

# Studien über Kernalkylierung

von

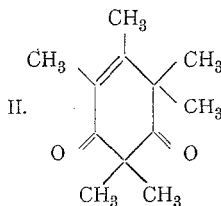
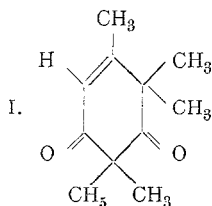
J. Herzig, k. M. k. Akad., und Br. Erthal.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Die von uns<sup>1</sup> bereits mitgeteilten Tatsachen haben erwiesen, daß beim Methylieren des Phloroglucins in wässriger alkalischer Lösung eine ungleich bessere Ausbeute an Hexamethyl- und Pentamethylphloroglucin erzielt werden kann als in alkoholischer Lösung. Weiterhin konnten wir zeigen, daß die früher angenommene Stabilisierung der Hydroxylgruppe im Pentamethylphloroglucin nicht statthat und daß man im Gegenteil sehr leicht in wässriger Lösung vom Penta- zum Hexamethylphloroglucin aufsteigen kann.

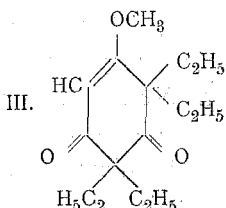
Mit Rücksicht auf den Umstand, daß man jetzt die tautomere Reaktion ganz allgemein für alle Phenole anzunehmen geneigt ist, war es geboten, das Geltungsgebiet der wässrigen Kernmethylierung genau zu bestimmen, namentlich mit Rücksicht auf die Fälle, welche in alkoholischer Lösung fast nur Sauerstoffäther geliefert haben. Die ersten diesbezüglichen Versuche ergaben ein sehr günstiges Resultat. So entstehen bei der wässrigen Methylierung des Orcins nahezu nur die beiden in der vorangehenden Publikation abgehandelten hochmethylierten Derivate I und II.



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 827 (1910).

Auch beim weiteren Behandeln von Tetramethylphloroglucin konnten wir die Bildung von Penta- und Hexamethylphloroglucin konstatieren. Allein schon bei den relativ einfachen Phloroglucinderivaten zeigte es sich, daß abgesehen von dem Lösungsmittel auch noch andere Verhältnisse für den Verlauf der Reaktion maßgebend sein können.

Durch die Überführung des Tetramethyl- in Hexamethylphloroglucin war der Weg zur Herstellung gemischter Typen gegeben und es war nun sehr auffallend, daß wir bei der Behandlung von Tetraäthylphloroglucin mit Kali und Jodmethyl in wässriger Lösung nicht das erwartete Tetraäthyl-dimethylphloroglucin, sondern den Methyläther III des Tetraäthylphloroglucins erhielten



Diesem bemerkenswerten Ergebnisse entspricht die nicht minder merkwürdige Beobachtung, daß der Methyläther des Tetraäthylphloroglucins sich im Gegensatz zu dem des Tetra- und Pentamethylphloroglucins mit Alkalien nicht verseifen läßt. Die Ausnahme, die bei der Verseifung mit Alkalien beim Äther des Tetraäthylphloroglucins konstatiert wurde, steht nicht ganz ohne Analogie da. So können hier die von Hans Meyer<sup>1</sup> bei den dialkylierten Malonsäuren gemachten Beobachtungen angeführt werden.

Die Tatsache der Verseifbarkeit, beziehungsweise der Nichtverseifbarkeit der Methyläther kann nicht als einziger Grund für den verschiedenen Verlauf der Methylierung des Tetramethyl- und Tetraäthylphloroglucins in wässriger alkalischer Lösung betrachtet werden. Es liegt vielmehr ein Resultat verschiedener Einflüsse vor, welche vorläufig noch nicht gut kontrollierbar sind. Jedenfalls wird aber innerhalb dieser

<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 198 (1906); Monatshefte für Chemie, 27, 31 (1906).

Momente die Verseifbarkeit, beziehungsweise Nichtverseifbarkeit eine nicht unbedeutende Rolle spielen.

