orcin angestellt, allein auch hier konnte die krystallinische Struktur des gewonnenen Produktes nicht erwiesen werden. Herr Prof. v. Becke hatte die Güte, das Präparat mikroskopisch zu untersuchen, und konnte dasselbe ebenfalls nur als amorph bezeichnen. Es war daher dringend geboten, eine Erklärung dafür zu finden, warum der Farbstoff aus Orcin im hiesigen Laboratorium nie krystallisiert erhalten wurde, während Zulkowsky und Peters an

¹ Monatshefte für Chemie, *II*, 231 (1890).

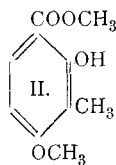
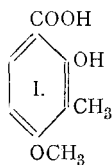
verschiedenen Stellen ihrer Arbeit die krystallinische Struktur des Orceïns betonen. Herr Prof. Zulkowsky teilte uns nun auf unsere Anfrage mit, daß das seinerzeit dargestellte Orceïn, wie eine neuerliche Untersuchung klarlegte, tatsächlich amorph sei und daß er sich nur durch die eigenartige Beschaffenheit des mikroskopischen Bildes hätte täuschen lassen. Da nun beide Verbindungen sowohl aus Orcin als auch Orsellinsäure amorphen Charakter besitzen, so ließ sich die Identität oder Verschiedenheit der beiden Farbstoffe nicht sicher entscheiden. Es ist dies umso schwieriger, als das von Zulkowsky und Peters rein dargestellte Orceïn bei den Analysen für den Kohlenstoffgehalt Zahlen lieferte, die zwischen 66·41% und 67·9% liegen. Die von den besagten Autoren aufgestellte Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ verlangt 67·2% Kohlenstoff. Diese Formel ist daher wohl auch nicht als sehr gut fundiert zu betrachten. Immerhin läßt sich, die Identität der beiden Körper betreffend, konstatieren, daß der Farbstoff aus Orsellinsäure, je öfter gereinigt, sich in der Zusammensetzung umsomehr dem Orceïn aus Orcin nähert. Es ist also wahrscheinlich, daß bei dieser Reaktion die Carboxylgruppe der Orsellinsäure abgespalten wird. So würde es sich auch erklären, warum der Orsellinsäuremethylester kein Orceïn liefern kann. Daß hingegen bei der Orcincarbonensäure die Carboxylgruppe bei Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd nicht abgespalten wird, ist kaum zu bezweifeln, da ja im entgegengesetzten Falle Orcin entstünde und das negative Resultat unerklärlich wäre. Damit wären aber die Bedingungen, die zur Bildung des Orceïns wesentlich sind, noch nicht erschöpft. Vielmehr könnte man aus der Indifferenz der Orcincarbonensäure einerseits, der Monomethylorsellinsäure andererseits den Schluß ziehen, daß beide paraständigen Wasserstoffatome und beide Hydroxylgruppen frei sein müssen. Diese Überlegung entbehrt der vollständigen Beweiskraft und es sind daher noch einige ergänzende Versuche notwendig. So könnte man sich z. B. die Indifferenz der Orsellinmonomethyläthersäure auch auf die Weise erklären, daß die Carboxylgruppe nicht so leicht abgespalten wird wie bei der Orsellinsäure selbst. Die Beteiligung der Hydroxylgruppe an der Reaktion wäre erst dann erwiesen,

wenn der Orcinmonoalkyläther im Gegensatz zum Orcin als nicht reaktionsfähig befunden worden wäre.

Bei seinen Versuchen über die Kernmethylierung bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der β -Resorcylsäure hat Batscha¹ in sehr geringer Menge den Ester einer Methylresorcylsäure erhalten, dem wohl mit Rücksicht auf die bisher bekannt gewordenen Analogiefälle die Formel



zukommen muß. Andererseits hat auch A. G. Perkin² bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl Kernmethylierung der β -Resorcylsäure beobachtet. Er erhielt Methylresorcinmonomethyläthercarbonsäure (I) und deren Ester (II):

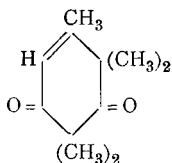


Wie man sieht, hat man in beiden Fällen Derivate des 2,6-Dioxytoluols vor sich und man muß daher von der Perkin'schen Säure aus zu der von Batscha erhaltenen Verbindung gelangen können. Wie aus dem experimentellen Teile ersehen werden möge, hat Herr Dr. Haiser die Säure von Perkin nach Überwindung einiger Schwierigkeiten darstellen und sie in das 2,6-Dioxytoluol überführen können. Aus der letztgenannten Substanz wurde der Carbonsäureester erhalten, der sich als mit dem von Batscha dargestellten Körper identisch erwies. Durch diese Identität werden die Resultate von Batscha

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 114 (1903).

² Berl. Ber., XXVIII (R. 1051), (1895).

wesentlich gestützt. Bei der Ausdehnung dieser Reaktion auf die Orcincarbonensäure ergaben sich aber noch andere sehr bemerkenswerte Tatsachen. Durch Behandeln der Orcincarbonensäure mit Kali und Jodmethyl erhält man nämlich schön krystallisierende destillable Derivate des sekundären Orcins, unter anderen eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}O_2$, der wahrscheinlich folgende Konstitution zukommen dürfte:



Diese Beobachtungen müssen dazu leiten, die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Orcin und Resorcin einem genauen Studium zu unterziehen, obwohl über die Äthyllderivate diesbezügliche Beobachtungen von Herzig und Zeisel¹ schon vorliegen. Es scheint nämlich, daß die von Kaufler² beim Phloroglucin beobachtete Gesetzmäßigkeit auch hier statthat und daß man bei Anwendung von Jodmethyl statt Äthyljodid zu sehr interessanten Körpern wird gelangen können, deren Darstellung in der Äthylreihe Herzig und Zeisel seinerzeit nicht gelingen wollte.

I. Über die Ätherester der β -Resorecylsäure von Dr. B. Batscha.

Die Darstellung des Monomethylätheresters wurde vorerst mit Diazomethan versucht. Die Einwirkung wurde derart reguliert, daß stets ein kleiner Überschuß an Diazomethan vorhanden war. Der entstandene Monomethylätherester kann mittels Ligroins vom überschüssigen Ester getrennt werden, da letzterer in Ligroin unlöslich ist. Die Ausbeute an Monomethylätherester ist anscheinend quantitativ. Er krystallisiert aus Äther und Ligroin in prächtigen, durchsichtigen Tafeln. Zur

¹ Monatshefte für Chemie, 10, 144 (1889); 11, 291, 311 (1890).

