

Triphenylguanidin vom Schmp. 143° (vergl. über diese Reaktionen die Einleitung).

Phenylen-1.4-di-trichlormethylsulfoxyd, Formel XIX.

Disulfoxyd wird in 15 Teilen Eisessig gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und stehen gelassen; ein Teil des entstandenen Hexachlorids scheidet sich aus, der Rest wird durch Abdunsten gewonnen. Oder man löst das Hexachlordimethylsulfid XVIII (s. o.) in 10—12 Teilen heißem Eisessig, setzt 30-proz. Wasserstoffsulfoxyd zu und erwärmt einige Zeit; beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Hexachlordisulfoxyds ab, der Rest wird mit Wasser gefällt. Die Oxydation verläuft nicht glatt, es macht sich immer ein Geruch nach Phosgen bemerkbar. Zur Reinigung wird das Hexachlorderivat aus Eisessig umkrystallisiert.

Das Hexachlordisulfoxyd krystallisiert in farblosen Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 192°; in Aceton ist es schwer, in heißem Eisessig und heißem Benzol ziemlich leicht löslich, weniger löst es sich in der Kälte.

0.1681 g Sbst.: 0.1446 g CO₂, 0.0178 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.3251 g AgCl, 0.1748 g BaSO₄.

C₈H₄S₂Cl₆O₂. Ber. C 23.48, H 0.98, Cl 52.03, S 15.69.

Gef. » 23.46, » 1.18, » 52.23, » 15.59.

Beim Erwärmen der Hexachlorverbindung mit Anilin tritt keine Zersetzung ein; in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhitzt, entsteht Dimethylsulfid.

406. Gustav Heller: Umlagerung eines Phloroglucin-Derivats in ein solches des Triketo-hexamethylens.

[Mitteilung aus dem Laborat. f. angew. Chemie v. E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Bekanntlich ist durch eine ganze Anzahl von Reaktionen der Nachweis erbracht worden, daß Phloroglucin eine tautomere Substanz ist und sich in manchen Fällen wie Triketo-hexamethylen verhält¹⁾. Dies zeigt sich in der Wechselwirkung mit Hydroxylamin, Natriumamalgam, Phenylhydrazin, Ammoniak, Jodalkyl und Alkali sowie mit Chlor. Michael und Smith²⁾ kommen auf Grund

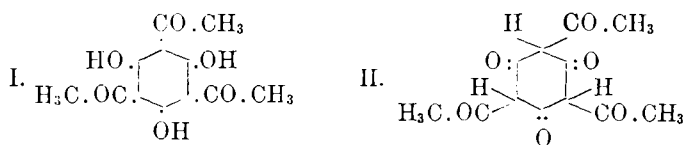
¹⁾ Bezüglich der Literatur und der einzelnen Reaktionen siehe: Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, S. 425.

²⁾ Ann. d. Chem. **363**, 56 [1908].

ihrer Untersuchungen zu dem Resultat, daß das freie Phloroglucin als Hydroxy-diketo-tetrahydrobenzol anzusehen ist.

Dagegen war es bisher nicht bekannt, daß auch Derivate, welche sich von der Trioxybenzol-Formel ableiten, in solche der tautomeren Gruppierung umgelagert werden können. Gelegentlich eines Versuches, Phthalsäureanhydrid mit dem von Hlasiwetz¹⁾ erhaltenen Phloroglucintriacetat, welches unzweifelhaft ein Phenolderivat ist, mittelst Chlorzink zu kondensieren, wurde nun die Beobachtung gemacht, daß bei 130° eine Reaktion eintrat, und es fand sich dann weiter, daß die Phthalsäure auf das Zustandekommen der Umsetzung ohne Einfluß ist, daß hier vielmehr eine Umlagerung der Acetylverbindung stattgefunden hatte.

Für die Formulierung der neuen Substanz kamen zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht. Es konnten die Acylgruppen vom Sauerstoff weggewandert und an den Kohlenstoff getreten sein (Formel I); man sollte dann erwarten, daß sie am Benzolkern festhaften. Das