Ein weiterer Fortschritt in der Richtung der Kernmethylierung ließ sich leider bei der wässrigen Methylierung nicht nachweisen. Daß der Monomethyläther des Phloroglucins bei der wässrigen Methylierung leicht Hexamethylphloroglucin liefern wird, war zu erwarten und konnte experimentell auch bestätigt werden. Hingegen erwies sich der Dimethyläther des Phloroglucins bei der wässrigen Methylierung in bezug auf die freie Hydroxylgruppe genau so wie in alkoholischer Lösung vollkommen stabilisiert.

Das Resorcin erwies sich auch in wässriger alkalischer Lösung viel weniger methylierungsfähig als das Orcin. Die Reaktion ist nicht weiter studiert worden, aber schon die Methoxybestimmung ergibt mit voller Sicherheit die Tatsache, daß nur eine Hydroxylgruppe in die Ketogruppe übergeht.

Die Kernmethylierung ist auch in wässriger Lösung, wie es scheint, nur auf die Metadioxybenzole beschränkt. Wenigstens ergab ein Versuch mit Hydrochinon die Bildung des Hydrochinondimethyläthers.

Die Kauffler'sche Regel,<sup>1</sup> daß mit der Größe und Verzweigung der Alkylgruppen die Bildung der Sauerstoffäther begünstigt wird, scheint auch für die wässrige Lösung Geltung zu haben. Beim Phloroglucin war insofern ein Unterschied wahrzunehmen als bei gleicher Behandlung mit Jodmethyl sehr viel Hexa- und wenig Pentamethylphloroglucin entstanden ist, während mit Jodäthyl nur Pentaäthylphloroglucin und dessen Äther entstand und gar kein Hexaäthylphloroglucin nachgewiesen werden konnte.

Es soll hier noch ein Versuch angeführt werden, welcher die Abhängigkeit der Reaktion von der Größe der Alkylgruppe noch deutlicher demonstriert. Altmann<sup>2</sup> hat gefunden, daß bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure außer der Bildung des Esters dieser Säure sich noch eine komplizierte Reaktion abspielt, wobei neben

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 21, 993 (1900).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 217 (1901).

dem Dimethylphloroglucincarbonsäureester freie Phloroglucincarbonsäure entsteht gemäß der Gleichung:  $3\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOAg} + 3\text{CH}_3\text{J} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_3\text{COOCH}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH} + 3\text{AgJ}$ .

Das Verhältnis der Carbonsäure zum Ester konnte er als 2 : 1 bestimmen. Durch diese Reaktion, welche in der Regel prävaliert, war die Reindarstellung des Phloroglucincarbonsäureesters sehr erschwert, ja bisweilen unmöglich. Wendet man nun Jodäthyl statt Jodmethyl an, so geht die Reaktion fast nur im Sinne der Bildung von Phloroglucincarbonsäureester vor sich. Die Ausbeute ist ziemlich gut, die Reindarstellung macht gar keine Schwierigkeit, ein Produkt der Kernäthylierung ist nicht isolierbar und dementsprechend ist auch die Menge der gebildeten freien Phloroglucincarbonsäure sehr gering.

Auch im Punkte der Wirkung anderer Alkylierungsmittel liegen schon Versuche vor. Der Versuch mit Diazomethan und Phloroglucin ist einwandfrei dahin zu deuten, daß fast nur Enoläther entsteht. Da sich das Orcin als so eminent kernmethylierbar erwies, haben wir nunmehr auch das Orcin in dieser Richtung untersucht, und zwar mit gleich positivem Erfolge wie beim Phloroglucin.

Die bereits publizierte Methylierung des Phloroglucins mit Kali und Dimethylsulfat bedurfte aus folgenden Gründen einer Wiederholung. Die Versuche sind seinerzeit<sup>1</sup> so an gestellt worden, daß zu der Lösung von Phloroglucin und Dimethylsulfat das Alkali langsam zugetropfelt wurde, wobei wesentlich Enoläther entstanden ist. In der Folge hat es sich aber gezeigt,<sup>2</sup> daß bei derselben Art des Vorgehens auch bei Anwendung von Jodmethyl nur *O*-Äther entstehen.

