

Zur Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  sind nur die Kohlenwasserstoffe fähig, die nach dem Fluoren-Typus gebaut sind, während Diphenyl-methan, Dinaphthyl-methan, Triphenyl-methan, Trinaphthyl-methan ( $\alpha$  und  $\beta$ ), Trianisylmethan weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  reagieren.

### 299. Gustav Heller: Umlagerung von Pyrogallol-triacetat.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Juli 1912.)

Wie G. Heller<sup>1)</sup> gezeigt hat, wird Phloroglucin-triacetat durch Erhitzen mit Chlorzink auf  $130^\circ$  recht glatt in Triaceto-triketo-hexamethylen umgelagert, wobei als Nebenprodukt Diaceto-triketo-hexamethylen erhalten wird. Die Substanzen sind als Triketo-hexamethylen-Derivate dadurch charakterisiert, daß durch Erhitzen mit 66-prozentiger Schwefelsäure sämtliche Acylreste abgespalten werden. Noch anschaulicher ist die Verseifung in alkalischer Lösung, da mit Natronlauge erst eine und dann eine zweite Acetylgruppe abgelöst werden, wodurch Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen sich bilden. Der letzte Acetylrest haftet etwas fester, wird aber durch stärkere Lauge auch eliminiert, wobei das primäre Verseifungsprodukt (Triketo-hexamethylen) in Phloroglucin<sup>2)</sup> übergeht.

<sup>1)</sup> B. 42, 2736 [1909]; 45, 418 [1912].

<sup>2)</sup> Zur Ergänzung der früheren Versuche wurden die Bedingungen festgestellt (mit Georg Kretschmar), unter welchen auch die letzte Acetylgruppe abgelöst wird, in dem Bestreben, das primär entstehende Triketo-hexamethylen zu fassen. Folgende Versuche geben darüber Aufschluß. I. Je 0.5 g Tri-, Di- und Monoaceto-triketo-hexamethylen wurden im Silber-tiegel mit 0.8 g Wasser und 2 g Ätzkali 20 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern schied sich Phloroglucin ab. 0.25—0.3 g. Die gleiche Menge wurde, ausgehend vom Phloroglucin, nach derselben Behandlung wiedergewonnen. — II. Beim Stehen der Monoaceto-Verbindung mit der sechsfachen Menge 50-prozentiger Kalilauge gab nach dem Ansäuern einer Probe nach 24 Stunden die isolierte Substanz deutliche Rotfärbung mit Eisenchlorid, ein Zeichen, daß noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden war; nach 48 Stdn. war nur Phloroglucin nachweisbar. — III. Mit 30-prozentiger Natronlauge war bei Zimmertemperatur die Verseifung erst nach 4 Tagen vollständig. — IV. Nach dem Kochen mit der 50-fachen Menge  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge während zweier Stunden war die Monoaceto-Verbindung noch größtenteils unverändert. — V. Durch Erhitzen mit 25-prozentiger Kaliumcarbonatlösung im zugeschmolzenen Rohr, 2 Stunden auf  $100^\circ$ , war

Wie der Versuch ergab, ist die Umlagerung auch bei Pyrogallol-triacetat durchführbar, wobei natürlich ein wahres Benzolderivat entsteht, und zwar wird eine Acetylgruppe eliminiert, während die beiden anderen in den Kern substituierend eintreten. Es entsteht dabei das bekannte Gallodiacetophenon, dessen Monoacetyl-Derivat von Crépieux<sup>1)</sup> durch Erwärmen von Gallacetophenon mit Chlorzink, Eisessig und Phosphoroxchlorid erhalten wurde. Nencki<sup>2)</sup> bekam die gleiche Substanz aus Pyrogallol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid.

Durch Erhitzen des Gallodiacetophenons mit 66-prozentiger Schwefelsäure wird kein Acetyl abgespalten, wodurch der aromatische Ketoncharakter bewiesen ist. Die Richtigkeit der Formel der Substanz, die ebenso wie alle übrigen Acetyl-trioxy-benzol-Körper ein Multiplum von  $C_7H_2O$  ist, ergibt sich auch daraus, daß bei der Benzoylierung drei Acylgruppen eintreten, wobei also ein Tribenzoyl-gallodiacetophenon von der Zusammensetzung  $C_{31}H_{22}O_8$  entsteht.