² Monatshefte für Chemie, 21, 993 (1900).

weiteren Reinigung wurde er aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und schmilzt konstant zwischen 48 bis 50°. Die Analyse gab folgendes Resultat:

- I. 0·2315 g im Vakuum getrockneter Substanz gaben 0·4995 g Kohlensäure und 0·1115 g Wasser.
 II. 0·1565 g gaben nach Zeisel 0·4015 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_3OH.OCH_3.COCH_3$
C	58·84	—	59·30
H	5·35	—	5·49
OCH_3	—	33·87	34·04

Um über den Eintritt der Methylgruppe Klarheit zu erlangen, wurde der Monomethylätherester verseift. Zu diesem Zwecke wird eine kleine Menge desselben in Methylalkohol gelöst und mit einem Überschusse von alkoholischem Kali eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der Methylalkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und angesäuert. Es schieden sich kleine weiße Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 154° schmolzen. Die Verbindung ist identisch mit jener von Tiemann und Parisus dargestellten Äthersäure ($C_6H_3.OH.OCH_3.COOH$), in welcher die Carboxyl- und Methoxylgruppe zueinander in Parastellung stehen. Damit stimmt auch die Tatsache, daß die Säure die von den Autoren beschriebene Reaktion mit Eisenchlorid liefert. Auch der Ätherester zeigt diese Reaktion, wie folgender mit gewissen Kautelen ausgeführte Versuch beweist.

1 g wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer verdünnten Kalilauge versetzt; durch die klare Lösung wurde ein Kohlensäurestrom geleitet, wobei sich der Ätherester abschied. Der ausgefallene Ester wurde abgesaugt, diese Operation dreimal wiederholt und der Ester zuletzt in Äther aufgenommen. Hierbei mußte jede Spur von freier Säure, die den Ester verunreinigt und eine Reaktion bewirkt hätte, verschwinden. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Verbindung vom Schmelzpunkte 48 bis 50°, die, mit

Eisenchlorid versetzt, eine intensive rotviolette Färbung zeigte. Es war durch diese Reinigung nicht nur kein Verschwinden, sondern auch keine Abschwächung der Reaktion zu bemerken.

Die Bildung des Monoätheresters geht also ganz glatt vor sich und es war nun meine nächste Aufgabe, zu untersuchen, inwieweit auch hier die von Perkin¹ und Gregor² beobachteten Anzeichen für die Ketonnatur vorhanden sind. In dieser Beziehung wäre nun die Tatsache zu erwähnen, daß der Monomethylätherester sich mit Diazomethan weiterhin nur schwierig alkylieren läßt, allein dieser Umstand konnte auch durch die Stellung der noch freien Hydroxylgruppe erklärt werden.³ Es wurde nun die Löslichkeit in Kali untersucht.

1 g Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst, mit einem Überschusse von verdünnter Kalilauge versetzt und die klare Lösung mit Äther geschüttelt, um den in Kali nicht gelösten Teil zu bestimmen; er ergab kaum 0.1 g. Die Kalilösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Rückstand gewogen; er ergab 0.8 g. Der Schmelzpunkt stimmte genau mit jenem der verwendeten Substanz überein. Das Phenolhydroxyl läßt sich auch durch weitere leichte Alkylierung der Verbindung nachweisen. 10 g wurden mit 2 Molekülen Kali und einem Überschusse von Jodmethyl 6 Stunden am Wasserbade erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 9 g eines alkaliunlöslichen Öles und 1 g unveränderter alkalilöslicher Monoätherester erhalten. Das Öl wurde bei 100° im Vakuum getrocknet und besaß folgende Methoxylzahl:

0.1852 g gaben nach Zeisel 0.6275 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$
OCH_3	44.73	47.42

¹ Berl. Ber., XXVIII (R. 1051), (1895).

² Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 881; 17 (1896), 225.

³ Es sei hier ein Versuch eingeschaltet, den ich mit dem Salicylsäuremethylester angestellt habe. Derselbe (OCH_3 : 20.67% gegen die theoretische Zahl 20.39) wurde zweimal mit Diazomethan behandelt und das zurückgewonnene Öl getrocknet und destilliert. Die Methoxylzahl war nahezu unverändert (20.59%), so daß gar keine Einwirkung zu konstatieren war.

Wenngleich dieses Resultat nicht genau mit dem theoretischen Werte übereinstimmt, so ist das erhaltene Öl unzweifelhaft hauptsächlich der Dimethylätherester. Durch Verseifung des Öles gelangte man zu einer Carbonsäure, die, aus Benzol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 104 bis 106° zeigte und identisch war mit der Dimethyläthersäure, die Tiemann und Parisius¹ aus dem methylierten Resorcyaldehyd (Schmelzpunkt 108°) dargestellt hatten. Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1675 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten nach Zeisel 0·428 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$
OCH ₃	33·73	34·04

Das oben besprochene Verhalten des Monomethylätheresters der β -Resorcyssäure gegenüber Kali und die erwähnte weitere Alkylierbarkeit desselben machten die Untersuchung des Monoäthylätheresters notwendig, weil ja dieser in Bezug auf seine Kalilöslichkeit und weitere Alkylierung sich nach Gregor und Perkin anders verhalten sollte. Die Darstellung des

Monoäthylätheresters

machte mir im Anfange einige Schwierigkeiten. Nach der Vorschrift von Gregor wurde hauptsächlich Äthersäure und zwar in schlechter Ausbeute erhalten. Nun wurden 50 g reine β -Resorcyssäure nach den Angaben Perkin's verarbeitet.

Nach dem Aufnehmen der Reaktionsmasse mit Wasser und Äther fand sich im Äther der Monoätherester in geringer Ausbeute neben freier Äthersäure vor, die durch Bicarbonat entfernt wurde. In der wässrigen Lösung war die Äthersäure als Natriumsalz vorhanden, welches angesäuert und ausgeäthert wurde. Die zurückgewonnene Äthersäure wurde nun nochmals mit Jodäthyl und Natrium behandelt und diesmal war die Ausbeute an Monoätherester bedeutend größer. Die Alkylierung

¹ Berl. Ber., XIII, 2378 (1880).

der Resorcylsäure erfolgt demnach in der Weise, daß sich zuerst *para*-Äthersäure bildet und diese weiter zum Monoäthylätherester alkyliert wird. Daß sich das Phenolhydroxyl vor dem Carboxylhydroxyl alkyliert, verdient hervorgehoben zu werden, scheint aber nur bei Anwesenheit von Alkalien stattzuhaben; denn wenn man die β -Resorcylsäure mit der nahezu theoretischen Menge Diazomethan behandelt, so entsteht in erster Linie der Ester. Der erhaltene Monoäthylätherester wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er krystallisiert in langen, asbestartig glänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 53 bis 54°, während ihn Gregor bei 45° fand. Während die entsprechende Methylverbindung stets einen an Anisöl erinnernden Geruch aufweist, besitzt das Äthylderivat diese Eigenschaft nicht. Es zeigt auch eine intensive Eisenchloridreaktion, welche Gregor seltsamerweise nicht nachweisen konnte.