Um nun vergleichbare Resultate zu erhalten, haben wir Phloroglucin und Orcin in gleich konzentrierten wässerigen alkalischen Lösungen, wie wir sie bei der Einwirkung von Jodmethyl angewendet haben, mit Dimethylsulfat behandelt. Das Resultat war in beiden Fällen die Bildung von Sauerstoff-

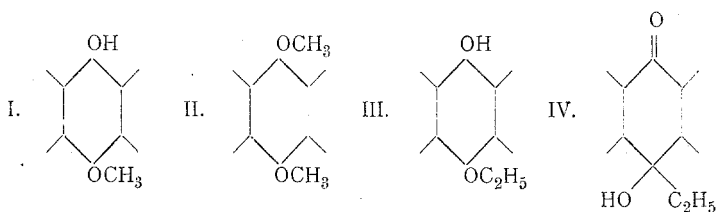
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 784 (1906).

<sup>2</sup> Ibid.

äther in so überwiegender Menge, daß man an die Isolierung der etwa vorhandenen Kernhomologen gar nicht denken konnte.

Dieses Ergebnis gewinnt an Bedeutung und wird noch weitere Versuche erfordern angesichts einer Beobachtung von Kurt H. Meyer<sup>1</sup> in der Anthrazenreihe.

Er fand, daß beim Anthrahydrochinon mit Dimethylsulfat und Kali nur der Mono- und Diäther I und II entstehen, während mit Diäthylsulfat fast zu gleichen Teilen die Enol- und Ketoäther III und IV sich bilden.



In diesem einen Falle scheint jedenfalls bei den Alkylsulfaten die entgegengesetzte Gesetzmäßigkeit zu herrschen wie bei den Alkyljodiden. Es wird sich infolgedessen empfehlen, die Einwirkung von Diäthylsulfat auch beim Phloroglucin und Orcin zu untersuchen, und es ist immerhin denkbar, daß dabei neue Typen der Kernhomologen auftreten werden.

Wie kompliziert die Verhältnisse bisweilen liegen, möge schließlich durch folgenden Fall demonstriert werden. Phloroglucin liefert, wie schon bekannt,<sup>2</sup> in kürzester Zeit ohne besonderen Überschuß mit Diazomethan den Enoltrimethyläther. Bei dem Ester der Phloroglucincarbonsäure bemerkt Tölk,<sup>3</sup> »daß die energische Einwirkung des Diazomethans bei den höher methylierten Äthern sich immer mehr und mehr abschwächt; man sieht dies sowohl an der immer geringer werdenden Lebhaftigkeit der Stickstoffentwicklung als auch an der Abnahme der Ausbeuten. Vom Triätherester sind trotz Überschusses von Diazomethan nur Spuren erhältlich.« Bei den Carbonsäuren

<sup>1</sup> Ann. Chem. Pharm., 379, 37 (1910).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 784 (1906).

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 92 (1902).

des Monomethyl- und Dimethylphloroglucins, beziehungsweise deren Estern konnte Grätz<sup>1</sup> überhaupt nur die Monomethylätherester erhalten. Im Phloroglucincarbonsäureester tritt also mit der Zahl der Methoxygruppen die Gruppe  $\text{COOCH}_3$  immer stärker behindernd auf. Noch viel stärker tritt die Behinderung auf, wenn neben der  $\text{COOCH}_3$ -Gruppe eine Methylgruppe vorhanden ist.

Demgegenüber muß es als sehr merkwürdig und ganz unerwartet bezeichnet werden, daß der Phloroglucindicarbonsäureester von Baeyer glatt und in sehr kurzer Zeit ohne Anwendung eines großen Überschusses mit Diazomethan quantitativ den Trimethyläther liefert, also vollkommen substituiert wird. Die Bildung dieses Äthers geht so leicht vor sich wie beim Phloroglucin selbst.

Ein mit Rücksicht hierauf mit dem Succinylobernsteinsäureester angestellter Versuch verlief rein negativ.