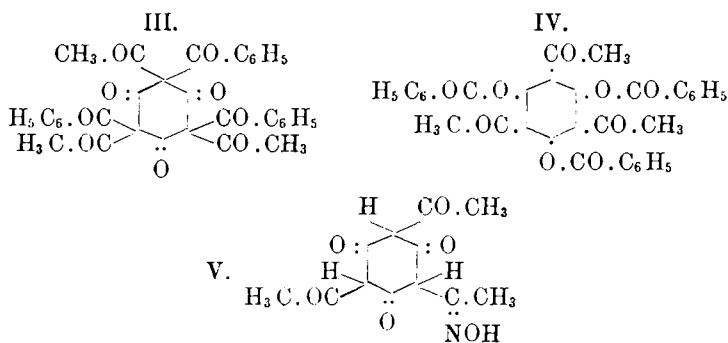
Gegenteil ist aber der Fall, die Acetylreste können sehr leicht abgespalten werden. Der ausgesprochen aliphatische Charakter der Verbindung ist aber sehr wohl mit der Formel eines Triaceto-triketo-hexamethylens (II) zu vereinbaren. Diese Annahme findet ihren Beweis in der weitgehenden Übereinstimmung der Substanz mit dem Diacetyllessiger²⁾. Beide Substanzen enthalten die Gruppe, $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot$, und die charakteristischen Eigenschaften dieser Kombination werden durch den Ringschluß beim Hexamethylen-derivat gegenüber der offenen Kette des Esters nicht verändert. Dieser hat stark saure Eigenschaften, löst sich in Alkalicarbonat, bleibt mit verdünnter Natronlauge in der Kälte einige Zeit unverändert, und beim Erwärmen spaltet ein Molekül Lauge zunächst Essigsäure ab unter Bildung von Acetessiger. Ebenso löst sich die Hexamethylenverbindung in Soda, bleibt mit Natronlauge in der Kälte zunächst bestehen, wird aber in der Hitze verseift; beide Verbindungen geben ferner ganz gleichmäßig in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine

¹⁾ Ann. d. Chem. **119**, 201 [1861].

²⁾ James, Ann. d. Chem. **226**, 210 [1884]; Elion, Rec. des Trav. Chim. des Pays Bas **3**, 248; Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 172 [1893]; Michael und Smith, Ann. d. Chem. **363**, 48 [1908].

dunkelblutrote Farbenreaktion, auch läßt sich aus beiden Substanzen eine Kupferverbindung darstellen.

Es gelingt, in das Triaceto-triketo-hexamethylen noch drei Benzoylgruppen einzuführen. Da die Substanz keine Reaktion mit Eisenchlorid mehr zeigt und ebenfalls noch vollständig bis zum Phloroglucin verseifbar ist, so kann auch hier die Wahl der Formel nicht zweifelhaft sein, sie ist offenbar die folgende (III); denn wollte man eine Wanderung des Wasserstoffs annehmen unter Regenerierung der Hydroxylformel (IV), so dürfte sich die Substanz offenbar nicht mehr



durch Säuren in Phloroglucin zurückverwandeln lassen, was aber leicht zu bewirken ist. Wie der Diacetessigester sich gegen Benzoylchlorid verhält, soll noch untersucht werden.

Zu erwähnen ist ferner, daß das Triacetyltriketo-hexamethylen sich sehr widerstandsfähig gegen die Einwirkung von Hydroxylamin verhält. Es gelang nur leicht, eine Oximgruppe einzuführen. Der Vergleich mit dem Verhalten des Oxims des Triketohexamethylens in der Beckmannschen Umlagerung deutet darauf hin, daß im vorliegenden Falle wahrscheinlich nur eine Acetylgruppe oximiert ist (Formel V).

Experimenteller Teil.

(Nach Versuchen von Otto Langkopf.)

Triaceto-triketo-hexamethylen.

Gleiche Teile Phloroglucintriacetat und Chlorzink wurden im Öl-bade 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Masse färbt sich rot und erleidet zum Teil Spaltung, wobei etwas Essigsäure entweicht. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und der braun gefärbte Rückstand mit wenig Alkohol erwärmt, wodurch die anhaftenden Farbstoffe größtenteils in Lösung gehen. Das getrocknete Produkt wird dann aus Benzol kristallisiert und die Substanz so im Zustande der Reinheit gewonnen. Die Ausbeute beträgt 60% des angewandten Acetyl-

körpers. Die Verbindung krystallisiert auch aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 156°; sie ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, wird aber von Ligroin kaum aufgenommen.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv blutrot gefärbt. Natronlauge löst leicht, ebenso Natriumcarbonat, und auf Zugabe von Säure fällt die Verbindung unverändert aus; durch längere Einwirkung des Alkalis oder Erwärmung tritt aber Verseifung ein. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Zusatz von Kupferacetat ein grünes Kupfersalz gefällt.

0.1881 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 56.85, » 5.04.

Molekulargewichtsbestimmung in 20 g Benzol. 0.2170 g Sbst. gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.115°. — 0.4433 g von 0.220°. — 0.5312 g von 0.285°.

Ber. Mol.-Gew. 252. Gef. Mol.-Gew. 246, 251, 263.

Da Mono- und Diacetylphloroglucin dieselbe procentische Zusammensetzung haben, wurde ferner die Acetylzahl bestimmt. Vorversuche zeigten, daß die Substanz beständiger ist als Phloroglucintriacetat und beim Erhitzen mit einer Mischung aus gleichem Volumen Schwefelsäure und Wasser, wie Herzig dies für die erwähnte Verbindung festgestellt hat, nicht in Lösung geht, sondern daß hierzu zwei Raumteile Schwefelsäure auf ein Teil Wasser nötig sind.

