

**356. Adolf Sonn und Kurt Winzer: Zur Kenntnis der Tautomerie des Phloracetophenons und verwandter Verbindungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1928.)

Vor einiger Zeit ist gezeigt worden, daß von den 3 Oxygruppen des Aceto-phloroglucins sich die eine unter bestimmten Bedingungen anders verhält, als die beiden anderen<sup>1)</sup>. Dieses Verhalten hatten wir durch die Formel I für Phloracetophenon zum Ausdruck gebracht. Auch gegenüber Diazo-methan ließ sich dieser Unterschied der Oxygruppen feststellen: nur 2 Hydroxylgruppen nehmen glatt Methyle auf<sup>2)</sup>. Da sich in Phloroglucin-carbonsäure-estern (II) alle 3 Oxygruppen gegenüber Diazo-methan<sup>3)</sup> und -äthan<sup>4)</sup> normal verhalten, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Phloracetophenon in neutraler Lösung eine Ketogruppe enthält, die sehr viel schwerer enolisiert werden kann.

Es wurden ferner das Phloracetophenon und eine Reihe seiner Abkömmlinge in Lösungen von Methylalkohol und Chloroform der Brom-Titration nach Kurt H. Meyer<sup>5)</sup> unterworfen. Wie aus der umstehenden Tabelle hervorgeht, haben Phloracetophenon und seine Methyläther innerhalb von 15 Sek. annähernd die der Formel I entsprechenden 2 Äquivalente Brom aufgenommen. Obgleich diese Versuche mit der Annahme von 2 Enolgruppen im Molekül des Phloracetophenons gut übereinstimmen, so bilden sie doch keinen Beweis dafür, daß damit das wirkliche Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketogruppen wiedergegeben ist; es wäre möglich, daß die Enolisierung beim Aceto-triketo-hexamethylen so schnell verläuft, daß die Methode der Brom-Titration hier nicht wie bei aliphatischen Keto-Enol-Gemischen eindeutige Ergebnisse liefert.

Zum Vergleich wurden schließlich Phloroglucin, Resorcin<sup>6)</sup> und Dimethyl-dihydro-resorcin (III) mit Brom titriert. Es zeigte sich, daß sowohl Phloroglucin wie auch Resorcin in methylalkoholischer Lösung nach 15 Sek. etwa  $2\frac{1}{2}$  Äquivalente Brom aufgenommen hatten; während nun aber beim Phloroglucin bei länger dauernder Einwirkung — 2 Min. und 10 Min. — eine weitere Aufnahme von Brom nicht festgestellt wurde, hatte Resorcin nach 45 Sek. 2.9 und nach 2 Min. 3 Mol. Brom verbraucht. Dimethyl-dihydro-resorcin (III) nahm in alkoholischer Lösung innerhalb von 15 Sek. etwa  $\frac{1}{2}$  Äquivalent Brom auf, und auch nach 2-stdg. Einwirkung war die Menge des verschwundenen Broms nicht größer; in Chloroform-Lösung entsprach das verbrauchte Brom genau 1 Äquivalent. Das Dimethyl-dihydro-resorcin verhielt sich demnach wie ein aliphatisches 1.3-Diketon. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß Phloroglucin und Phloracetophenon als cyclische  $\beta$ -Ketone ebenso wie die Dihydro-resorcine in Lösungen Ketogruppen enthalten. Wie das chemische

1) Sonn und Bülow, B. 58, 1691 [1925].

2) vergl. die voranstehende Abhandlung.

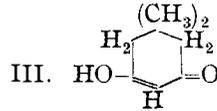
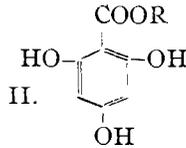
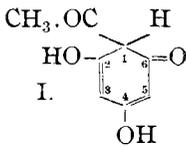
3) E. Fischer und Pfeffer, A. 389, 207 [1912].

4) vergl. Versuchs-Teil.

5) A. 380, 231 [1911], 398 51 [1913].

6) vergl. Kurt H. Meyer und Lenhardt, A. 398, 73 [1913].

Verhalten der Dihydro-resorcine gut mit den ihnen erteilten Formeln (vgl. III) übereinstimmt, so gibt Formel I die Eigenschaften des Phloracetophenons am besten wieder.



