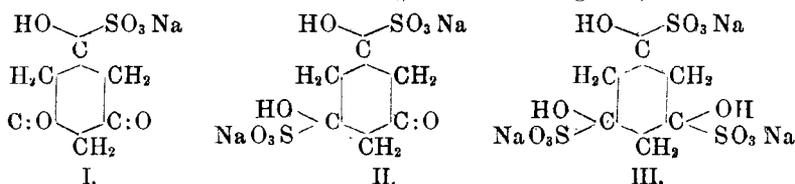


30. Walter Fuchs: Über die Tautomerie der Phenole,  
III.: Bisulfit und Phloroglucin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 4. November 1920.)

Im Zuge der Phenol-Untersuchung mußte es für mich von besonderem Interesse sein, das Verhalten des Phloroglucins gegen Natriumbisulfit zu studieren. Ist doch im Falle des Phloroglucins die Tautomerie unzweifelhaft nachgewiesen worden, indem hier Baeyer durch Anwendung eines Carbonyl-Reagenses in typischer Reaktion und guter Ausbeute ein Carbonylderivat zu fassen vermochte<sup>2)</sup>. Demnach konnte die Natur eines Additionsproduktes aus Phloroglucin und Natriumbisulfit von vornherein wenig zweifelhaft sein. Ein solches Additionsprodukt ist nun in der Tat unschwer zu erhalten. Seine Eigenschaften bieten freilich manches Überraschende.

Bei der Reaktion zwischen Phloroglucin und Natriumbisulfit können, je nachdem ob eine, zwei oder alle drei Ketongruppen der tautomeren Form Bisulfit addieren, die Verbindungen I., II. oder III.



entstehen. Von diesen drei Verbindungen konnte in völlig reiner Form nur eine Substanz der Formel I. gewonnen werden; die Verbindungen II. und III. bilden sich zwar auch, ließen sich aber nicht in analysenreiner Form fassen<sup>3)</sup>.

Erwärmt man Phloroglucin und Natriumbisulfit-Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade miteinander, so verschwindet das Phenol allmählich aus dem Reaktionsgemisch, und nach 3–4 Tagen kann man der Flüssigkeit mit Äther keine organische Substanz mehr entziehen. Dagegen läßt sich aus ihr durch die weiter unten beschriebene Behandlung eine krystallisierte Substanz gewinnen, deren Analysenzahlen aufs beste mit der Formel I. übereinstimmen. In der Verbindung liegt also ein Körper vor, der durch Addition von 1 Mol.

<sup>1)</sup> Vorangehende Mitteilung: B. 53, 886 [1920].

<sup>2)</sup> Die Anwendung von Hydroxylamin führte zum Oxim des Phloroglucins: B. 19, 159 [1886].

<sup>3)</sup> Hauptsächlich aus Mangel an genügenden Mengen Phloroglucin; mir stand nur ein sehr bescheidenes Quantum dieses Phenols zur Verfügung.

Bisulfit an 1 Mol. Phloroglucin entstanden ist. Die Bildung dieser Substanz kann offenbar mit der Oximbildung in eine gewisse Parallele gesetzt werden; hier wie dort wird durch Einwirkung eines Carbonyl-Reagens die Carbonylform festgelegt. In ihren Eigenschaften aber zeigt die neue Verbindung eine weitgehende Analogie mit den bisher näher studierten Phenol-Bisulfiten. Auch die neue Verbindung bildet sich nur sehr langsam aus den Komponenten; sie ist in Wasser leicht löslich; in der wäßrigen Lösung ist Schwefeldioxyd mit Jod höchstens in Spuren nachweisbar; gegen Mineralsäuren ist die Verbindung sehr beständig. Die Analogie erstreckt sich bis auf Kleinigkeiten: die bisher studierten Phenol-Bisulfite blähen sich sämtlich beim Erhitzen nach Art von Pharao-Schlangen auf; auf dem Platinblech hinterlassen sie hierbei einen durch Glühen nicht entfernbaren grauen Fleck<sup>1)</sup>.