0.4267 g Sbst. wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt, wobei eine gelbe Lösung resultierte. Nach Zusatz von primärem Natriumphosphat wurde die gebildete Essigsäure im Dampfstrom abdestilliert und mit ⁿ/₁₀-NaOH titriert. Es wurden 50.2 ccm verbraucht, entsprechend 0.2158 g CO₂CH₃.

Ber. für Monoacetylphloroglucin	25.29 %	CO ₂ CH ₃	} Gef. 50.58 %
» » Diacetylphloroglucin	40.95 »	»	
» » Triacetylphloroglucin	51.19 »	»	

Der sauren Verseifungsflüssigkeit ließ sich durch Äther Phloroglucin entziehen, welches in die Tribenzoylverbindung übergeführt wurde. Die Bestimmung der Acetylgruppen in alkalischer Lösung gab keine befriedigenden Resultate.

Von anderen Versuchen Triaceto-triketo-hexamethylen zu erhalten, seien folgende erwähnt. Phloroglucin wurde mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat am Rückflußkühler, sowie auch im Bombenrohr bei Temperaturen bis 180° behandelt. In beiden Fällen wurde nur Triacetylphloroglucin vom Schmp. 105° erhalten. Dieselbe Verbindung resultierte auch bei Anwendung von Acetylchlorid, ebenso beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink auf dem Wasserbade. Erhitzt man aber die Mischung von Phloroglucin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink im Bom-

benrohr auf über 150°, so entsteht Triacetyltriketo-hexamethylen, aber nicht in so guter Ausbeute, wie aus fertig gebildetem Phloroglucinacetat.

Tribenzoyl-triaceto-triketo-hexamethylen.

Triacetotriketo-hexamethylen wurde unter schwachem Erwärmen in Pyridin gelöst, dann wieder abgekühlt und mit Benzoylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure behandelt und der Rückstand mit Sodalösung durchgerieben. Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt krystallisierte aus Aceton. Die Substanz schmilzt gegen 220° unter Bräunung und Gasentwicklung, ist leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Äther, Alkohol und Ligroin. Wäßriges Alkali löst in der Hitze sehr langsam unter Gelbfärbung, wobei ein kumarinartiger Geruch auftritt. Eisenchlorid färbt die Lösung der Verbindung nicht.

0.1171 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1233 g Sbst.: 0.3162 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₃₃H₂₄O₉. Ber. C 70.21, H 4.25.
Gef. » 70.16, 69.94, » 4.77, 4.71.

Die Verseifung der Substanz geschah in folgender Weise. Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß sie in 80-prozentiger Schwefelsäure löslich war, wurden 0.6200 g mit 10 ccm dieser Säure 1 Std. am aufsteigenden Kühler erhitzt, wobei sich nach eingetretener Lösung bald ein Sublimat von Benzoesäure an den kalten Teilen des Glases zeigte. Nach Zusatz von primärem Natriumphosphat wurden die Verseifungsprodukte am absteigenden Kühler abdestilliert und bei abgestelltem Kühlwasser die Benzoesäure in die Vorlage getrieben. Das Destillat wurde mit $\frac{1}{10}$ -KOH übersättigt und mit $\frac{1}{10}$ -HCl zurücktitriert. Berechnet sind für 6 Acylgruppen 65.96 ccm, verbraucht 66.75 ccm. Im Destillat konnte Essigsäure neben Benzoesäure nachgewiesen werden und aus dem Destillationsrückstande Phloroglucin durch die Benzoylverbindung isoliert werden.

Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge führte auch hier nicht zum Ziel. 0.2428 g Substanz hatten nach halbstündigem Kochen 17.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH gebunden, während 6 Acylgruppen 25.83 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH erfordern. 0.3893 g Substanz hatten nach einstündigem Kochen 31.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH gebunden. Nach weiterem zweistündigem Kochen mit Kalilauge wurden noch 2.5 ccm Kalilauge gebunden, im ganzen also 34 ccm, während 40.45 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH erforderlich gewesen wären.

Die Einführung von drei Acetylgruppen statt der Benzoylgruppen gelang nicht; beim Behandeln des Triacetyltriketo-hexamethylens mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Zinkchlorid, sowie bei Acetylierungsversuchen in Pyridinlösung blieb es unverändert.

Ferner wurden Versuche angestellt, Phloroglucintribenzoat durch Chlorzink umzulagern, aber ebenso ohne Erfolg. Die angewandte Verbindung wurde zum Teil zurückgewonnen.

Monoxim des Triaceto-triketo-hexamethylens.