0·2318 g über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·522 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3 \cdot OH \cdot OC_2H_5 \cdot COOC_2H_5$
OC_2H_5 43·16	$42 \cdot 85$

Der Versuch hinsichtlich der Kalilöslichkeit ergab folgendes: 2·5 g des Ätheresters wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 8 Molekülen einer verdünnten Kalilauge versetzt. Dann wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther gingen 2·2 g Substanz vom Schmelzpunkte 53 bis 54°, die auch die Reaktion mit Eisenchlorid lieferten. In alkalischer Lösung blieben 0·25 g vom richtigen Schmelzpunkte (53 bis 54°). Die Verbindung scheint demnach in Kali unlöslich zu sein und es werden hiedurch die Angaben von Perkin und Gregor erklärlich. Wenn man aber den Ätherester in Alkohol löst, mit viel Kalilauge versetzt und mit Wasser verdünnt, scheidet sich nichts aus. Beim Ansäuern hingegen kann die Verbindung vom Schmelzpunkte 53 bis 54° anscheinend quantitativ wieder gewonnen werden. In viel wässrigem Kali allein löst sich der

Ätherester ebenfalls auf und diese Lösung liefert beim Ansäuern den ursprünglichen, nicht verseiften Körper wieder zurück. Daraus ersieht man, daß die Äthylverbindung in der Tat ebenso wie die Methylverbindung in Kali löslich ist, daß sich aber jene hinsichtlich des Grades der Löslichkeit von dieser bedeutend unterscheidet.

Bei dieser Gelegenheit sei noch eines Versuches Erwähnung getan, der den Zweck hatte, in möglichst quantitativer Weise das Verhältnis der Kalilöslichkeit der beiden Monoätherester festzustellen. 2·004 g der Äthyl- und 2·00 g der Methylverbindung wurden in je 10 cm^3 Äther gelöst. Es wurden ferner genau je anderthalb Moleküle Ätzkali mit Wasser auf 50 cm^3 ergänzt. Nun wurden die ätherischen Lösungen in gleichen Schüttelflaschen durch genau 2 Minuten gleichmäßig mit der Lauge geschüttelt. Hierauf wurden die ätherischen Schichten abgehoben und der Äther verdunsten gelassen. Der Rückstand wurde in beiden Fällen im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es hinterblieben

vom Äthylätherester 1·719 g,
 » Methylätherester 0·600 g.

Die Differenz der Löslichkeit zwischen den beiden Verbindungen ist daher eine sehr bedeutende. Das Kalisalz der Äthylverbindung ist viel leichter dissoziierbar als das der Methylverbindung oder geht viel leichter in die Carbonylform über. Da die beiden Verbindungen in Äther außerordentlich leicht, in Wasser hingegen ziemlich schwer löslich sind, so kann der Einfluß des Verteilungsfaktors bei diesen vergleichenden Versuchen nur höchst unbedeutend sein.

Andererseits ist durch die Einwirkung von Jodäthyl und Kali auch beim Monoäthylätherester der Nachweis der vorhandenen freien Hydroxylgruppe leicht zu erbringen. 11 g wurden mit 2 Molekülen Kali und überschüssigem Jodäthyl 12 Stunden am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde stark alkalisch gemacht, um die unveränderte Substanz an Kali zu binden. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein kaliunlösliches, öliges Produkt aus, das in Äther aufgenommen wurde. Die Ausbeute an Öl betrug ungefähr 8·5 g.

Die Äthoxylbestimmung des rohen, im Vakuum bei 100° getrockneten Produktes lieferte folgendes Resultat:

0·1515 g Substanz gaben nach Zeisel 0·421 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$
OC_2H_5	53·26	56·72

Wir haben es hier zweifellos mit dem Diäthylätherester zu tun. Daß die gefundene Äthoxylzahl hinter der theoretischen zurücksteht, liegt wohl an der Verunreinigung des Öles durch den mit in den Äther gegangenen Monoätherester. Durch Verseifung des Öles gelangten wir zur

Diäthyläthercarbonsäure.

Diese wurde zunächst von der beigemengten Monoäthersäure durch Äther roh getrennt — letztere ist nämlich in Äther bedeutend schwerer löslich — und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie krystallisiert in Nadeln, schmilzt zwischen 99 bis 102° und ist identisch mit der von Tiemann und Lewy¹ aus dem β -Resorcylaldehyd dargestellten Diäthyläthersäure vom Schmelzpunkte 99° .

- I. 0·2175 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4975 g Kohlensäure und 0·1295 g Wasser.
 II. 0·1577 g gaben nach Zeisel 0·3545 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOH$
	I	II	
C	62·38	—	62·85
H	6·61	—	6·66
OC_2H_5	—	43·08	42·85

¹ Berl. Ber., X, 2215 (1877).

II. Methylätherester und Methyläthersäuren der Orcin-carbonsäure von Dr. P. Kurzweil.

Die Säure wurde nach den Angaben von v. Kostanecki,¹ analog wie die β -Resorcyssäure aus Resorcin, aus dem Orcin hergestellt. Man digeriert einen Teil (wasserfreies) Orcin, vier Teile Kaliumbicarbonat und fünf Teile Wasser mindestens 2 Stunden im kochenden Wasser am Rückflußkühler und gewinnt aus dem angesäuerten Reaktionsprodukte nach dem Aufnehmen desselben in Äther die Säure durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonat. Man erhält so zirka 30% der theoretischen Ausbeute. Das unveränderte Orcin wurde neuerdings zur Gewinnung von Carbonsäure verwertet. Der Zersetzungspunkt der mit Wasser gewaschenen und bei 100° getrockneten Säure wurde bei 152° beobachtet.

80prozentige Ausbeute wurde durch Behandlung des trockenen Natriumsalzes vom Orcin (ein Na auf ein Molekül wasserfreien Orcins) mit Kohlensäure unter Druck erhalten. Die entsprechende Menge Natrium wurde in 96prozentigem Alkohol gelöst, dann das Orcin hinzugegeben, der Alkohol im Vakuum abdestilliert, schließlich das Salz im Ölbad bis 200° getrocknet. Nach Art der Gewinnung von Salicylsäure aus Phenolnatrium wurde das Salz im Autoklaven mit Kohlensäure im Überschusse unter erhöhtem Drucke mehrere Stunden auf 150 bis 200° erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Salzsäure angesäuert und abgesaugt (Zersetzungspunkt 148°). In der Arbeit von v. Kostanecki² findet sich als Zersetzungspunkt der Säure 172°. Trotz der mannigfachsten Versuche, die Säure durch Umkrystallisieren zu reinigen, und trotz mehrstündigem Trocknen schmolz sie immer unter Zersetzung bei 152°, wie es auch Senhofer und Brunner³ angaben. Qualitativ schön läßt sich die Säure durch Umkrystallisieren aus Wasser unter gleichzeitiger Behandlung mit Tierkohle erhalten. Mit Rücksicht auf die dabei auftretende Entwicklung von Kohlensäure

¹ Berl. Ber., XVIII, 1984 (1885).

² Berl. Ber., XVIII, 1986 (1885).

³ Monatshefte für Chemie, 1, 236 (1880).

empfiehlt es sich aber, zur Verbesserung der Ausbeute die Säure aus Alkohol umzukristallisieren.