Weiter ist jedoch auffällig, daß die Verbindung nicht nur gegen Mineralsäuren, sondern auch gegen Kalilauge höchst beständig ist. Man kann auch bei vielstündigem Stehenlassen der wäßrigen Lösung mit Kalilauge und selbst beim Erwärmen der alkalischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade die gebundene schweflige Säure nur zu einem ganz minimalen Betrage zur Abspaltung bringen! Infolgedessen wird hier der schon beim Resorcin ausgesprochene Verdacht, daß bei der Reaktion Isomeren von der schwefligen Säure aus ins Spiel kommen, in weit verstärktem Maße rege. Es hat sich aber auch gezeigt, daß man gleichwohl einen sehr beträchtlichen Teil, wenn auch lange nicht die Gesamtmenge, der angelagerten schwefligen Säure durch eine verhältnismäßig gelinde Bewirkung, nämlich durch die Einwirkung neutraler Bariumchlorid-Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, abspalten kann. Die Substanz weist zwar im übrigen Merkmale einer Sulfonsäure auf; speziell ist sie durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Kalilauge, Löslichkeit in Alkohol und ihre Farbenreaktionen dem Natriumsalz der Dihydroresorcin-sulfonsäure<sup>2)</sup> ähnlich; gerade in dieser Beziehung aber unterscheidet sie sich doch wesentlich von letzterer Verbindung, welche, wie ich mich besonders überzeugte, beim Zusammenbringen mit Bariumchlorid und Wasserstoffsuperoxyd weder in der Kälte noch in der Wärme zur Bildung von Bariumsulfat Anlaß gibt. Es scheint also die schweflige Säure in der Verbindung des Phloroglucins doch lockerer zu sitzen als in einer wahren Sulfonsäure<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Quantitative Bestimmungen mit der Substanz (und ihren Verwandten) werden daher besser nicht in Platingeräten vorgenommen.

<sup>2)</sup> B. 53, 895 [1920].

<sup>3)</sup> Die Mitteilungen über die Hydrochinon-Verbindung werden noch ergänzt.

Ohne mich jedoch in dieser Hinsicht festzulegen, möchte ich die Resultate der Arbeit folgendermaßen zusammenfassen:

1. Phloroglucin tritt mit Natriumbisulfid zu Additionsprodukten zusammen, von denen besonders die Monoverbindung leicht rein und in guter Ausbeute erhalten werden kann; diese Produkte verhalten sich den bisher aus Phenolen und Natriumbisulfid erhaltenen Substanzen in einer Anzahl charakteristischer Eigenschaften durchaus analog.

2. Ob aber im besonderen der Monoverbindung eine Acetal-ester-Formel mit der Gruppierung  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{Na})$  oder eine Oxy-sulfonsäure-Formel mit der Gruppierung  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_2 \text{Na})$  zukommt, bleibe vorderhand unentschieden.

### Versuche.

#### Darstellung einer Verbindung aus Phloroglucin und Natriumbisulfid.

10 g Natrium-bicarbonat wurden in einem Kölbchen mit 30 ccm Wasser übergossen und sodann Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet; in die Lösung wurden 5 g Phloroglucin eingetragen. Das Kölbchen wurde nun bei aufgesetztem Trichter in einem Wasserbade 80 Stdn. erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit etwas abkühlen gelassen, mit ihrem 4—5-fachen Volumen an Alkohol versetzt, gut durchgeschüttelt und abgesaugt. Der Niederschlag enthält Natriumsulfat und höher sulfierte Produkte, das Filtrat die Monoverbindung. Zu ihrer Gewinnung wird das Filtrat in einen Kolben gebracht und so viel abdestilliert, daß das Volumen der zurückbleibenden Flüssigkeit nur mehr halb so groß ist, wie das Volumen der ursprünglichen wäßrigen Lösung gewesen war. Sodann läßt man, am besten unter einer evakuierten Glocke, einige Stunden stehen. Die Flüssigkeit ist alsdann zu einem schneeweißen Krystallkuchen erstarrt. Dieser wird auf eine kleine Nutsche gebracht, aufs schärfste abgesaugt und schließlich mit etwas hochprozentigem Alkohol ausgewaschen. Die Substanz wurde im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet. Sie stellte eine schneeweiße, lockere Krystallmasse dar; ihre Menge betrug ca. 5 g.