Was den Mechanismus der Umlagerung anbetrifft, so treten die Acetylgruppen bei der Wanderung wahrscheinlich in die *para*-Stellung ein, denn es zeigte sich, daß Hydrochinon-diacetat, bei dem diese Umstellung nicht möglich ist, selbst bei einstündigem Erhitzen mit Chlorzink auf  $185^\circ$  noch größtenteils unverändert war. (Nebenher

die Verseifung vollendet. — VI. Die fünfzigfache Menge  $\frac{1}{1}$ -Salzsäure ließ nach neunstündiger Einwirkung auf die im Rohr befindliche Substanz bei  $110^\circ$  (Toluol-Bad) die Monoaceto-Verbindung unverändert. — VII. Unter gleichen Bedingungen wurde die Temperatur auf  $130^\circ$  gesteigert (Äthylenbromid-Bad), die Lösung dann mit  $\frac{1}{1}$ -Kalilauge nahezu neutralisiert und eingedampft. Die auskrystallisierte Substanz war nahezu reines Phloroglucin, wie durch Schmelzpunkt, Eisenchloridprobe und Kupplung mit diazotiertem Anilin festgestellt wurde. — VIII. Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht die primäre Ketoverbindung in alkalischer Lösung beständig sei, wurden die Versuche II und V wiederholt und die alkalischen Lösungen direkt gekuppelt und benzoyliert, doch war auch jetzt kein Unterschied in dem Verhalten parallel mit Phloroglucin wahrnehmbar. Damit erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß eine Desmotropie zwischen Phloroglucin und Triketo-hexamethylen nicht besteht.

Bezüglich der Darstellung von Diacetyl-phloroglucin (B. 45, 422 [1912]) ist zu bemerken, daß sie mit den angegebenen Mengenverhältnissen bei Anwendung von Kahlbaumschem geschmolzenem Natriumacetat, welches etwas wasserhaltig ist, gelingt. Man erhitzt zweckmäßig zunächst  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade und dann noch zehn Minuten unter Rückfluß. Nach Zugabe von wenig Wasser scheidet sich meist zuerst etwas Phloroglucin-triacetat ab, und erst nach weiterem Verdünnen krystallisiert allmählich die Diacetyl-Verbindung aus.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 6, 154.

<sup>2)</sup> B. 30, 1767 [1897].

hatte sich in geringer Menge ein bordeauxroter Farbstoff gebildet.) Ferner ergab sich, daß die Wanderung der Acylreste beim Pyrogallol-acetat nicht gleichzeitig erfolgt; denn es ließ sich durch Ausführung der Schmelze bei etwas niedrigerer Temperatur eine Substanz erhalten, die noch zwei abspaltbare Acetylgruppen enthielt und wahrscheinlich ein Gallacetophenon-diacetat ist, so daß die Bildung des Gallodi-acetophenons wohl so verläuft, daß zunächst eine Acetylgruppe in *para*-Stellung in den Kern wandert, dann eine zweite, während die dritte als Essigsäure abgelöst wird.

Im übrigen scheint die Wanderung der Acetylgruppen nicht glatt zu erfolgen und noch weniger leicht reproduzierbar zu sein, als aus diesen beiden Versuchen hervorgeht, denn bei einer Wiederholung der Darstellung des Gallodi-acetophenons war noch eine andere Substanz beigemischt, und das Produkt zeigte jetzt einen viel niedrigeren Schmelzpunkt.

#### Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Otto Fritsch.)

Das zu den Versuchen verwandte Pyrogallol-triacetat war durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß von einem Teil Pyrogallol und einem Teil geschmolzenem Natriumacetat mit der zehnfachen Menge Essigsäure-anhydrid erhalten (vergl. D. R.-P. 105 240) und nach dem Isolieren mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert worden; es zeigte die Eigenschaften der Literaturangaben (Schmp. 165°).

