

Über einige Derivate des Phloroglucins.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. October 1885.)

Bei meiner Untersuchung über das Quercetin wollte ich zugleich die wohl a priori höchst unwahrscheinliche Angabe Gautier's,¹ dass man aus dem Quercetin ein isomeres Phloroglucin, Querciglucin, erhalte, auf ihren wahren Werth prüfen. Wie aus meiner vorhergehenden Arbeit ersichtlich, habe ich nun aus dem Quercetin zwei krystallisirte Derivate des Phloroglucins, Tribrom- und Acetylphloroglucin erhalten und es bot sich mir daher die Gelegenheit dar, dieselben mit den aus synthetischem Phloroglucin dargestellten zu identificiren. Ausser der zu erwartenden Identificirung habe ich nun aber bei dieser Untersuchung noch einige andere Thatsachen zu ermitteln Gelegenheit gehabt, welche nicht ganz ohne Interesse sind, und die ich im Folgenden mittheilen will.

Als Ausgangsproduct diente mir ein Phloroglucin, welches Herr Prof. v. Barth selbst synthetisch dargestellt hatte. Dasselbe musste nur zweimal umkrystallisirt werden, um alle Kriterien der absoluten Reinheit zu zeigen. Als solche dienten mir der Schmelzpunkt, welcher bei 205—207° gefunden wurde und der Krystallwassergehalt, dessen Bestimmung folgendes Resultat lieferte.

I. 1.5693 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.3543 Grm. Wasser.

II. 1.7975 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.4000 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	
H ₂ O	22.58	22.26	$\frac{C_6H_6O_3 + 2H_2O}{22.23}$

¹ Berl. Ber. 1880, S. 1140.

Bei der Darstellung des Tribromphloroglucins nach der ursprünglichen Methode von Hlasiwetz, zutröpfeln von Brom in eine wässrige Lösung von Phloroglucin, ist es nöthig, sehr vorsichtig zu operiren, weil man jeden Überschuss von Brom vermeiden muss, wenn man keine Einbusse an Material erleiden will. Übrigens ist auch bei der grössten Vorsicht die Ausbeute an Tribromphloroglucin keine besonders glänzende zu nennen. Eliminirt man aber die gleichzeitige Gegenwart von Brom und Wasser, so kann man auch einen Bromüberschuss anwenden und erhält immer ein quantitativ sehr günstiges Resultat. Ich habe daher immer mit einer Lösung von Phloroglucin in Eisessig operirt und habe erst dann Wasser hinzugefügt, wenn alles Brom auf dem Wasserbade verjagt war. Ich erhielt so zweimal 94, respective 92% der theoretischen Menge an einem bereits aus Wasser umkrystallisirten Product, dessen Krystallwasser- und Bromgehalt wohl als Beweis für die Reinheit angesehen werden kann.

I. 0.9285 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.1175 Grm. Wasser.

II. 0.8510 Grm. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0.1123 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_6H_3Br_3O_3 + 3H_2O$
H ₂ O	12.65	13.19	12.95

I. 0.3617 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.5623 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6H_3Br_3O_3$
Br.	66.10	66.11

Der Schmelzpunkt des Tribromphloroglucins wurde constant 148—150° (uncorr.) gefunden. Derselbe war bis vor Kurzem nicht bestimmt worden, aber neuerdings haben ihn Benedikt und Hazura¹ bei 143° gefunden. Die Ursache dieser geringen Differenz anzugeben, bin ich nicht im Stande, da die genannten Forscher sicher ein reines Product in Händen hatten. Andererseits

¹ Monatshefte f. Chem. V. S. 667.

habe ich wiederholt das Tribromphloroglucin dargestellt, ohne jemals einen so niederen Schmelzpunkt beobachten zu können und ausserdem habe ich das Thermometer auf den Anilin-Siedepunkt gestellt.¹ Wie dem nun auch immer sei, so übt das auf die in Betracht kommende Frage, die Identität von Phloro- und Querciglucin, keinen Einfluss aus, zumal ich auch bei demselben Präparat aus Quercetin den gleichen Schmelzpunkt wiederholt beobachten konnte. Überhaupt haben sich die beiden Präparate aus synthetischem Phloroglucin und aus Quercetin ganz gleich verhalten, wie aus vorhergehender Abhandlung ersichtlich ist.

