

40. Adolf Baeyer: Ueber das Trioxim des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In der Mittheilung über die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins¹⁾ habe ich angegeben, dass bei der Einwirkung des Malonsäureäthers auf seine Natriumverbindung Phloroglucintricarbonsäureäther entsteht, welcher beim Schmelzen mit Kali in Phloroglucin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt. Das so erhaltene Phloroglucin stimmte in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit den Angaben überein, welche über das aus Benzol dargestellte vorliegen, mit Ausnahme des Schmelzpunktes und des Verhaltens gegen Eisenchlorid. In Bezug auf letzteres bin ich noch zu keinem bestimmten Resultat gekommen, es scheint mir nur, als ob concentrirte Lösungen immer die violette Reaction zeigen, während verdünnte bald gefärbt werden, bald nicht. Worauf die Abweichung im Schmelzpunkt beruht, habe ich noch nicht untersuchen können, hoffe aber demnächst über beide Punkte berichten zu können.

I. Trioxim des Phloroglucins.

Das Phloroglucin verbindet sich mit freiem Hydroxylamin zu einem Oxim²⁾, dessen Darstellung zweckmässig in folgender Weise geschieht.

Zu einer Lösung von 1 Theil krystallwasserhaltigem Phloroglucin in 45 Theilen Wasser setzt man die drei Molekülen entsprechende Menge von salzsaurem Hydroxylamin, nämlich 1.5 Theile, und ebensoviel kohlen-saures Kali hinzu und lässt dann die Flüssigkeit in einer zugestopften Flasche im Dunkeln bei etwa 0° stehen. Der Abscheidung des Oxims geht die Bildung einer geringen Menge von braunen Flocken voraus, welche man nach etwa 12stündigem Stehen abfiltrirt. Bald scheiden sich nun schwach bräunliche, zu einer lockeren Kruste vereinigte, körnige Krystalle aus, deren Menge nach 4—5 Tagen nicht mehr zunimmt. Dieselben werden zur Reinigung auf ein Filter gebracht, an welches sich eine geringe Menge eines schwarzen, amorphen Körpers fest anlegt, und dann auf einem anderen Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr chlorhaltig abläuft. Die

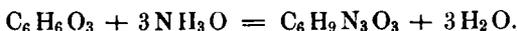
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

²⁾ Der am a. O. erwähnte, bei 128° schmelzende Körper hat sich als stickstofffrei erwiesen und stammt daher möglicher Weise von einer Verunreinigung des angewendeten, meiner Sammlung entnommenen Präparates her.

im Vacuum getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_9N_3O_3$ stimmen.

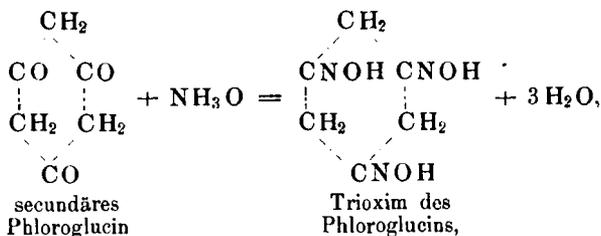
	Gefunden	Berechnet
C	42.5	42.1 pCt.
H	5.1	5.2 >
N	24.8	24.5 >

Es liegt also ein Trioxim vor, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Das Trioxim bildet ein sandiges Krystallpulver, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Aceton etwas leichter löslich ist. Beim Verdunsten der Acetonlösung wird es in farblosen Warzen erhalten. Bei 140° färbt es sich schwarz und explodirt bei 155° ziemlich heftig mit rother Flamme. Ein mit Salzsäure und Alkohol befeuchteter Fichtenspahn färbt sich damit nach einiger Zeit gelbroth. Es löst sich in Alkalien ohne Färbung, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder ausgefällt. Ebenso löst es sich leicht in Salzsäure zu einer anfangs farblosen Flüssigkeit, die sich aber schon beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen unter starker Braunfärbung vollständig zersetzt.

