

Über Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins.

Von **K. Hazura** und **R. Benedikt**.

(Aus dem chem. Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

Wenn auch über die *Constitution* der Chlor- und Bromoxylderivate wohl kaum noch ein Zweifel herrschen kann, so schien es doch wünschenswerth, deren Verhalten noch weiter nach verschiedenen Richtungen zu studiren und so reicheres Material zur Charakterisirung dieser Körpergruppe zu gewinnen. In dieser Absicht und nicht etwa, um die Zahl der bekannten Halogenoxylderivate zu vermehren, haben wir nunmehr das gegenwärtig leicht zu beschaffende Phloroglucin in Untersuchung gezogen.

Es ist uns in der That gelungen, in der Umwandlung des Hexabromphloroglucindibromides in Hexahydrotrichlorphloroglucin eine bisher ohne Analogie dastehende Reaction aufzufinden, indem in derselben durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure Brom theilweise gegen Cl ausgetauscht und gleichzeitig Wasserstoff addirt wird.

Endlich haben wir, um eine Lücke in der chemischen Literatur auszufüllen, auch das bisher unbekannte Trichlorphloroglucin dargestellt.

Einwirkung von Brom auf Phloroglucin.

Die Einwirkung von überschüssigem Brom auf Phloroglucin verläuft verschieden, je nachdem man in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder in concentrirter Lösung bei mässiger Wärme arbeitet.

Löst man das Phloroglucin in so viel Wasser, dass das im Beginn der Reaction sich bildende Tribromphloroglucin in Lösung bleiben kann, z. B. 5 Grm. Phloroglucin in 10 Lit. Wasser und setzt 35 Grm. in Salzsäure gelöstes Brom hinzu, so trübt sich die

Flüssigkeit nach kurzer Zeit und beim Schütteln scheidet sich reines Phlorobromin¹ in nahezu quantitativer Ausbeute ab. Die Ausbeute ist weniger gut, wenn man wässrige Lösungen von Phloroglucin oder Phloroglucinnatrium $C_6H_3(ONa)_3$ mit unverdünntem oder in Wasser gelöstem Brom behandelt.

Löst man hingegen 10 Grm. Phloroglucin in nur Einem Liter Wasser von 40° C. und fügt 96 Grm. Brom in Partien von je 24 Grm. hinzu, so scheidet sich ein braunes Öl ab, welches bald zu Klumpen erstarrt. Dieselben wurden auf eine Thonplatte gebracht und nachdem sie trocken geworden waren, zerrieben. Das Gewicht des Rohproductes betrug 28 Grm. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform zeigte sich, dass dasselbe aus mindestens drei Körpern besteht. Die erste Krystallisation ist stets reines Phlorobromin, die nächsten bestehen aus einer neuen Verbindung dem unten beschriebenen Hexabromphloroglucindibromid und aus den Mutterlaugen kommen noch grosse trübe Krystalle eines Körpers, der schon früher² beobachtet wurde und auch diesmal nicht in genügender Menge und hinreichend rein erhalten werden konnte, um genauer untersucht zu werden. Derselbe ist im Gegensatze zum Phlorobromin ebenso wie das Hexabromphloroglucindibromid ein Phloroglucinderivat, da er mit Zinn- und Salzsäure wieder in Phloroglucin verwandelt werden kann.

Phlorobromin wird weder von Zinn- und Salzsäure noch von schwefeligen Säure angegriffen, es lässt sich auf 200° C. erhitzen ohne Brom abzugeben, bei 210° zerfällt es vollständig. Es ist somit, soweit die bisher gesammelten Erfahrungen reichen, kein Bromoxylderivat.

Hexabromphloroglucindibromid $C_6Br_3(OBr)_3 \cdot Br_2$.

Während das Phlorobromin leicht in grossen, farblosen Säulen erhalten werden kann, bildet der nach ihm aus Chloroform krystallisirende Körper kleine gelblichweisse Nadeln, die bei 118° schmelzen und in Chloroform sehr leicht löslich sind.

Die Substanz wurde lufttrocken analysirt:

¹ Sitzber. der k. Akad. 1877. Juniheft.

² Sitzber. der k. Akad. 1880. Aprilheft.

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_8O_3$
C.	9·45	—	9·47
H.	0·31	—	—
Br	85·00	84·62	84·21
O.	—	—	6·32
			<hr/> 100·00

Daraus ergibt sich die Formel $C_6Br_8O_3$.

Einwirkung von schwefeliger Säure: Schüttelt man die fein zerriebene Substanz mit wässriger schwefeliger Säure, so verwandelt sich das anfänglich schwere Pulver in leichte weisse Nadeln. Diese Umwandlung gelingt rascher, wenn man mässig erwärmt oder gasförmige schwefelige Säure in die Lösung der Substanz in wasserhaltigem Chloroform leitet.