Eine ganz merkwürdige und interessante Reaction zeigt das Tribromphloroglucin gegen verdünnte Alkalien. Erwärmt man dasselbe nämlich mit ganz verdünnter Kali- oder Natronlauge einige Zeit und säuert dann an, so sieht man, dass sich nichts mehr ausscheidet und ein weiterer Versuch zeigt, dass jetzt in der Lösung Bromwasserstoffsäure nachweisbar ist. Macht man den Versuch quantitativ, so überzeugt man sich, dass alles Brom bei dieser Reaction als Bromwasserstoffsäure abgespalten wurde. Die folgenden zwei Versuche wurden mit einem synthetischen und einem Tribromphloroglucin aus Quercetin in der Art angestellt, dass sie mit einer sehr verdünnten chlorfreien Natronlauge am Wasserbade $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde erwärmt wurden. Nach dem Erkalten wurde mit sehr viel Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber die Bromwasserstoffsäure gefällt. Nach der Fällung wird noch einige Zeit am Wasserbad erhitzt und dann erkalten gelassen. Das gefällte Bromsilber ist in einer sehr feinen Vertheilung und es ist daher absolut nothwendig, dasselbe durch Decantation zu waschen, da es ein längeres Waschen auf dem Filter nicht verträgt, ohne durch dasselbe durchzugehen. Die auf diese Weise erhaltenen analytischen Daten will ich hier folgen lassen.

I. 0.7362 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 1.1475 Grm. Bromsilber.

¹ Aus der neuesten Arbeit von Hazura und Benedikt: „Über Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins“ (Monatshefte f. Chem. August 1885) ersehe ich, dass die genannten Forscher den Schmelzpunkt des Tribromphloroglucins neuerdings in Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen bei 149—150° gefunden haben.

II. 0.7205 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 1.0983 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

Br.	I	II	$C_6H_3Br_3O_3$
	66.32	64.87	66.11

Wenn nun auch diese beiden Bestimmungen unter einander nicht sehr glänzend stimmen, so beweisen sie doch so viel, dass in beiden Fällen alle drei Bromatome durch die Einwirkung der verdünnten Natronlauge aus dem Tribromphloroglucin eliminirt wurden. Die Reaction scheint übrigens bei längerem Stehen auch in der Kälte vor sich zu gehen, da sich beim Ansäuern nichts ausscheidet. Über den Mechanismus dieser Reaction kann ich mich heute nicht aussprechen, da es mir bisher noch nicht gelungen ist, zu ermitteln, welche Körper sich noch dabei bilden. Essigsäure oder Glycolsäure, zwei Körper, an die man am ehesten denken könnte, habe ich im Reactionsproduct bisher nicht nachweisen können. Doch behalte ich mir vor, dasjenige, was ich vorläufig aus Mangel an Zeit und Material nicht leisten konnte, in kurzer Zeit nachzutragen. Die Reaction scheint mir interessant genug, um weiter verfolgt zu werden und ausserdem wird sich das Studium derselben leichter gestalten, wenn man Baryum- oder Calciumhydroxyd benützen wird, da man in diesem Falle direct Niederschläge bekommt. Die Einwirkung von Metallalkylaten soll auch studirt werden.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Brom eliminirt werden kann, liess in mir Zweifel entstehen, ob denn das Brom hier wirklich im Kern substituierend wirkt. Obwohl nämlich so manches Verhalten dagegen spricht, könnte man doch an eine Substitution nach Art der von Benedikt entdeckten interessanten Bromoxylderivate denken. Die Annahme war unwahrscheinlich, zumal ich ja auch kein wiedergebildetes Phloroglucin nachweisen konnte. Trotzdem unternahm ich einen Acetylrungsversuch, der mir aufs Bestimmteste anzeigte, dass hier in der That eine Substitution im Kern vorliegt. Das erhaltene Acetylproduct enthält nämlich sowohl drei Acetylgruppen, als auch drei Bromatome, welche also nur im Benzolkern substituirt sein können.

Das mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellte Acetylproduct krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen

Nädelchen, welche den constanten Schmelzpunkt von 181—183° (uncorr.) besitzen.

Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0.5880 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.6737 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_6Br_3(C_2H_3O.O)_3$
Br.	48.75	49.08

Endlich muss ich noch erwähnen, dass ich das von Hlasiwetz und Pfaundler¹ bereits dargestellte Acetylphloroglucin nochmals aus synthetischem Phloroglucin dargestellt habe, um den Schmelzpunkt desselben mit dem Acetylphloroglucin aus Quercetin vergleichen zu können. Derselbe wurde bei beiden zu vergleichenden Producten bei derselben Temperatur (104—106°) (uncorr.) gefunden.

Die Identität dieser beiden Derivate ist ein weiterer Beweis für die Identität des synthetischen Phloroglucins und des sogenannten Querciglucins von Gautier. Die Differenzen, die Gautier beobachtet haben wollte, werden nur auf eine geringere Reinheit seines Präparates zurückzuführen sein.