Um den Methylester darzustellen, hat sich die Behandlung mit Diazomethan als nötig erwiesen, weil die Orcincarbonsäure sehr leicht Kohlensäure abspaltet und infolgedessen, dem Vorgange bei der Phloroglucincarbonsäure entsprechend, in diesem Falle die Darstellung des

Methylesters

mit Alkohol und Salzsäure sich voraussichtlich nicht realisieren lassen dürfte. 10 g gut getrockneter Orcincarbonsäure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (7 cm^3 Nitrosomethylurethan entsprechend) übergossen. Die Einwirkung erfolgte sehr lebhaft, nach mehrstündigem Stehen wurde die unveränderte Säure mit Natriumbicarbonat entfernt, der Äther abgedunstet und der Rückstand aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 98 bis 99° . Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgendes:

0.1626 g gaben nach Zeisel 0.2187 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{COOCH}_3$
OCH_3	17.74	17.03

Mono- und Dimethyläthermethylester.

5 g getrockneter Methylester wurden mit Diazomethan (14 cm^3 Nitrosomethylurethan entsprechend) behandelt. Die Einwirkung ging langsam vor sich. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes war 56 bis 60° . Als Lösungsmittel wurde Ligroin gewählt, das einen Teil der Krystalle leicht, den anderen schwer löste. Die leicht lösliche Fraktion, deren Schmelzpunkt bei 60 bis 67° lag, erwies sich als Gemisch von Mono- und Diätherester (Methoxylbestimmung nach Zeisel: gefunden 36.9% OCH_3 , für Monoätherester berechnet 31.63% ,

OCH_3). Die schwer lösliche Fraktion bildete fast reinen Diätherester (Schmelzpunkt 85°) (Methoxylbestimmung nach Zeisel: gefunden 42.7% OCH_3 , theoretisch 44.28%).

Eine bequemere Trennungsmethode der beiden Äther bildete das verschiedene Verhalten gegen alkoholisches Kali. Ein Teil war kalilöslich, schmolz von 81° an und wurde mit Holzgeist als Lösungsmittel behandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielt man farblose Nadeln, die konstant bei 95 bis 97° schmolzen und die sich durch die folgenden Analysen als Monoätherester erwiesen. Die Substanz wurde im Vakuum getrocknet.

I. 0.1974 g gaben 0.4412 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.

II. 0.1944 g gaben nach Zeisel 0.4645 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$
	I	II	
C	60.96	—	61.22
H	6.14	—	6.12
OCH_3	—	31.55	31.63

Das Kaliunlösliche, in Äther aufgenommen und so vom Kalilöslichen getrennt, schmolz bei 75 bis 82° . Mit Ligroin behandelt, löste sich nur ein kleiner Teil, während die Hauptmenge ungelöst zurückblieb. Diese, aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte kurze, prismatische Krystalle vom konstanten Schmelzpunkte 80 bis 84° . Die Analysen ergaben die Zusammensetzung des Diätheresters.

I. 0.2052 g , im Vakuum getrocknet, lieferten 0.4724 g Kohlensäure und 0.1213 g Wasser.

II. 0.1999 g gaben nach Zeisel 0.6591 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5 \cdot (\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COOCH}_3$
	I	II	
C	62.79	—	62.85
H	6.57	—	6.66
OCH_3	—	43.53	44.28

Wendet man für 5 g Ester die Hälfte Diazomethan (7 cm^3 Nitrosomethylurethan entsprechend) an, so entsteht fast reiner Monoätherester.

Die Verseifung der oben genannten beiden Ätherester wurde nur mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt. Die erhaltenen Äthersäuren zeigten aus verdünntem Alkohol kein besonderes Krystallisationsvermögen und daher ist es wohl zu erklären, daß die Analysenzahlen nicht so gut mit den theoretisch berechneten übereinstimmen, als es wünschenswert wäre.

1 g Monoätherester wurde mit 4 Molekülen Ätzkali in wässrigem Alkohol längere Zeit gekocht, das verseifte Produkt mit Natriumbicarbonat ausgezogen und die erhaltenen Krystalle aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt der so gereinigten Säure lag bei 169 bis 170° . Die Analysenzahlen ergaben folgendes Resultat.

0.1629 g vakuumtrockene Substanz lieferten nach Zeisel 0.2255 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOH}$
$\text{OCH}_3 \dots$	18.25	17.03

Der Diätherester, mit 4 Molekülen Ätzkali behandelt, gab die Diäthersäure. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Zersetzungspunkt der Säure bei 178° beobachtet. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

- I. 0.2006 g gaben 0.4460 g Kohlensäure und 0.1079 g Wasser.
 II. 0.2025 g lieferten nach Zeisel 0.4690 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$
	I	II	
C	60.64	—	61.20
H	5.98	—	6.12
$\text{OCH}_3 \dots$	—	30.60	31.63

III. Methylätherester und Methyläthersäuren der Orsellinsäure von Dr. P. Kurzweil.

Zur Darstellung des Esters konnte auch hier wegen der leichten Zersetzlichkeit der Orsellinsäure der Weg mit Alkohol und Salzsäure nicht eingeschlagen werden. Vielmehr wurde derselbe einerseits mit Diazomethan aus der Orsellinsäure, andererseits nach dem bekannten, von Hesse¹ angegebenen Verfahren aus der Lecanorsäure dargestellt.

8 g getrockneter Säure wurden mit Diazomethan (7 cm³ Nitrosomethylurethan entsprechend) übergossen. Als die heftige Reaktion aufgehört hatte, wurde die noch überschüssige Säure mit Natriumbicarbonat geschieden, konnte jedoch auf diese Weise nicht vollständig vom gebildeten Ester entfernt werden. Der im Äther zurückbleibende Teil wurde nach Abdunsten des Lösungsmittels aus Holzgeist fraktioniert umkrystallisiert. Man erhielt drei Fraktionen (I. Schmelzpunkt 126°, II. Schmelzpunkt 120 bis 133°, III. Schmelzpunkt 134 bis 137°). Fraktion III wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Man bekam kurze prismatische Krystalle, die den Schmelzpunkt konstant bei 140° zeigten. Fraktion I, aus Benzol umkrystallisiert, schmolz bei 176°, dem Zersetzungspunkte der Orsellinsäure. Die Analyse von Fraktion III ergab nach dem Trocknen im Vakuum folgende Zahlen:

0·1904 g lieferten nach Zeisel 0·2525 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5(OH)_2 \cdot COOCH_3$
OCH ₃	17·51	17·03

Die Überführung der Lecanorsäure in den Ester der Orsellinsäure mittels Alkohol führte Hesse im Rohre aus. Dies scheint jedoch nicht nötig zu sein. Lecanorsäure wurde mit der achtfachen Menge Holzgeist mehrere Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, der Alkohol hierauf zum

¹ J. pr., 57, 268 (1898).

größten Teile abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei der Ester der Orsellinsäure ausfiel. Dieser wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, schließlich, da er noch nicht ganz rein war, Benzol als Lösungsmittel angewendet. Der Schmelzpunkt der Substanz, die in dicken, prismatischen Krystallen krystallisierte, war konstant bei 139° gelegen. Die Methoxybestimmung des im Vakuum getrockneten Esters hatte folgendes Resultat:

0·2054 g gaben nach Zeisel 0·2607 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5(OH)_2 \cdot COOH$
OCH_3	16·76	17·03

Monomethylätherorsellinsäuremethylester.