## Experimenteller Teil.

### Methylierung von Tetramethylphloroglucin.

3.5 g Tetramethylphloroglucin wurden in 100  $\text{cm}^3$  10%iger wässriger Kalilauge gelöst und 30 g Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wurde 48 Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei immer für einen kleinen Überschuß an Jodmethyl gesorgt wurde. Nach dieser Zeit war die Reaktion neutral, worauf das Jodmethyl abdestilliert und die Lösung alkalisch gemacht wurde. Das in Alkali Unlösliche erwies sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Hexamethylphloroglucin. Das Alkalilösliche konnte als Pentamethylphloroglucin charakterisiert werden.

### Methylierung von Tetraäthylphloroglucin.

5 g wurden in 100  $\text{cm}^3$  10%iger wässriger Kalilauge gelöst, mit 30 g Jodmethyl versetzt und am Rückfluß im Wasserbade

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 99 (1902).

erwärmt. Nach 24 Stunden war die Lösung neutral. Hierauf wurden 10 g festes Kali, 30 g Jodmethyl hinzugefügt und neuerdings 24 Stunden erwärmt. Nach dem Eintritte der neutralen Reaktion wurde das Jodmethyl abdestilliert, die Lösung in der Kälte mit 5 g festem Kali versetzt, wobei sich eine krystallinische Ausscheidung bildete. Letztere wurde in Äther aufgenommen, welcher beim Abdestillieren 1·67 g einer krystallinischen Substanz hinterließ vom Schmelzpunkte 60 bis 65°.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde mit 15 g Jodmethyl versetzt und bis zur neutralen Reaktion erwärmt. Diese Operation ist mit 5 g Kali und 15 g Jodmethyl wiederholt worden und ergab neuerdings 2 g Krystalle vom Schmelzpunkte 60 bis 65°. Die gesammelten Krystalle von beiden Darstellungen, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, schmolzen konstant bei 69 bis 71° und lieferten, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Werte:

0·1690 g Substanz gaben 0·4450 g CO<sub>2</sub> und 0·1436 g H<sub>2</sub>O.

0·2039 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1863 g Ag J.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub> (OCH<sub>3</sub>): Berechnet C 71·43; H 9·52; OCH<sub>3</sub> 12·30. Gefunden: C 71·77; H 9·50; OCH<sub>3</sub> 12·06.

Die Substanz erwies sich als identisch mit einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Diazomethan auf Tetraäthylphloroglucin erhalten wurde. Auch hier erhielten wir einen Körper vom konstanten Schmelzpunkte 68 bis 70° und der Mischschmelzpunkt beider nach den verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen ergab keine Depression.

Diese Identifizierung war geboten angesichts des merkwürdigen Umstandes, daß der Methyläther des Tetraäthylphloroglucins sich als durch alkoholisches Kali nicht verseifbar erwies. Der Versuch wurde zweimal mit der 20fachen Menge einer zehnpromzentigen alkoholischen Kalilösung unternommen und ergab nach einstündigem Kochen und nachherigem Abdestillieren des Alkohols beim Verdünnen mit Wasser eine krystallinische Ausscheidung, welche durch den Schmelzpunkt

und Mischschmelzpunkt als unveränderter Äther erkannt wurde.

### Methylierung von Phloroglucindimethyläther.

Je 9 g der Substanz wurden, wie schon oben oft beschrieben, mit 100  $cm^3$  einer 10%igen wässrigen alkalischen Lösung und Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion behandelt. Es resultierten 7.5, beziehungsweise 8 g eines in Alkali unlöslichen Öles, welches bald teilweise erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt und lieferten 6 g vom Schmelzpunkte 45 bis 50° und Methoxylgehalt von 54.21 %. Das von den Krystallen befreite Öl (8 g) enthielt 46.2 %  $OCH_3$ . Die Konstanten für den Phloroglucintrimethyläther sind: Schmelzpunkt 54 bis 55° und 55.35 %  $OCH_3$ . Es ist also in überwiegender Menge der Trimethyläther entstanden.

### Methylierung des Orcins.

Bei der Wichtigkeit dieser Reaktion sollen die beiden getrennt aufgearbeiteten Versuche auch getrennt angeführt werden.

Versuch I. 46 g krystallisiertes Orcin wurden mit 144 g Ätzkali (in 746  $cm^3$  Wasser gelöst) und 440 g Jodmethyl behandelt. Das alkaliunlösliche Produkt ergab 53 g, welche bei 138 bis 144° (35 mm) übergingen. Dieses rohe Produkt ergab einen Methoxylgehalt von 7.13 %.