Die Verbindung wurde erhalten, als 2 g salzsaures Hydroxylamin und 4 g Kaliumacetat in einer Mischung von 10 g Eisessig und 5 g Wasser zu einer heißen Lösung von 2 g Triacetotriketohexamethylen in 20 g Eisessig hinzugefügt wurden; beim Erkalten schied sich die Substanz in weißen Nadeln aus. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, und krystallisiert aus Alkohol und Benzol oder auch aus letzterem Lösungsmittel allein. Schmp. 187°, unter Bräunung und Zersetzung. Die Verbindung löst sich leicht in kalter Soda und gibt mit Eisenchlorid eine tiefdunkelrote Färbung.

0.1277 g Stbst.: 6.05 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{12}H_{13}O_6N$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.31.

Zur Konstitutionsermittlung wurde 1 g des Oxims nach Beckmann in einer Mischung von 8 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid gelöst und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen wurde die krystallinische Abscheidung abgesogen, mit Eisessig und Wasser gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich dann als identisch mit Triacetyltriketohexamethylen; es war also die Oximgruppe abgespalten.

Zum Vergleich wurde das Trioxim des Phloroglucins von Baeyer¹⁾ in derselben Weise der Beckmannschen Umlagerung unterworfen. Es trat zunächst Lösung ein, dann Krystallisation, aber zugleich auch starke Dunkelfärbung. Die Abscheidung erwies sich als unverändertes Material. Der Befund spricht dafür, daß die beiden Substanzen verschieden konstituiert sind, daß also in der hier beschriebenen Verbindung die Oximgruppe am Acetylrest haftet.

Negativ verliefen die Versuche, in das Tribenzoyl-triaceto-ketohexamethylen Oximidgruppen einzuführen. Die Reaktion wurde in gleicher Weise angestellt, aber die erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem Oxim des Triacetyltriketohexamethylens vom Schmp. 187°. Aus der Mutterlauge konnte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoesäure mit Wasserdampf übergetrieben werden.

Triaceto-triketo-hexamethylen und Phenylhydrazin.

1 g Triacetylverbindung wurde in Eisessig gelöst und mit 3 g Phenylhydrazin, welches mit der gleichen Menge 50-prozentiger Essigsäure vermischt war, versetzt. Die eingetretene Trübung verschwand beim gelinden Erwärmen; dann wurde wieder mit Wasser bis zur Trübung versetzt und die Mischung nochmals durch schwaches Erwärmen geklärt. Beim Erkalten schied sich ein Hautwerk gelber Nadeln ab, welches aus langgestreckten Rhomboedern bestand. Die mit Essig-

²⁾ Diese Berichte 19, 159 [1886].

säure und Wasser behandelte Verbindung wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so in büschelförmig verwachsenen gelben Nadeln erhalten. Die Verbindung beginnt gegen 145° unter schwacher Gasentwicklung zu schmelzen und ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther, schwer in Ligroin.

0.0863 g Sbst.: 0.2005 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.0937 g Sbst.: 6.5 ccm N (18° , 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2$ Ber. C 63.17, H 5.26, N 8.18.
Gef. » 63.36, » 5.45, » 7.94.

Es ist also ein Phenylhydrazinrest in das Molekül eingetreten.

Wenn man den vorigen Ansatz 2 Stdn. der Wasserbadtemperatur überläßt, so fallen beim Erkalten gelbe Nadeln aus, welche einen höheren, aber unscharfen Schmelzpunkt zeigen. Nach dem Erhitzen mit wenig Alkohol scheiden sich aus dieser Lösung Nadeln vom Schmp. 162° ab, während der Rückstand nach dem Lösen in mehr Alkohol solche vom Verflüssigungsgrad 181° gab. Nach achtmaligem Umkrystallisieren schmolzen die beiden Verbindungen konstant bei 154° (α) und 184° (β). Die Substanzen haben dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften.

Die α -Verbindung ist leicht löslich in heißem Benzol, schwerer in Alkohol, noch schwerer in Äther und Ligroin; sie wird nicht von Soda, aber langsam von verdünnter Natronlauge aufgenommen und diese Lösung entfärbt Fehlingsche Flüssigkeit. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Farbenreaktion.

0.1235 g Sbst.: 0.3005 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 16.9 ccm N (21° , 752 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 66.66, H 5.55, N 12.96.
Gef. » 66.34, » 5.95, » 13.22.

Die Eigenschaften der β -Verbindung konnten nicht nachgeprüft werden.

0.0930 g Sbst.: 11.0 ccm N (18° , 727 mm).

Ber. N 12.96. Gef. N 13.06.

Tribenzoyl-triaceto-triketohexamethylen wurde in essigsaurer Lösung von Phenylhydrazin nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit der Base ohne Lösungsmittel im Wasserbade resultierte neben Harz Benzoylphenylhydrazin vom Schmp. 168° .

Die Versuche werden fortgesetzt und auch auf andere Phenole ausgedehnt.