5 g getrockneten Orsellinsäureesters (Schmelzpunkt 131 bis 138°) wurde mit Diazomethan (7 cm^3 Nitrosomethylurethan entsprechend) behandelt. Es erfolgte stürmische Stickstoffentwicklung. Nach kurzer Zeit kann man filtrieren, den Äther abdestillieren und so ein bei zirka 60° schmelzendes Produkt erhalten. Dieses zweimal aus Holzgeist umkrystallisiert schmolz schließlich konstant bei 63 bis 65° . Die Substanz wurde in weißen, langgestreckten Blättchen krystallisiert zu den folgenden Analysen verwendet:

- I. 0·1954 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·435 g Kohlensäure und 0·1073 g Wasser.
- II. 0·1975 g vakuumtrockene Substanz gaben nach Zeisel 0·4679 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot COOCH_3$
	I	II	
C	60·90	—	61·22
H	6·10	—	6·12
OCH_3	—	31·28	31·63

Monomethylätherorsellinsäure.

4 Moleküle alkoholisches Kali und ein Teil Ätherester längere Zeit im Wasserbade erhitzt, gaben als Verseifungsprodukt eine Verbindung, die in feinen Nadeln krystallisierte und nach zweimaligem Behandeln mit verdünntem Alkohol konstant bei 145 bis 146° schmolz. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

- I. 0·1994 g gaben 0·4316 g Kohlensäure und 0·0987 g Wasser.
 II. 0·1997 g gaben nach Zeisel 0·2657 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_5 \cdot OH \cdot OCH_3 \cdot COOH$
	I	II	
C	59·03	—	59·34
H	5·50	—	5·49
OCH_3 . . .	—	17·57	17·03

Dimethylätherorsellinsäuremethylester.

5 g gut getrockneter Monoätherester wurden mit Diazomethan (7 cm^3 Nitrosomethylurethan entsprechend) übergossen. Der Schmelzpunkt des entstandenen Produktes lag bei 56 bis 64°. Mit alkoholischem Kali geschüttelt, schied sich das Kalilösliche vom Unlöslichen. Letzteres erstarrte langsam und schmolz von 31 bis 37°. Wegen Mangels an Material und mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Reindarstellung wurde der Körper nicht gereinigt, obwohl dies anscheinend aus Petroläther unter Eiskühlung hätte bewerkstelligt werden können. Jedenfalls haben wir uns durch eine Methoxylbestimmung des Kaliumlöslichen über die Menge des vorhandenen Diätheresters bestimmte Daten verschaffen können und haben andererseits durch die Reindarstellung und Analyse der Diäthersäure die erhaltenen Zahlen zu stützen versucht. Die gefundene Prozentzahl von 41·92% Methoxyl gegen 44·28% entspricht einem Gehalte von zirka 84% Diätherester. Auch durch Behandlung des Monoätheresters mit Jodmethyl und Kali (3 g Ätherester, 2 g Kali, 15 g Jodmethyl) konnte eine Substanz isoliert werden,

die alle Eigenschaften des eben oben beschriebenen, noch nicht ganz reinen Diätheresters besaß.

Verseifung des Diätheresters.

Ein Teil Diätherester, mit 4 Molekülen Kali längere Zeit erhitzt, gab als Verseifungsprodukt die Dimethylätherorsellinsäure. Dieselbe begann bei 125° zu erweichen, bei 135 bis 137° schmolz sie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Schmelz-, respektive Zersetzungspunkt bei 140° beobachtet. Kurze, prismatische Krystalle. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben folgendes:

- I. $0\cdot2747\text{ g}$ lieferten $0\cdot6147\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1542\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot2049\text{ g}$ gaben nach Zeisel $0\cdot4975\text{ g}$ Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2\cdot\text{COOH}$
	I	II	
C	61·01	—	61·20
H	6·24	—	6·12
OCH_3	—	32·06	31·63

Wenn wir nun das experimentelle Material in Bezug auf die Alkylierung der beiden mit Diazomethan behandelten Säuren zusammenfassen sollen, so ist die Bildung des Monoätheresters bei beiden ziemlich gleich glatt vor sich gegangen. Schwierigkeiten haben sich erst bei der Bildung der Diätherester ergeben. Bei zweimaligem Behandeln des Esters mit Diazomethan ergab sich bei der Orcincarbonensäure der Gehalt an Diätherester zu $40\cdot7\%$, bei der Orsellinsäure zu $33\cdot3\%$ und aus einem eigens wiederholten Versuche bei der β -Resorcylsäure zu $35\cdot2\%$.

IV. Behandlung der Orsellinsäure, Orcincarbonensäure und ihrer Alkylierungsprodukte mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd von Dr. P. Kurzweil.

Wie Zulkowsky und Peters¹ angeben, erhält man durch Behandlung von Orcin (100 Teile) mit Salmiakgeist (200 Teile, 22prozentig, spezifisches Gewicht 0·916) und Wasserstoffsuperoxyd (1200 Teile, 3prozentig) ein Gemisch von Farbstoffen, das in drei Bestandteile getrennt werden konnte, wovon der eine in trockenem Äther unlöslich und in überwiegender Menge vorhanden war. Letzterer — als Orcein bezeichnet — wurde sehr sorgfältig gereinigt, analysiert und nach der Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ zusammengesetzt angenommen. Es fiel mir nun die Aufgabe zu, durch Behandeln der oben beschriebenen Äthersäuren nach Zulkowsky und Peters eventuell methoxylhaltige Derivate dieses Orceins darzustellen. Wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, konnte aus den Äthersäuren in keinem Falle ein dem Orcein ähnlicher Farbstoff erhalten werden. Ebenso negativ verliefen die Versuche bei der Orcincarbonensäure, ja auch beim Orsellinsäuremethylester. Das einzige positive schon bekannte Ergebnis war bei der Orsellinsäure zu verzeichnen. Die Aufarbeitung des aus ihr gebildeten Farbstoffes geschah genau nach der von Zulkowsky und Peters beim Orcin gegebenen Vorschrift. Das so erhaltene Produkt gab nach zweimaligem Ausfällen Zahlen, die zwischen denen für das Orcein oder eine Orceincarbonensäure theoretisch geforderten lagen.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet	
		$C_{28}H_{24}N_2O_7$ Orcein	$C_{28}H_{23}N_2O_7 \cdot COOH$ Orceincarbonensäure
C	64·36	67·2	63·97
H	4·42	4·8	4·41

¹ Monatshefte für Chemie, *II*, 231 (1890).