In einer Kältemischung wurden dann durch Ausfrieren 24 g des Gemisches von Tetra- und Pentamethylorcin gewonnen, wovon 23 g bei Zimmertemperatur wieder schmolzen (Pentamethylorcin); auf der Nutsche blieben 1.2 g unreines Produkt vom Schmelzpunkte 46 bis 56°, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Tetramethylorcin erkannt wurde. Eine Methoxylbestimmung der roh gewonnenen 23 g Pentamethylorcin zeigte noch den Methoxylgehalt von 1.92 % an.

Das in der Kältemischung nicht erstarrte Öl (25 g) wurde nun mit der fünffachen Menge Jodwasserstoff entmethyliert und in Alkalilösliches und Alkaliunlösliches getrennt. Der Äther-



rückstand des ersteren war ein schwarzes dickes Öl, der des letzteren wurde im Vakuum destilliert und ergab 11 g Öl, das bei 132 bis 136° (23 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte. Der Methoxygehalt dieses Öls war 0·12 %.

Versuch II. 46 g krystallisiertes Orcin ergaben bei der Vakuumdestillation (132 bis 139° 22 mm) 55 g alkaliunlösliches Öl, das bei der Methoxylbestimmung 7·26 %  $\text{OCH}_3$  aufwies. Das Öl wurde nun ohne Entfernung des in der Kältemischung ausfrierenden Tetra- und Pentamethylorcins in der früher beschriebenen Weise entmethyliert, wobei das Alkaliunlösliche 28 g eines Öles ergab, welches bei 121 bis 125° (13 mm) überging und in der Kältemischung erstarrte.

Berechnet man die Ausbeute an Tetra- und Pentamethylorcins der beiden wässrigen Methylierungen auf wasserfreies Orcin, so beträgt sie bei der ersten Darstellung 87 %, bei der zweiten 70 %; wobei zu berücksichtigen ist, daß bei ersterer die ausgefrorene Substanz noch einen Methoxygehalt von zirka 2 % aufwies, so daß eine Verminderung der Ausbeute bei der Entmethylierung noch eingetreten wäre.

Beim zweiten Versuch wurde ein Teil des entmethylierten vollkommen erstarrten Gemisches in Tetrachlorkohlenstofflösung bromiert. Unter diesen Verhältnissen liefert das Tetramethylorcins ein Dibromderivat mit 47·30 % Brom, das Pentamethylorcins ein Monobromprodukt mit 29·3 % Brom. Das Dibromtetramethylorcins ist in Petroläther schwerer löslich als Monobrompentamethylorcins. Aus dem Gemisch erhielten wir als in Petroläther schwer lösliche Partie Krystalle mit 34·70 % Brom, was das Prävalieren des Pentamethylorcins im Gemisch beweist.

Die Resultate, die man von vornherein von der wässrigen Methylierung in bezug auf Qualität und Quantität der Ausbeute erwarten konnte, sind also wirklich erhalten worden. Dagegen ist die Hoffnung, auf diesem Wege das Tetra- in das Pentamethylorcins verwandeln zu können und so das vorläufig nur sehr kompliziert zu erhaltende Pentamethylorcins leicht absolut rein zu gewinnen, nicht in Erfüllung gegangen. Hier der Versuch: 3·2 g reines Tetramethylorcins vom Schmelzpunkte 61 bis 63° wurden zweimal mit je 4 g Ätzkali, in 20 cm<sup>3</sup>

Wasser gelöst, und 20 g Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion gekocht, wobei nach dem ersten Male das überschüssige Jodmethyl abdestilliert wurde. Nach dem Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung ergaben sich 2 g fester Substanz, die sich durch den Schmelzpunkt von 57 bis 61° als unverändertes, nicht ganz reines Tetramethylorcin erwiesen.