Das Trioxim des Phloroglucins bildet sich unzweifelhaft nach folgender Gleichung:



welche zu theoretischen Betrachtungen Veranlassung giebt, denen ich aber der Deutlichkeit halber einige Bemerkungen über die Nomenclatur voranschicken möchte.

II. Zur Nomenclatur der ketonartigen Substanzen und der Benzolderivate.

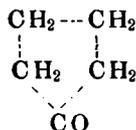
Man pflegt die Ketone bis jetzt so zu benennen, dass man die Alkyle, welche mit dem Carbonyl verbunden sind, aufzählt, und z. B. Aethylmethylketon sagt. Diese Bezeichnung hat den Uebelstand, dass der Name des dem Keton entsprechenden Alkohols und Kohlenwasserstoffs nur durch eine längere Ueberlegung gefunden werden kann, so

entspricht z. B. dem Aethylmethylketon das α -Oxybutan oder der sekundäre Butylalkohol. Ich schlage daher vor, die Ketone ebenso zu bezeichnen, wie die Substitutionsproducte des Hydroxyls, und zwar ein Keton, welches durch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen in einem Kohlenwasserstoff entsteht, ein Ketosubstitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffes zu nennen. Das Aceton würde demnach Ketopropan heissen, Aethylmethylketon α -Ketobutan, Acetylaceton $\alpha\alpha_1$ -Diketohexan, Acetessigäther β -Ketobuttersäureäther, Acetondicarbonsäureäther β -Ketoglutarsäureäther, Brenztraubensäure Ketopropionsäure, ein Zucker von der Formel

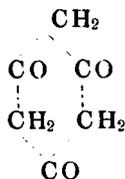


Pentaoxy- β -ketohehexan. Die Beziehung zu den Derivaten tritt so hinreichend deutlich hervor; das α -Ketohehexan giebt bei der Reduction das α -Oxyhexan, die α -Ketopropionsäure die α -Oxypropionsäure.

Der Vortheil dieser Nomenclatur tritt am deutlichsten bei den ketonartigen Derivaten ringförmiger Gebilde hervor. So hat z. B. Fittig¹⁾ den Körper:



Tetron genannt. Dieses Tetron giebt bei der Reduction Oxypentamethylen und dann Pentamethylen, lauter Körper, deren Name das Wort Penta enthält. Wollte man aber in dem einen Falle über diesen Uebelstand hinwegsehen, so würde man doch der Aufgabe, Polyketone wie z. B. die dem Phloroglucin isomere Substanz



zu benennen, rathlos gegenüber stehen. Nach der neuen Nomenclatur fallen diese Schwierigkeiten ohne weiteres fort, der Fittig'sche Körper ist danach »Ketopentamethylen«, der dem Phloroglucin isomere »1, 3, 5-Triketohexamethylen« oder »-hexahydrobenzol«.

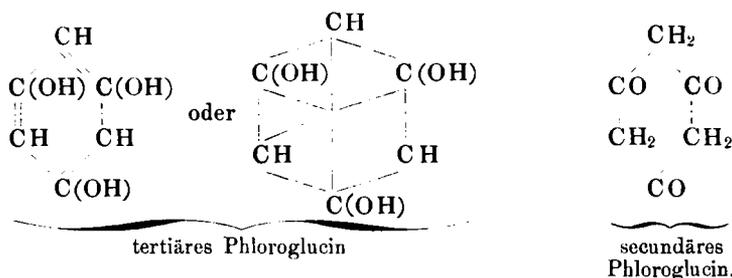
Die Ueberführung eines Benzolderivates in ein Derivat des Hexahydrobenzols bedarf ferner auch einer besonderen Bezeichnung. Ich

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3412.

