

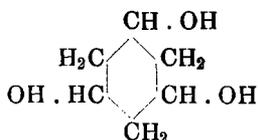
## 67. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Phloroglucit.

(Eingegangen am 7. Februar.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

In seinen Arbeiten über das Phloroglucin hat A. von Baeyer<sup>1)</sup> die nahen Beziehungen dieses Phenols zu den aliphatischen  $\beta$ -Diketonen bez.  $\beta$ -Ketonsäureestern aufgedeckt. Eine besonders weitgehende Aehnlichkeit scheint zwischen dem Oxalessigester und dem Phloroglucin zu bestehen, indem z. B. beide im Stande sind, mit Phenylhydrazin zunächst salzartige Additionsproducte<sup>2)</sup> zu liefern, die sich dann leicht in Hydrazone umwandeln lassen. Diese Aehnlichkeit veranlasste mich, die Reduction des Phloroglucins durch Natriumamalgam in stets annähernd neutral gehaltener Lösung zu versuchen — eine Methode, die von A. von Baeyer und E. Fischer mit dem bekannten Erfolge angewendet worden ist und die mir die glatte Reduction des Oxalessigesters zu Aepfelsäure<sup>3)</sup> ermöglicht hatte. Der Versuch hatte das gewünschte Resultat; ich fand aber dann beim Durchsehen der Literatur, dass A. von Baeyer bei Gelegenheit seiner Synthese des Chinits denselben Versuch bereits erwähnt hat<sup>4)</sup>. Auf meine briefliche Mittheilung hin hat Hr. Geheimrath von Baeyer mir die weitere Untersuchung, die er selbst nicht fortgesetzt hatte, gütigst überlassen, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Ich erwähne noch, dass ich auch die Reduction des Resorcins in Angriff genommen hatte, Versuche, die durch das Erscheinen der schönen Arbeit von Merling<sup>5)</sup> gegenstandslos geworden sind.

Bei der Reduction des Phloroglucins entsteht das symmetrische Trioxyhexamethylen oder Cyclohexantriol,  $C_6H_{12}O_3$ :



Ich nenne den Körper der Kürze halber Phloroglucit. Durch diese Bezeichnung ist zugleich seine Zugehörigkeit zu der Gruppe des Inosits und des Chinits ausgedrückt, von denen der erste das Cyclohexanhexol, der zweite das Cyclohexan-1-4-diol ist.

Die Reduction des Phloroglucins wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie die angeführte Reduction des Oxalessigesters. Je

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3454; 19, 159; 22, 2189.

<sup>2)</sup> Baeyer und Kochendörfer, diese Berichte 22, 2190.

W. Wislicenus und Scheidt, diese Berichte 24, 3006.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3416; 25, 2448.    <sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 1039.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 278, 20.

10 g (Kahlbaum'sches Präparat) wurden in 150 g Wasser gelöst und im Verlaufe von 2—3 Stunden mit 400 g 2 $\frac{1}{2}$ proc. Natriumamalgam unter stetem Schütteln und zeitweisem Kühlen versetzt. Während dessen wurde die Reaction der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure annähernd neutral gehalten. Die vom Quecksilber abgegossene und neutralisirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, wodurch etwas Phloroglucin und 1—1 $\frac{1}{2}$  g einer Substanz, die sich bei 280°, ohne zu schmelzen, zersetzt, entfernt wurden. Die Lösung wurde dann (mit Vortheil unter stark vermindertem Druck) eingeengt, durch Versetzen mit reichlichen Mengen von Alkohol und Filtriren vom ausgeschiedenen Natriumsulfat befreit und abermals der Destillation im Vacuum unterworfen. Nach diesem Verfahren erhält man einen gelblich gefärbten Syrup, der nach einigem Stehen 1 bis 2 g Phloroglucit auskrystallisiren lässt. Die syrupartigen Mutterlaugen krystallisiren nicht mehr und sind noch nicht näher untersucht worden.

Phloroglucit (Cyclohexan-1-3-5-triol), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.

Der Phloroglucit krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten, farblosen, würfelförmlichen Rhomboëdern, an denen man die spitzen Ecken oft abgestumpft findet. In dieser Form enthält er zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>.

Procente: C 42.86, H 9.52.

Gef. » » 42.82, » 9.47.

Das Krystallwasser entweicht theilweise schon im Exsiccator und kann bei 85° vollständig ausgetrieben werden.

Wasserbestimmung: Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 21.43.

Gef. » » 21.47.

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 54.55, H 9.09.

Gef. » » 54.25, » 9.21.

Beim Erhitzen des krystallwasserhaltigen Phloroglucits bemerkt man bei etwa 115° ein plötzliches Aufschäumen, während dessen die momentan geschmolzene Masse wieder erstarrt, um sich erst wieder bei 184—185°, dem eigentlichen Schmelzpunkte, zu verflüssigen. Bei noch höherem Erhitzen sublimirt der Phloroglucit theilweise in Nadeln und bei etwa 300° destillirt er — ohne starke Zersetzung, falls man recht kleine Mengen anwendet. In Aether und Benzol ist er unlöslich, in Essigester, aus dem die wasserfreie Verbindung in Nadeln krystallisirt, sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Der Geschmack ist ein schwacher, aber rein süßer. Die bekannten Farbenreactionen des Phloroglucins sind verschwunden. Ein Benzoat ist in

wässrig-alkalischer Lösung schwer zu erhalten, dagegen entsteht es beim directen Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180—190°. Das Acetat scheint ölig zu sein.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Jensen, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich bei dieser Gelegenheit meinen besten Dank.

### 68. Eug. Bamberger: Ueber die Diazobenzolsäure.

[III. Mittheilung über Diazoverbindungen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

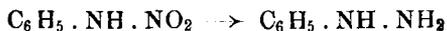
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> wurde darzuthun versucht, dass die Diazobenzolsäure, das Oxydationsproduct des Diazobenzols, das Anilid der Salpetersäure ist. In der That findet ihre ausgeprägte Säurenatur (für welche man weitere Belege im experimentellen Theil findet), ihre Zerlegbarkeit in Anilin und Salpetersäure, endlich die überraschend leicht erfolgende Umlagerung in Nitranilin einen befriedigenden Ausdruck in einer der beiden Formeln:



von welchen die erste — wie bereits früher betont wurde — dem Gesamtverhalten der Säure entschieden besser Rechnung trägt.

Ich werde im Folgenden zu zeigen versuchen, dass die Phenylnitraminformel in der That allein in Betracht kommen kann.

Eine Lücke in der bisherigen Beweisführung war vor Allem der Misserfolg bei allen Versuchen, Diazobenzolsäure durch Reduction in Phenylhydrazin zu verwandeln. Derselbe beruhte indess, wie sich inzwischen herausgestellt hat, nur auf der ungeeigneten Auswahl<sup>2)</sup> des Reductionsmittels: bedient man sich des Natriumamalgams bei niederer Temperatur, so verwirklicht sich der Process



sehr leicht — freilich auch hier nicht ohne Begleitung von Nebenreactionen, als deren Producte neben dem Phenylhydrazin auftreten:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 482. Dort ist übrigens auf Zeile 1 der Fussnote vor »Schmp. 70°« das Wort »Diphenyl« ausgelassen.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, Zink und Kalilauge, Eisenvitriol und Ammoniak, Zink und Essigsäure etc. . . . entsteht keine Spur Phenylhydrazin. Ebenso wenig durch alkoholisches Schwefelammonium, welches Diazobenzolsäure bei halbstündigem Erhitzen auf kochendem Wasserbad überhaupt nicht (merkbar) verändert.