Verbindung	Aufgenommenes Brom in Äquivalenten					Bemerkungen
	Lösungsmittel:					
	Methylalkohol + Natriumbromid		Chloroform			
	15Sek.	45Sek.	2Min.	15Sek.	2Min.	
Mono-acetophloroglucin = Phloracetophenon .....	1.8	—	2.0	1.9	2.0	Das Phloracetophenon wurde anstatt in Chloroform in Äther gelöst
Phloracetophenon-monomethyläther-2 .....	1.8	—	2.0	2.0	—	
Phloracetophenon-inonomethyläther-4 .....	1.6	—	1.8	1.8	1.9	*) n. 10Min.: 2.5
Phloracetophenon-dimethyläther	—	—	—	1.0	1.1	
Diaceto-triketo-hexamethylen ...	0.8	1.1	1.3	1.0	1.2	†) nach 1Stde. 0.5 „ 2 Stdn. 0.5 „ 20 „ 0.7
Triaceto-triketo-hexamethylen .	—	—	—	0.15	0.2	
Phloroglucin .....	2.5	2.5	2.5 *)	2.6	2.6	
O-Trimethyl-phloroglucin .....	—	—	—	1.8	2.0	
Resorcin .....	2.2; 2.5	2.9	3.0	—	—	
Dimethyl-dihydro-resorcin (III) .	0.5	0.5	0.5; 0.5 †)	1.0	—	

### Beschreibung der Versuche.

#### Titrationsergebnisse.

Als Lösungsmittel für Brom wurden Methylalkohol, der bei Zimmer-Temperatur mit Natriumbromid gesättigt worden war<sup>7)</sup>, sowie Chloroform, für die Substanzen Methylalkohol und Chloroform benutzt. Die Lösungen hatten Zimmer-Temperatur. Da die entstandenen Bromverbindungen von Jodwasserstoff in der Kälte nicht verändert wurden, konnte das überschüssige Brom jodometrisch zurücktitriert werden.

Phloracetophenon: 0.1095 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (45.36—22.15) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1075 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (42.89—17.05) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0986 g Sbst. in 25 ccm Äther: (41.55—19.70) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0982 g Sbst. in 25 ccm Äther: (41.76—19.0) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Phloracetophenon-monomethyläther-2<sup>8)</sup>: 0.1166 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (34.8—11.8) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1105 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (33.63—9.05) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0818 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (26.6—8.65) ccm n<sub>10</sub>-Br.

<sup>7)</sup> vgl. Kaufmann u. Hansen-Schmidt, Arch. Pharmaz. **263**, 32: C. **1925**, I 1889.

<sup>8)</sup> Sonn und Bülow, a. a. O.

Phloracetophenon-monomethyläther-4 (I)<sup>9</sup>): 0.1012 g Sbst. in 20 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (28.4—11.0) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1058 g Sbst. in 20 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (29.67—9.2) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1012 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (31.6—10.2) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Phloracetophenon-dimethyläther-2.4 (I)<sup>8</sup>): 0.0898 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (47.3—24.85) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1152 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (34.57—21.5) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Diaceto-triketo-hexamethylen<sup>9</sup>): 0.1174 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (47.26—38.2) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1221 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (41.88—28.2) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1189 g Sbst. in 50 ccm CHCl<sub>3</sub>: (43.4—32.45) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1092 g Sbst. in 50 ccm CHCl<sub>3</sub>: (42.47—29.75) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Triaceto-triketo-hexamethylen<sup>10</sup>): 0.1134 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (32.85—31.45) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1090 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (33.4—31.45) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Phloroglucin: 0.0943 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (50.29—16.50) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0939 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (49.96—13.4) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0906 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (50.68—14.85) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0894 g Sbst.: (51.8—16.45) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1061 g Sbst. in 20 ccm Äther: (69.93—26.50) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0794 g Sbst. in 20 ccm Äther: (47.52—15.3) ccm n<sub>10</sub>-Br.

O-Trimethyl-phloroglucin: 0.1054 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (47.3—24.85) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0992 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (42.4—18.6) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Resorcin: 0.0775 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (47.8—16.3) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0839 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (53.0—15.1) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0759 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (52.32—9.7) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0846 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (50.83—4.9) ccm n<sub>10</sub>-Br.

Dimethyl-dihydro-resorcin (III): 0.1284 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (23.04—14.0) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1072 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (19.21—11.25) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1255 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (21.55—12.5) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1054 g Sbst. in 15 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (19.96—13.0) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0938 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (34.7—28.2) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0971 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (34.82—27.8) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.0940 g Sbst. in 30 ccm CH<sub>3</sub>.OH: (26.86—17.2) ccm n<sub>10</sub>-Br. — 0.1210 g Sbst. in 20 ccm CHCl<sub>3</sub>: (26.50—9.20) ccm n<sub>10</sub>-Br.