Das Product wurde bei 100° getrocknet und analysirt. Es gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3Br_3O_3$
	I	II	
C.	19·21	—	19·84
H.	1·32	—	0·83
Br	65·46	65·60	66·12
O.	—	—	13·21
			<hr/> 100·00

Diese Zahlen stimmen auf Tribromphloroglucin, dessen Schmelzpunkt jedoch früher bei 143° gefunden wurde, während die neue Substanz bei 151° C. schmolz. Wir stellten zum Vergleiche Tribromphloroglucin aus Phloroglucin dar und krystallisirten dasselbe aus Benzol um, wodurch sein Schmelzpunkt auf 149—150° stieg, so dass kein Zweifel über die Identität der beiden Körper bestehen kann.

Diesem Verhalten nach ist der Körper $C_6Br_8O_3$ höchst wahrscheinlich Hexabromphloroglucindibromid $C_6Br_3(OBr)_3 \cdot Br_2$.

Die Reduction mit schwefeliger Säure lässt sich auch quantitativ genau verfolgen. Wir haben mit wässrigen schwefeliger Säure geschüttelt und das in Lösung gegangene Brom bestimmt.

Gefunden	Berechnet für die Abgabe von 5Br aus $C_6Br_5O_3$
Br . . . 51·41	52·63

Verhalten beim Erhitzen. Beim Erhitzen auf 190° spalten sich annähernd zwei Moleküle Brom ab:

Gefunden	Berechnet für 2Br ₂ aus $C_6Br_5O_3$
Br 38·76	42·19

Der Rückstand ist firnissartig und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure: Kocht man mit Zinn und Salzsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist, bis der grösste Theil des Hexabromphloroglucindibromides in Lösung gegangen ist, giesst vom Zinn ab und lässt erkalten, so krystallisiren lange weisse Nadeln aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt bei 125° C. schmelzen.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_9Cl_3O_3 + 3aq$
H ₂ O 19·86	18·66

Die bei 100° getrocknete wasserfreie Substanz gab:

Gefunden	Berechnet für $C_6H_9Cl_3O_3$
I II	
C 30·65 30·87	30·57
H 3·62 3·82	3·82
Cl 45·40 45·54	45·22
O — —	20·38
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99·99

Somit ist die Substanz Hexahydrotrichlorphloroglucin $C_6H_6Cl_3 \cdot (OH)_3$.

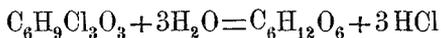
Um einen näheren Aufschluss über diese merkwürdige Reaction zu erlangen, haben wir noch folgende Versuche angestellt.

Hexabromphloroglucindibromid wurde mit Zinn- und Bromwasserstoffsäure so lange gekocht, bis beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirte, die Lösung enthält nur Phloroglucin.

Tribromphloroglucin gab mit Zinn- und Salzsäure oder Zinn- und Bromwasserstoffsäure Phloroglucin, die Reaction verläuft somit ganz so wie beim Tribromresorcin.

Phloroglucin liess sich mit Salzsäure nicht direct zu Hexahydrotrichlorphloroglucin vereinigen, so dass das letztere nicht als ein Chlorwasserstoffadditionsproduct des Phloroglucins aufgefasst werden kann.

Das Hexahydrotrichlorphloroglucin ist interessant dadurch, dass es zu den Zuckerarten in naher Beziehung zu stehen scheint, Gelänge es sein Chlor gegen Hydroxyle auszutauschen, so erhalte man nach der Gleichung



einen Körper von der Formel des Traubenzuckers. Leider haben wir nicht genug Material beschaffen können, um diese Umsetzung zu studiren.

Kocht man das Hexahydrotrichlorphloroglucin weiter mit Zinn- und Salzsäure bis beim Erkalten nichts mehr auskrystallisirt, dann wird es zerstört und die Lösung enthält geringe Mengen eines krystallisirbaren, von Phloroglucin verschiedenen Körpers.

Einwirkung von Alkohol. Kochender Alkohol zerlegt das Hexabromphloroglucindibromid, ähnlich wie das Phlorobromin, in ein zu Thränen reizendes Öl und zwei nicht näher studirte Bromproducte, von denen das eine bei 149°, das andere erst über 260° schmilzt.

Mit Brom und Wasser auf dem Wasserbade erwärmt geht das Hexabromphloroglucindibromid in Phlorobromin über.

Trichlorphloroglucin.

Behandelt man Phloroglucin in wässriger Lösung mit Chlor, so zerfällt es in drei Moleküle Dichloressigsäure¹.

Man erhält hingegen leicht Trichlorphloroglucin, wenn man ein Theil Phloroglucin in fünf Theile Eisessig löst und so lange Chlor einleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Holz gebracht

¹ Hlasiwetz und Habermann. Sitzber. d. k. Ak. 1877. Juniheft.

keine Röthung mehr hervorbringt (Wiesner'sche Reaction). Man giesst in Wasser, saugt den Niederschlag ab und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Die Krystalle erweichen bei 120° C., sind bei 129° vollständig geschmolzen. Beim Trocknen auf 100° verlieren sie ungefähr drei Moleküle Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O_3 + 3H_2O$
H ₂ O . . . 20·32	19·04

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_6Cl_3H_3O_3 + 3H_2O$
C 25·49	25·39
H 3·48	3·17
Cl 37·19	37·57
O —	33·87
	————— 100·00