Die gefundenen Zahlen haben sich dann bei weiterem Reinigen den für das Orcein theoretisch geforderten noch mehr genähert:

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	66·52
H	4·08

Mit Rücksicht auf die bereits in der Einleitung erwähnte Inkonstanz der von Zulkowsky und Peters selbst für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Orceins angegebenen Zahlen und auch aus Mangel an Substanz ist die weitere Reinigung unterlassen worden. Es ist aber doch bis zu einem gewissen Grade aus den angegebenen Versuchen wahrscheinlich geworden, daß das Produkt aus Orcin und Orsellinsäure identisch sein dürfte.

Die folgenden Versuche sind gleichzeitig gemacht und beobachtet worden, wobei zu bemerken ist, daß, obwohl der eigentliche Orceinprozeß beim Orcin als auch bei der Orsellinsäure in einigen Tagen abläuft, die angesetzten Proben nahezu vier Wochen beobachtet wurden, ohne daß sich bei den negativ verlaufenden Versuchen auch nur die Spur einer violetten Farbstoffbildung gezeigt hätte. Die Versuche bei der Dimethylätherorsellinsäure könnten im ersten Momente als überflüssig erscheinen. Es war aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in der Diäthersäure die Carboxylgruppe leichter abspaltbar wäre als in der Monomethyläthersäure, so daß zur größeren Sicherheit der Versuch doch angestellt werden mußte.

Orsellinsäure (2 g, 4 g 22prozentiger Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd von 3⁰/₀): In Ammoniak ganz gelöst, bildet sich auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd sofort ein dunkelvioletter Farbstoff unter starker Erwärmung. Das Produkt stellte nach einigen Tagen einen dicken Brei dar.

Orsellinsäuremethylester (2 g, 4 g Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd): In Ammoniak nicht gelöst, schwache Gasentwicklung, Erwärmung, die Färbung bleibt rotbraun. Kein Farbstoff.

Monomethylätherorsellinsäure (2 g, 4 g Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd): In Ammoniak ganz gelöst, die Färbung wird auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd rosa, dann immer dunkler. Es tritt weder Erwärmung noch Ausscheidung ein. Schließlich färbt sich die Flüssigkeit kirschrot. Man muß also einen anders verlaufenden Oxydationsprozeß der Substanz annehmen.

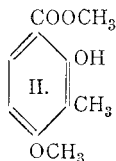
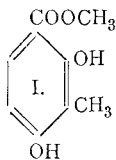
Orsellindimethyläthersäure (2 g, 4 g Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd): In Ammoniak ganz gelöst, keine merkliche Erwärmung, starke Gasentwicklung. Die Farbe geht in Braunrot über.

Orcincarbonsäure (2 g reine Substanz, 4 g Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd): Löst sich in Ammoniak, erwärmt sich, nimmt rote Färbung an. Man beobachtet starke Gasentwicklung, erhält schließlich den gleichen Farbenton wie bei den Orsellinäthersäuren.

Orcincarbonsäuremethylester (2 g, 4 g Salmiakgeist, 24 g Wasserstoffsperoxyd): Löst sich nicht in Ammoniak, man beobachtet Erwärmung und Rotbraunfärbung.

V. Über Ätherester einer homologen β -Resorecylsäure und das ν -Methylresorcin von Dr. F. Haiser.

Wie bereits in der theoretischen Einleitung erwähnt, liegt sowohl dem Körper (I), welchen Batscha¹ bei der Einwirkung von Jodmethyl auf β -resorcylsaures Silber erhalten hat, als auch der Verbindung (II), die nach Perkin² bei der Behandlung des basischen Natronsalzes der β -Resorcyssäure mit Jodmethyl entsteht, das ν -Methylresorcin oder 2,6-Dioxytoluol zugrunde.



¹ Monatshefte für Chemie, 24, 114 (1903).

² Jour. Chem. Soc. (1895), I, 990.

Dasselbe ist aus vorstehenden Produkten in einfachster Weise darstellbar, da bei Behandlung derselben mit Jodwasserstoffsäure nicht nur die Methoxylgruppen verseift werden, sondern gleichzeitig auch Abspaltung von Kohlensäure eintritt. Als Ausgangsmaterial hiefür habe ich den Perkin'schen Ester, respektive die demselben entsprechende Säure benützt, um dann weiter das gewonnene *v*-Methylresorcin nach Kolbeschmitt in die Carbonsäure überzuführen und diese mit Hilfe von Diazomethan in den Ester von Batscha zu verwandeln, was auch vollständig gelang.

Im übrigen war auch das *v*-Methylresorcin, wiewohl von C. Ullmann¹ bereits dargestellt, eines genaueren Studiums bedürftig, da dasselbe von besagtem Autor durch Diazotieren und Verkochen von Amidokresol nur in sehr geringer Menge und wohl kaum in analysenreinem Zustande erhalten worden war und der zu 63 bis 66° angegebene Schmelzpunkt mit Rücksicht auf die Schmelzpunkte der Isomeren sich wohl höchstens auf ein krystallwasserhaltiges Produkt beziehen konnte. Tatsächlich wurde auch der Schmelzpunkt des destillierten *v*-Methylresorcins zu 116 bis 121° gefunden, während ein krystallwasserhaltiger Körper bisher nicht dargestellt werden konnte.

Methylierung der β -Resorcylsäure nach Perkin.

In der diesbezüglichen Originalarbeit² macht Perkin keine näheren Angaben über die Mengen und Konzentrationsverhältnisse, welche er bei der Reaktion in Anwendung brachte, obwohl dieselben für die Erzielung von nennenswerten Ausbeuten von großer Wichtigkeit sind, zumal bei verdünnten Lösungen nur so wenig an methylierten Produkten entsteht, daß die Isolierung derselben fast unmöglich wird, während bei Einhaltung der nachstehend beschriebenen Bedingungen die beiden im Kerne einfach methylierten Körper in einer Menge von zirka 8% des Ausgangsmateriales gewonnen werden können.

¹ Berl. Ber., XVII, 1963 (1884).

² Jour. Chem. Soc. (1895), I, 990.

Es wurden 12 g Natrium unter Rückfluß in 150 cm^3 Methylalkohol gelöst und dann 25 g β -Resorcylsäure in fein gepulvertem Zustande zugegeben. Diese Mischung, welche nach kurzem Erwärmen unter häufigem Umschütteln einen dicken Brei darstellt, wird abgekühlt und allmählich mit 200 g Jodmethyl versetzt. Nachdem die erste, heftige Reaktion abgelaufen ist, wurde 60 Stunden im Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und des Methylalkohols wird, wie von Perkin beschrieben, in Wasser und Äther aufgenommen, aus der wässerigen Lösung durch Fälln mit Säure und Krystallisieren aus Alkohol die Monomethyläthermethylresorcylsäure (Schmelzpunkt 210°) abgeschieden, aus der ätherischen Lösung dagegen der Ester dieser Säure, der durch Verseifen mit Kali und Fälln mit verdünnter Schwefelsäure in die Säure vom Schmelzpunkte 210° übergeführt werden konnte.

Darstellung des ν -Methylresorcins.