### Präparatives.

#### Äthylester der 2.4.6-Trioxy-benzol-2.6-diäthyläther-1-carbonsäure.

Zu einer ätherischen Lösung von Diazo-äthan (aus Nitroso-äthylurethan) gab man Monocarbomethoxy-phloroglucin-carbonsäure<sup>11</sup>). Unter heftigem Aufschäumen trat sofortige Lösung ein. Das aus der filtrierten Lösung durch Eindunsten gewonnene Rohprodukt wurde zur Abspaltung der Carbomethoxygruppe 2 Stdn. in alkoholisch-wässriger Natronlauge (etwa 1-n.) bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Der beim Ansäuern erhaltene Ester krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen vom Schmp. 180—181° (unkorr.).

0.1442 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0935 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (242). Ber. C 59.50, H 7.43. Gef. C 59.3, H 7.25.

#### 2.4.6-Trioxy-benzol-4-methyläther-2.6-diäthyläther-1-carbonsäure.

Der Methylester der 2.4.6-Trioxy-benzol-4-methyläther-carbonsäure (aus Phloroglucin-carbonsäure durch Behandlung mit 2 Mol. Diazo-methan gewonnen) wurde in eine ätherische Diazo-äthan-Lösung eingetragen. Zur Entfernung von unvollständig veräthertem Ester (vergl.

<sup>9</sup>) Heller, B. **45**, 418 [1912].

<sup>10</sup>) Heller, B. **42**, 2736 [1909].

<sup>11</sup>) E. Fischer, A. **371**, 306 [1909].

w. u.) wurde das erhaltene Rohprodukt mit verd. Alkali verrieben und filtriert. Durch Verseifung des Esters — schmale Prismen aus Methylalkohol vom Schmp. 95° — mit kalter, konz. Schwefelsäure erhielt man die Säure, welche aus Methylalkohol in glänzenden Tafeln kristallisierte. Sie schmolz bei 166° unter starkem Schäumen.

0.1188 g Sbst.: 0.2604 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (240). Ber. C 60.0, H 6.67. Gef. C 59.8, H 7.0.

Methylester des 2.4.6-Trioxy-benzol-4-methyläther-2(6)-äthyläther-1-carbonsäure.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung (vgl. o.) erhalten. Er kristallisiert aus Alkohol in verfilzten, langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 97—98°. In alkohol. Lösung färbt er sich mit Eisenchlorid violett.

0.1196 g Sbst.: 0.2548 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O.

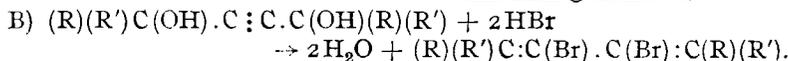
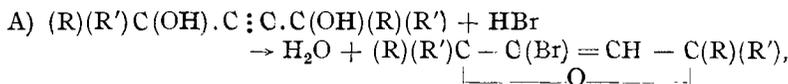
C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (226). Ber. C 58.4, H 6.2. Gef. C 58.1, H 6.4.

### 357. J. Salkind und A. Kruglow: Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tetraphenyl-butindiol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts, Leningrad.]

(Eingegangen am 24. September 1928.)

Unsere früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf  $\gamma$ -Acetylglykole einerseits ungesättigte Brom-oxyde, andererseits Dibrom-diäthylen-Derivate gebildet werden:



Bei den Glykolen mit aromatischen Radikalen wurden beide Reaktionsrichtungen beobachtet, beim Tetramethyl-butindiol nur die zweite. Auch mit Jodwasserstoff lieferte das Tetramethyl-butindiol das analoge Dijodid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:C(J).C(J):C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2)</sup>.

Wie die vorliegenden Versuche zeigen, reagiert 1.1.4.4-Tetraphenyl-butindiol-(1.4), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).C:C(OH)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, mit Jodwasserstoff wesentlich anders. Es konnte zwar das entsprechende Jod-oxyd erhalten werden, anstatt des Dijodides aber tritt eine Reihe von Kohlenwasserstoffen auf.

Wenn man das Tetraphenyl-butindiol mit verd. (10—12-proz.) wäßriger Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erwärmt, erhält man als Hauptprodukt farblose Krystalle, die bei 139—140° schmelzen und denen, der Analyse nach, die Formel C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>JO zukommt. Diese Substanz enthält keine Hydroxylgruppe, da sie mit Methyl-magnesiumjodid kein Gas entwickelt. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton-Lösung ergab Benzophenon,

<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1039, 59, 283; B. 59, 1936 [1926].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1045.