20 g Pyrogallol-triacetat wurden mit der gleichen Menge geschmolzenem Chlorzink verrieben und zwei Stunden im Ölbade auf 145—147° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser durchgerührt und unter Zusatz von etwas Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie krystallinisch geworden war, dann wurde wieder abgekühlt und die wäßrige Schicht entfernt. Der gewaschene Rückstand wurde mit etwas Alkohol angerührt und erwärmt und dann der Krystallisation überlassen. Die Menge des nach mehrstündigem Stehen abfiltrierten Rohproduktes betrug 5.2 g. Die filtrierte Substanz wurde nochmals in derselben Weise mit Alkohol behandelt. Man zieht jetzt zweckmäßig zunächst mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser aus und krystallisiert den ungelösten Rückstand aus ungefähr 1.5 l Wasser um, wobei schwach gelbe, einheitliche Nadeln vom Schmp. 190—191° erhalten wurden. Aus Benzol scheidet sich die Verbindung in mehreren Formen aus, die aber alle denselben Schmelzpunkt besitzen. In ihren Eigenschaften zeigt die Substanz keine Abweichung von dem bekannten Gallodi-acetophenon. Sie färbt Scheurer-Baumwollstreifen nur schwach an, am stärksten Fe und Tl, dann Y, Ce, Cr, Al und einige andere Metallbeizen. Chromgebeizte Wolle wird schwach gelb angefärbt. Ein

quantitativ ausgeführter Verseifungsversuch mit 66-proz. Schwefelsäure (zwei Stunden auf dem Wasserbade) und nachherige Destillation mit Dampf ergab nur Spuren Säure.

#### Tribenzoyl-gallodiacetophenon.

1 g Gallodiacetophenon wurde in 15 g Pyridin unter schwachem Erwärmen gelöst, abgekühlt und mit 4 g Benzoylchlorid versetzt. Die entstehende Substanz krystallisiert bei der Aufarbeitung schon nach Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure aus; sie wird durch zweimalige Krystallisation aus heißem Alkohol gereinigt und bildet farblose, verwachsene Stäbchen oder Spieße vom Schmp. 189°.

0.1571 g Sbst.: 0.4098 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.26, H 4.21.

Gef. » 71.14, » 4.46.

Bei einer Wiederholung des Versuches zur Darstellung des Gallodiacetophenons unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen wurde nach zweimaligem Behandeln mit Alkohol ein Rohprodukt erhalten, welches viel niedriger schmolz. Es wurde deshalb noch zweimal mit wenig Alkohol ausgezogen und der Rückstand fraktioniert aus Wasser krystallisiert. Er schmolz jetzt der Hauptsache nach gegen 173—174° und ließ sich nicht weiter zerlegen.

#### Gallacetophenon-diacetat.

Ein Zwischenprodukt der Reaktion ließ sich erhalten, als die Schmelze nur eine Stunde auf 130—135° erhitzt wurde. Das Produkt wurde auch mit Wasser, aber ohne Zusatz von Salzsäure, erhitzt und in gleicher Weise die Krystallisation durch Verrühren mit Alkohol erzielt. Die Substanz wird zweckmäßig mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert, bis der Schmp. 217—219° beträgt. Die Krystallisation macht keinen vollständig einheitlichen Eindruck.

0.1529 g Sbst.: 0.3202 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.11, » 4.96.

0.3164 g Sbst. wurden 7.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit 4.2 ccm Wasser unter Rückfluß zwei Stunden erhitzt, wobei eine rotgelb gefärbte Lösung resultierte. Die gebildete Essigsäure wurde im Dampfstrom abdestilliert und mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bestimmt. Verbraucht wurden 23.5 ccm, berechnet für zwei Acetylgruppen 25.5 ccm.

Die Substanz ist in Chloroform und Aceton sehr leicht, in heißem Toluol mäßig leicht löslich, sehr schwer in Äther und Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Soda löst gelb, Natronlauge gibt beim Erhitzen eine über gelb und grünlichblau nach dunkelbraun hingehende Färbung und Abscheidung.