schlage vor, das Benzol einen tertiären Sechsring zu nennen, weil darin alle Kohlenstoffatome unabhängig von jeder Hypothese über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs tertiär gebunden sind, das Hexahydrobenzol dagegen aus dem entsprechenden Grunde einen secundären. Die Dihydrophthalsäure enthält danach einen secundär-tertiären oder gemischten Ring. Nach dieser Terminologie würde z. B. der Satz, den ich vor längerer Zeit ausgesprochen, dass die Carbonsäuren des Benzols und des Hexahydrobenzols sehr beständig, die dazwischen liegenden Säuren dagegen unbeständig sind, folgendermaassen lauten: Die betreffenden Derivate des tertiären und secundären Sechsringes sind beständig, die der gemischten Sechsringe dagegen unbeständig.

III. Ueber die Beziehungen des tertiären Phloroglucins zum secundären.

Nach dem Obigen ist die Bezeichnung tertiäres und secundäres Phloroglucin leicht verständlich.

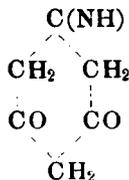


Wenn das Phloroglucin sich dem Hydroxylamin gegenüber wie das secundäre verhält, so folgt daraus, dass es entweder im freien Zustande die secundäre Form besitzt, oder dass die tertiäre leicht in die secundäre übergeht. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse vor wie beim Isatin, Carbostyryl u. s. w., und ich möchte daher die dort angewendete Bezeichnung »Pseudo« auch für das Phloroglucin in Vorschlag bringen. Nur ist zu bemerken, dass der Ausdruck »Pseudo« nicht immer die secundäre Form, wie z. B. beim Isatin, bedeuten soll, sondern vielmehr diejenige, welche im freien Zustande nicht existirt. Es bleibt daher vorläufig dahingestellt, ob das Pseudophloroglucin secundär oder tertiär ist.

Zum Schlusse möchte ich noch die wichtigsten Reactionen zusammenstellen, in denen das Phloroglucin sich entweder wie ein secundäres oder ein tertiäres verhält.

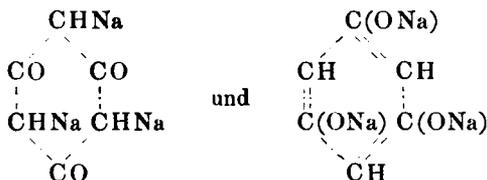
Dem Ammoniak gegenüber verhält sich Phloroglucin wie das secundäre, da es sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Phloramin verbindet, während andere Phenole, wie z. B. Resorcin und

Orcin, nur einfache Additionsproducte geben. Dem Phloramin käme daher die Formel



zu, d. h. es wäre ein Imidodiketohexamethylen.

Die Metallverbindungen des Phloroglucins leiten sich dagegen höchst wahrscheinlich vom tertiären ab, denn wenn auch die Theorie zwei Natriumverbindungen



möglich erscheinen lässt, so spricht doch der Umstand, dass Natriumphloroglucin mit Jodäthyl den Aether des tertiären Phloroglucins giebt, welcher in Kali unlöslich ist, für diese Ansicht.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich schliesslich als wesentliches Resultat, dass Benzolderivate nicht blos, wie man bisher annahm, durch Addition von Chlor, Wasserstoff oder anderen Substanzen in Derivate des Hexahydrobenzols übergeführt werden können, sondern auch durch eine einfache Umlagerung. Für das Zustandekommen der letzteren scheinen indessen besondere Bedingungen nöthig zu sein, da das mit dem Phloroglucin isomere Pyrogallol und auch das Resorcin sich nicht mit Hydroxylamin verbinden.

Man wird daher nicht fehlgehen, wenn man die Umlagerung des tertiären in das secundäre Phloroglucin einerseits der durch die gleichmässige Vertheilung der Hydroxyle bewirkten Lockerung des Benzolringes und andererseits dem Umstande zuschreibt, dass dabei der tertiäre Ring in einen rein secundären übergeht.