0.1777 g Sbst.: 0.2052 g  $\text{CO}_2$ , 0.0514 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1296 g Sbst.: 0.1483 g  $\text{CO}_2$ , 0.0398 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2044 g Sbst.: 0.2025 g  $\text{BaSO}_4$  (Carins). 0.1032 g Sbst.: 0.1043 g  $\text{BaSO}_4$  (Liebig-Dumenil). — 0.2358 g Sbst.: 0.0760 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.2742 g Sbst.: 0.0879 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{SNa}$ . Ber. C 31.29, H 3.07, S 13.93, Na 10.02.

Gef. » 31.00, 31.20, » 3.24, 3.45, » 13.60, 13.87, » 10.45, 10.40.

Schwefeldioxyd-Bestimmungen: 2.4482 g Sbst. in 250 ccm Wasser gelöst; 25 ccm Lösung verbrauchen 0.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. — Je 15 ccm Lösung,  $\frac{1}{4}$ , 1, 2, 4, 6, 15 Stdn. mit je 5 ccm Kalilauge stehen gelassen, so-

dann angesäuert und titriert, verbrauchen der Reihe nach 0.1, 0.3, 0.5; 0.5, 0.4, 0.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. — 25 ccm, mit Phosphorsäure 2 Stdn. im Wasserdampfstrom destilliert, gaben 0.0198 g  $\text{BaSO}_4$ . — Die Werte der ersten 6 Bestimmungen sind verschwindend klein, die saure Destillation lieferte 2.22 %  $\text{SO}_2$ , theoretisch sind 27.84 %  $\text{SO}_2$  zu erwarten. — 25 ccm wurden mit 5 ccm Kalilauge 4 Stdn. gekocht: Jodverbrauch hernach 0.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. — 25 ccm wurden mit 5 ccm Kalilauge 15 Stdn. stehen gelassen, hernach in salzsaure Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung austitriert und in der oxydierten Lösung die Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt: 0.0168 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 1.88 %  $\text{SO}_2$ . — 0.1850 g Subst. wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Bariumchlorid-Lösung und hernach mit einigen Tropfen Perhydrol versetzt und in der Kälte mehrere Stunden stehen gelassen. Hernach wurde die schwach rotstichig gewordene Lösung mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zum Absitzen des Bariumsulfats digeriert: 0.1002 g  $\text{BaSO}_4$ , entspr. 15.13 %  $\text{SO}_2$ . In einem weiteren Versuch wurde von vornherein auf dem Wasserbade gearbeitet. Die Lösung wurde dabei intensiv rot, der  $\text{SO}_2$ -Wert betrug 16.41.

Die Substanz löst sich leicht in Wasser; die wäßrige Lösung reagiert neutral. Auch in Alkohol ist die Substanz in der Wärme löslich; sie krystallisiert aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in Nadeln aus. Bariumchlorid-Lösung erzeugt in der Lösung der Substanz nur eine geringe Trübung, die jedoch allmählich stärker wird. Barytwasser erzeugt sofort eine Fällung.