5 g der Methylresorcinmonomethyläthercarbonsäure wurden mit 20 cm^3 Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.7) in einem Kölbchen mit Winssingerkühler gekocht, bis weder Bildung von neuem Jodmethyl noch Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar war; dann wurde mit Wasser verdünnt und unter Zugabe von schwefeliger Säure mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand, das durch Entmethylierung unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd entstandene ν -Methylresorcin, im Vakuum destilliert. Dasselbe ging bei einem Drucke von 16 mm konstant und vollständig bei 168° C. über. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz war unscharf wie der des Resorcins und wurde zu 113 bis 117° gefunden. Durch wiederholtes Destillieren und Umkrystallisieren aus Benzol und Wasser konnte der Schmelzpunkt auf 116 bis 121° gebracht werden. Da dieser Schmelzpunkt dem des Resorcins so außerordentlich nahe liegt, wurde des Vergleiches halber der Siedepunkt des Resorcins unter gleichen Umständen (16 mm Druck) bestimmt und zu 178° gefunden, so daß jede Möglichkeit einer Identität ausgeschlossen

war. Unter Atmosphärendruck (670 *mm*) liegt der Siedepunkt des *v*-Methylresorcins bei 264° C. (unkorr.), während in demselben Apparate mit dem gleichen, richtigen Thermometer das Resorcin bei 273° (unkorr.) übergang. (Eine eventuelle Korrektur würde 7·8° betragen.)

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Wasser, etwas weniger leicht in Benzol. Bei der Elementaranalyse der im Vakuum destillierten Substanz ergab sich:

0·2037 *g* Substanz lieferten 0·1172 *g* Wasser und 0·5033 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2$
C	67·68	67·74
H	6·39	6·45

Da fernerhin die Möglichkeit vorhanden war, daß sich der von Ullmann¹ angegebene niedrige Schmelzpunkt für das *v*-Methylresorcin von einer wasserhaltigen Verbindung ableitet, habe ich mein Produkt aus Wasser umkrystallisiert. Es löst sich hierbei äußerst leicht und bildet nahezu sirupöse Lösungen, beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure aber scheiden sich große, klare Krystalle aus, welche nach dem Trocknen auf Fließpapier im Vakuum ihr Gewicht nicht änderten, im Trockenschranke bei 100° aber eine kontinuierliche Abnahme zeigten, wobei Kanten und Ecken der Krystalle sich rundeten, während diese selbst vollkommen klar und durchsichtig blieben. Daraus ergibt sich, daß die Krystalle kein Wasser enthalten, dagegen bei 100° schon große Flüchtigkeit zeigen; auch wurde der Schmelzpunkt der getrockneten und ungetrockneten Substanz zu 116 bis 120° gefunden, so daß Ullmann wohl nicht ein krystallwasserhaltiges, sondern vielleicht ein verunreinigtes *v*-Methylresorcin in Händen gehabt hat. Jedenfalls aber stimmen die Farbreaktionen meines Produktes mit den von Ullmann angegebenen im wesentlichen überein. Als besonders charakteristisch möchte ich nur noch die Eisenchloridreaktion

¹ Berl. Ber., XVII, 1963 (1884).

hervorheben. Bei Zugabe von wenig Eisenchloridlösung zur wässrigen Lösung des *v*-Methylresorcins entsteht eine rotviolette Färbung, die von der, welche Resorcin und Orcin gibt, weder in der Nuance noch in der Intensität abweicht. Beim Erwärmen der mit Eisenchlorid versetzten Resorcin- und Orcinlösung geht das Violett durch Grün in Braungelb über, wobei die Lösung vollkommen klar bleibt, während die *v*-Methylresorcinlösung sich unter dem gleichen Farbenwandel rasch trübt und in reichlicher Menge braune Flocken ausscheidet.

Benzoylderivat des *v*-Methylresorcins.

Zur Darstellung desselben wurden 2 g *v*-Methylresorcin in überschüssigem Kali gelöst und mit Benzoylchlorid unter Kühlung geschüttelt. Es schied sich hiebei alsbald das Benzoylprodukt in festem Zustande aus. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wurde in Äther gelöst, mit Kali zur Entfernung der Benzoessäure geschüttelt. Der Äther hinterläßt beim Abdunsten das Benzoylprodukt in Form einer weißen Krystallmasse, die in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Ligroin etwas weniger, in Wasser aber gar nicht löslich ist. Sie wurde wiederholt aus Äthylalkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 101 bis 103°.

Die im Vakuum getrocknete Substanz wurde analysiert und zwar mit folgendem Resultate:

0·1878 g Substanz lieferten 0·5180 g Kohlensäure und 0·0766 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_4$
C	76·29	75·90
H	4·53	4·82

v-Methylresorcincarbonsäure (2, 4-Dioxy-3-Toluylsäure).

Dieselbe wurde nach dem Verfahren von Kolbe-Schmitt hergestellt. Zu dem Zwecke wurden 0·9 g Natrium in einem Destillierkölbchen in Methylalkohol gelöst und mit 5 g *v*-Methyl-

resorcin versetzt, so daß nach dem Abdestillieren des Methylalkohols im Vakuum und Trocknen des Rückstandes im Ölbade bei 180° das Mononatriummethylresorcin zurückblieb. Dieses wurde sodann samt dem Kölbchen in einem Autoklaven, der mit Kohlensäure bis zu einem Drucke von 5 Atmosphären gefüllt war, 6 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, eine kleine Menge unveränderten Methylresorcins durch Schütteln mit Äther entfernt und die gebildete Carbonsäure durch Versetzen der Lösung ihres Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Sie wurde abgesaugt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei sie sich in Form von schwach gelblichen, zu Drusen vereinigten Nadeln abschied. Beim Erhitzen derselben tritt bei 185° Schmelzen unter heftiger Kohlensäureentwicklung ein. Eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0·1982 g Substanz gaben 0·4139 g Kohlensäure und 0·0858 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C	56·96	57·14
H	4·81	4·76

Methylresorcylsäuremethylester.

Die Überführung der Säure in ihren Ester war am bequemsten mit Hilfe von Diazomethan zu bewerkstelligen. Es wurden 2 g Methylresorcylsäure in trockenem Äther gelöst und so lange mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, als eine kräftige Reaktion eintrat. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und die zurückbleibende weiße Krystallmasse wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wodurch der konstante Schmelzpunkt 130 bis 132° erreicht wurde. Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, von Wasser wird er nur in der Hitze aufgenommen und scheidet sich bei langsamem Erkalten in zentimeterlangen,

seidenglänzenden Nadelchen ab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2155 g lieferten 0·4672 g Kohlensäure und 0·1073 g Wasser.

II. 0·2458 g gaben nach Zeisel 0·3113 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
	I	II	
C	59·12	—	59·30
H	5·53	—	5·49
OCH_3	—	16·71	17·02

Obwohl Batscha für seinen Methylresorcyssäureester den Schmelzpunkt 126 bis 128° angibt, ist an der Identität desselben mit meinem Produkte nicht zu zweifeln, da einerseits der von mir gefundene Schmelzpunkt 130 bis 132° erst nach oftmaligem Umkrystallisieren erreicht werden konnte, andererseits aber die übrigen Eigenschaften, wie die Löslichkeitsverhältnisse und der Habitus der Krystalle, völlige Übereinstimmung zeigen.