### Methylierung von Resorcin.

Das Resorcin verhält sich auch in wässriger alkalischer Lösung gegen Jodmethyl anders als das Orcin. Immerhin scheint aber hierbei die Reaktion wesentlich einheitlicher zu verlaufen als in alkoholischer Lösung. Bei je zwei Versuchen mit 15 g Resorcin, 350  $cm^3$  20prozentiger Kalilösung und der entsprechenden Menge Jodmethyl wurden 18·5, beziehungsweise 20 g alkaliunlösliches Öl erhalten, welches bei 12 mm von 102 bis 106° übergang und 18·90, respektive 18·97 %  $OCH_3$  enthielt.

Es entspricht dies der Zusammensetzung eines Methyläthers des Trimethylresorcins, womit auch die Resultate der Elementaranalyse übereinstimmen.

Da eine gleich zusammengesetzte Verbindung in der Äthylreihe von Herzig und Zeisel<sup>1</sup> sowohl beim Resorcin als auch beim Orcin dargestellt wurde, hat der Körper kein besonderes Interesse.

### Methylierung von Hydrochinon.

5 g mit 20 g Kali in wässriger zehnpromzentiger Lösung mit Jodmethyl erwärmt, lieferten eine alkaliunlösliche Substanz, welche roh den Schmelzpunkt 50 bis 55° besaß (Hydrochinondimethyläther 55 bis 56°).

0·1115 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3611 g Jodsilber.

$C_6H_4(OCH_3)_2$ : Berechnet 44·92; gefunden 42·75.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 298 (1890).

### Phloroglucin, wässriges Kali und Jodäthyl.

10 g Phloroglucin, 150  $cm^3$  20prozentige wässrige Kalilösung und 100 g Jodäthyl im Wasserbade erhitzt. Nach sechs-mal 24 Stunden neutrale Reaktion. Es wurden erhalten 2·2 g alkaliunlösliches Öl, bei 178 bis 181° 15 mm übergehend und mit 14·62 %  $OC_2H_5$  (Äthyläther des Pentaäthylphloroglucins 15·30 %  $OC_2H_5$ ). Das Entäthylierungsprodukt erwies sich als Pentaäthylphloroglucin. Auch das alkalilösliche Produkt war Pentaäthylphloroglucin. (Ausbeute hievon 8 g, also im ganzen 10·2 g.)

### Silbersalz der Phloroglucincarbonsäure und Jodäthyl.

Das Silbersalz wurde fein verrieben, getrocknet und dann 10 Minuten in der Kälte mit Jodäthyl behandelt, hierauf das überschüssige Jodäthyl abdestilliert.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther in der Wärme extrahiert, bis keine Gelbfärbung des Ätherauszuges mehr zu bemerken war. Der Äther wurde behufs Entfernung der freien Carbonsäure mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat (A) ausgeschüttelt und hinterließ nach dem Abdestillieren eine rötlichgelbe krystallinische Masse.

Die erste Reinigung wurde mit Chloroform vorgenommen, wobei noch Spuren der freien Carbonsäure ungelöst zurückblieben. Als weiteres Reinigungsmittel erwies sich Tetrachlorkohlenstoff sehr geeignet. Der größte Teil des Reaktionsgemisches konnte weiß erhalten werden, während nur sehr geringe Mengen verschmierter Produkte zurückblieben. Das so gereinigte Produkt, wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmelzpunkt konstant bei 123°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·1986 g Substanz 0·3952 g Kohlensäure und 0·0939 g Wasser.

0·2108 g Substanz nach Zeisel 0·2536 g Jodsilber.

$C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5$ . Gefunden: C 54·23; H 5·25;  $OC_2H_5$  23·05.  
Berechnet C 54·54; H 5·05;  $OC_2H_5$  22·72.

Ausbeute 13·6 g aus 42 g Silbersalz. Aus der bei der Behandlung mit Tetrachlorkohlenstoff zurückgebliebenen Schmiere

konnten mit Methylalkohol weitere Mengen (3·2 g) Ester gewonnen werden und war keine kernalkylierte Substanz nachweisbar. Es sind demnach 56 % des Esters erhalten worden und man kann daher annehmen, daß die sekundäre Reaktion nur in sehr untergeordneter Menge vor sich gegangen ist.

Übrigens ist uns hiefür in der Quantität der freien Carbonsäure ein Maß gegeben. Aus der oben erwähnten Bicarbonatlösung (A) wurde die freie Phloroglucincarbonsäure gewonnen und als 1·76 g bestimmt, entsprechend 6·80 %.