4-proz. Eisenchlorid-Lösung ruft eine intensive rotviolette Färbung hervor. Die farbige Lösung enthält alsdann Ferrosalz. Die Farbenreaktion ist sehr empfindlich: schon durch einen Tropfen Salzsäure, verd. Kaliumacetat- oder verd. Natriumbisulfid-Lösung wird sie zerstört. (Letzterer Umstand zeigt gleichfalls, daß die wäßrige Lösung der Substanz nur minimale Dissoziation in Phenol und Bisulfid aufweist.) Fügt man zu der durch Eisenchlorid gefärbten Lösung einen Tropfen Wasserstoffsperoxyd, so schlägt die Farbe in ein intensives Braungrün um; fügt man sodann einen Tropfen Kaliumacetat-Lösung hinzu, so wird die Färbung noch intensiver und nimmt einen Stich ins Rote an. Ganz verdünntes Wasserstoffsperoxyd färbt die Lösung der Substanz nach einigem Stehen schwach rötlich; beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Färbung intensiver.

#### Höher sulfierte Produkte.

Bei einem zweiten Versuch mit 5 g Phloroglucin wurde 100 Stdn. im kräftig siedenden Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte in büschelförmig gruppierten Nadeln eine Substanz aus, die scharf abgesaugt und mit Alkohol gut ausgewaschen wurde. Ihre

Menge betrug 9—10 g. Aus dem Filtrate ließ sich noch etwas Monoverbindung (ca. 2 g) isolieren. Über das Hauptprodukt des Versuchs wurde Folgendes ermittelt: Die Analysenwerte stimmten annähernd auf eine Tri-bisulfitverbindung; Verunreinigung durch Natriumsulfat war sicher. Die wäßrige Lösung der Substanz gab keine Eisenchlorid-Reaktion; sie verbrauchte Jod nur in minimaler Menge; nach Behandlung mit Kalilauge konnte ein großer Teil, wenn auch nicht die Gesamtmenge, der addierten schwefligen Säure nachgewiesen werden. Bei Versuchen, die Substanz vom beigemengten Natriumsulfat zu reinigen, ging sie leider durch einen Zufall verloren.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Institut für org., Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

### 31. Walter Fuchs: Über die Tautomerie der Phenole, IV.<sup>1)</sup>: Entgegnungen.

(Eingegangen am 4. November 1920.)

Die Arbeit über Resorcin<sup>2)</sup> hat die HHrn. Bucherer<sup>3)</sup>, sowie Herzig und Zeisel<sup>4)</sup> zu Bemerkungen veranlaßt. Hr. Bucherer hält die Grundannahme dieser Arbeit für »durchaus verfehlt«. Die HHrn. Herzig und Zeisel sind zwar sachlich nicht dieser Ansicht und bedenken die Arbeit mit freundlichen Worten; jedoch erklären sie, daß sie selber schon vor Jahren die Tautomerie des Resorcins »einwandfrei nachgewiesen haben«.

Hr. Bucherer sucht die von mir mit meinem Freunde Elsner dargelegte Auffassung folgendermaßen zu entkräften: Erstens weist er darauf hin, daß die Resorcin-Bisulfitverbindung gegen verd. kochende Mineralsäuren recht beständig ist, was für Schwefligsäureester der Phenole charakteristisch sei, während Ketonbisulfite unter diesen Umständen leicht zersetzlich seien. Hierzu ist zu sagen, daß über die Eigenschaften cyclischer Ketonbisulfite bisher nur sehr wenig bekannt ist, ferner, daß die Natur der Ester ja eben in Frage steht, und endlich, daß dieser Hinweis wohl auch durch die vorangehende Mitteilung entkräftet wird, indem das dort geschilderte Phloroglucin-Bisulfit nach der Analyse kein Ester sein kann, dabei aber gerade so beständig ist wie die Ester des Hrn. Bucherer. Zweitens weist Hr. Bucherer unter Anführung einer Pyridin-Bisulfitverbindung

<sup>1)</sup> Vorangehende Mitteilung vorstehend.    <sup>2)</sup> B. 53, 886 [1920].

<sup>3)</sup> B. 53, 1457 [1920].

<sup>4)</sup> B. 53, 1518 [1920].