VI. Alkylierung der Orcincarbonsäure mit Jodmethyl und Natrium von Dr. P. Kurzweil.

Das in der unmittelbar vorstehenden Abhandlung für die β -Resorcyssäure erwähnte Verfahren habe ich auf die Orcincarbonsäure angewendet und zwar wie folgt. 50 g Säure wurden zu einer Auflösung von 30 g metallischem Natrium in 250 g Methylalkohol gefügt, durch Schütteln vollständige Lösung bewirkt und hierauf 300 g Jodmethyl hinzugegeben. Da bald heftige Reaktion eintritt, wird der Kolben sofort an einen langen Rückflußkühler angeschlossen und die dunkelrote Flüssigkeit 80 bis 100 Stunden (die Dauer des Erhitzens ist von Bedeutung) im Wasserbade erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das noch vorhandene Jodmethyl und der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, Kali bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben, umgeschüttelt und mit Äther behandelt. Der Teil, der vom Äther aufgenommen

wurde, das Kaliunlösliche (*a*), bildete ein dunkles Öl, das einzelne Krystalle ausschied. Der kalilösliche Teil wurde dann außerdem in ätherischer Lösung mit Natriumbicarbonat geschüttelt und so in zwei Teile getrennt (*b*, *c*), wovon (*b*) das in Bicarbonat Unlösliche, (*c*) das Lösliche bedeuten soll. Die Mengenverhältnisse waren folgende: (*a*) 20 g, (*b*) 2 g, (*c*) 30 g.

Die Aufarbeitung von (*c*) ergab, daß dasselbe wesentlich unveränderte Orcincarbonensäure darstelle. Der Schmelzpunkt wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle bei 152° beobachtet. Die Analyse ergab folgendes:

0·1859 g lieferten 0·3901 g Kohlensäure und 0·0744 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_4$
C	57·24	57·15
H	4·45	4·75

Daneben konnte noch ein in heißem Wasser sehr schwer lösliches Produkt isoliert werden, das alle Kriterien eines Gemisches zeigte und infolge der geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Aus letzterem Grunde entfiel auch die Untersuchung von (*b*). Mehr Erfolg hatte die Beschäftigung mit dem

Kaliunlöslichen (*a*)

aufzuweisen. Da eine Verseifung des Öles kein krystallisiertes Produkt lieferte, so wurde die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Nach einer vollständig durchgeführten fraktionierten Destillation wurden zwei Hauptanteile erhalten, von denen der erste bei etwa 128°, der zweite bei zirka 180° übergang. Wir wollen die beiden Anteile mit *A* und *B* bezeichnen.

A. Das übergegangenene Öl erstarrte teilweise zu nadelförmigen Krystallen, die durch Kühlung mit Eis noch vermehrt werden konnten. Sie wurden durch Absaugen von dem noch vorhandenen Öl getrennt und mit Wasser nachgewaschen, schließlich auf einer Tonplatte getrocknet (Schmelzpunkt 58 bis 63°). Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht viel und blieb bei

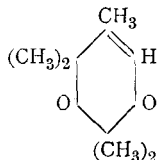
59 bis 62° konstant. Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab ein negatives Resultat. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·2005 g gaben 0·5349 g Kohlensäure und 0·1589 g Wasser.
 II. 0·1993 g gaben 0·5372 g Kohlensäure und 0·1584 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	C ₁₀ H ₁₄ O ₂
C	72·77	73·50	73·33	72·29
H	8·81	8·83	8·89	8·44

Es liegt also hier jedenfalls eine Entcarboxylierung vor. Da andererseits, wie schon oben erwähnt, namhafte Mengen von unveränderter Orcincarbonensäure bei der Reaktion nachgewiesen werden konnten, so ist die Bildung eines derartigen Körpers am einfachsten so zu erklären, daß vorerst in der Orcincarbonensäure Kernmethylierung stattfindet und aus den so gebildeten homologen Orcincarbonensäuren Kohlensäure abgespaltet wird. Fälle von derartigen Reaktionen in alkalischer Lösung kommen ja bereits in der Literatur vor, so z. B. bei der Dimethylphloroglucincarbonensäure (Altmann¹). Die Kaliumunlöslichkeit dieses Körpers wurde auch durch einen Versuch direkt nachgewiesen. Da nun weder Hydroxyl- noch Methoxylreste vorhanden sind, so kann diesem Körper nur folgende Formel zugeschrieben werden:



B. Dieser Teil, ein dickflüssiges Öl, erstarrte schon teilweise beim Überdestillieren. Er bildete eine weiche Masse, die sich bis auf einen sehr kleinen Teil in Alkohol leicht löste. Dieser kleine, in Alkohol schwer lösliche Teil wurde aus

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 221 (1901).

Alkohol umkrystallisiert und zeigte nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation den konstanten Schmelzpunkt 115 bis 117°. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·1728 g gaben 0·3985 g Kohlensäure und 0·1033 g Wasser.
 II. 0·1756 g lieferten nach Zeisel 0·1966 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$
	I	II	
C	62·90	—	62·86
H	6·64	—	6·67
OCH_3	—	14·78	14·76

Diese Substanz ist jedenfalls ein Methylester der Säure $C_{10}H_{12}O_4$, indem bei der Verseifung derselben ein Körper erhalten wurde, der, aus Benzol umkrystallisiert, bei 153° schmolz und sich als methoxylfrei erwies.

Die nähere Untersuchung dieser sowie einer zweiten, konstant bei 160 bis 162° schmelzenden, in Benzol schwer löslichen Verbindung ist im Gange und gestaltet sich wegen der Schwierigkeit der Darstellung dieser Körper ziemlich kompliziert. Es mag nur hier erwähnt werden, daß die Analysen der bei 160 bis 162° schmelzenden Substanz vorläufig auf die Formel eines Dimethylorcins ($C_9H_{12}O_2$) hinweisen. Die Substanz wurde im Vakuum getrocknet:

- I. 0·2022 g gaben 0·5288 g Kohlensäure und 0·1409 g Wasser.
 II. 0·2001 g lieferten 0·521 g Kohlensäure und 0·1397 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
	I	II	
C	71·33	71·02	71·05
H	7·74	7·76	7·89

Die Methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat. Über die Konstitution dieser Verbindung lassen sich noch

keine weiteren Angaben machen. Allerdings ist es sehr auffallend, daß die beiden letzten Verbindungen im Kaliumlöslichen vorhanden sind, obwohl sie, wie der spezielle Versuch gezeigt hat, in Alkali sich lösen. Ob dies durch einen Versuchsfehler verursacht wurde oder dadurch, daß die Substanzen nur in einem großen Überschusse von Kali vollkommen löslich sind, soll durch weitere genaue Untersuchung eruiert werden.