Aus dieser Carbonsäure wurde durch Aufkochen mit Wasser das Phloroglucin dargestellt, welches bei 216° schmolz und bei der Kristallwasserbestimmung folgende Daten lieferte:

1·0307 g verloren bei 100° 0·2271 g Wasser.

$C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$ : Gefunden  $H_2O$  22·03; berechnet: 22·22.

### Orcin mit Diazomethan.

Mit Diazomethan behandelt, liefert Orcin ein in Alkali unlösliches Öl, welches bei 135 bis 150° (18 mm) übergeht und 37·17 %  $OCH_3$  liefert, während der reine Dimethyläther 40·79 %  $OCH_3$  erfordert.

### Phloroglucin und Dimethylsulfat.

Phloroglucin mit der dreifachen Menge Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung auf dem Wasserbade bis zur sauren Reaktion behandelt, liefert ein alkaliunlösliches Öl mit 47·38 %  $OCH_3$ . (Ber. für  $C_6H_3(OCH_3)_3$ , 55·35 %  $OCH_3$ ).

### Orcin mit Dimethylsulfat.

Orcin mit der dreifachen Menge Kali und Dimethylsulfat in wässriger Lösung behandelt, gibt ein alkaliunlösliches Öl vom Siedepunkte 135 bis 150° (13 mm) und dem Methoxygehalte von 36·35. (Berechnet für  $C_6H_3CH_3(OCH_3)_2$ : 40·78 %  $OCH_3$ ).

### Phloroglucindicarbonsäureester mit Diazomethan.

Der Versuch der Behandlung dieser Substanz mit Diazomethan ist aus folgendem Grunde gemacht worden. Bei Gelegenheit der Darstellung des Phloroglucindicarbonsäureesters haben wir die Erfahrung gemacht, daß man bei der Analyse die richtigen Zahlen bereits bekommt in einem Stadium, wo der Schmelzpunkt noch um 15 bis 20° tiefer liegt als der für diese Substanz charakteristische.

Man konnte an die Anwesenheit einer zweiten tautomeren Form denken und nachdem verschiedene Versuche zur Trennung mißlungen waren, wollten wir die eine Form durch die Einwirkung von Diazomethan fixieren, um dann die andere leichter nachweisen zu können. Bevor wir an diese Aufgabe herantraten, mußten wir natürlich das Verhalten des Esters mit richtigem Schmelzpunkte gegen Diazomethan kennen.

Der verwendete Phloroglucindicarbonsäureester zeigte den Schmelzpunkt 105 bis 108° und gab bei der Analyse folgende Werte:

0·1880 g Substanz bei 100° getrocknet nach Zeisel 0·3257 g Jodsilber.

$C_6H(OH)_3(COOC_2H_5)_2$ : Gefunden 33·23  $OC_2H_5$ . Berechnet: 33·34.

Mit Diazomethan behandelt, reagierte er sehr lebhaft. Nach 24 Stunden wurde der Überschuß abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Konstanter Schmelzpunkt bei 88 bis 91°.

Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz ergab folgende Daten:

0·1561 g Substanz nach Zeisel 0·5835 g Jodsilber.

$C_6H(OCH_3)_3(COOC_2H_5)_2$ : Gefunden 28·71  $OC_2H_5$ ; 29·65  $OCH_3$ .  
Berechnet: 28·84  $OC_2H_5$ ; 29·85  $OCH_3$ .

Der weitere Versuch mit dem Ester von niederem Schmelzpunkte mißlang, indem neben Trimethylätherester keine andere Substanz isoliert werden konnte.

**Succinylobernsteinsäureester mit Diazomethan.**

Dieser Versuch ist durch das merkwürdige Resultat des vorangehenden veranlaßt worden. Es war aber gar keine Reaktion bemerkbar. Nach zwölf Stunden ist der Überschuß von Diazomethan abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert worden. Wir erhielten zwei Fraktionen vom Schmelzpunkte 126 bis 127° und der Mischschmelzpunkt mit Succinylobernsteinsäureester zeigte keine Depression.

---