

Über die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin

von

Otto Margulies.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. October 1888.)

Im Einverständniss mit den Herren Dr. Herzig und Zeisel und im Anschluss an deren unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen“¹ veröffentlichte Arbeit, habe ich die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin studiert.

Ich begann diese Untersuchung in der Erwartung, dass entweder die Reaction im Ganzen und Grossen so verlaufen werde, wie die von Herzig und Zeisel studierte, und möglicherweise gerade jene Methylsubstitutionsproducte des Phloroglucins, die den nicht krystallisirten Äthylphloroglucinen dieser Forscher entsprechen, in fassbarer Form erhalten werden könnten, oder dass die Producte der Methylierung des Phloroglucins vielleicht einem ganz anderen Typus, sei es dem des secundären oder bitertiären Phloroglucins angehören könnten.

Das Experiment hat nun gezeigt, dass neben Homologen des biscundären Phloroglucins, und zwar als Hauptproduct, pentamethylirtes secundäres Phloroglucin entsteht, und darin unterscheidet sich der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin wesentlich von dem von Herzig und Zeisel studierten Processe.

¹ Monatshefte f. Chemie, IX., S. 217 u. 882.

Methylierung von Phloroglucin mit Jodmethyl und Kali.

Dem Verhältniss von 1 Molekül Phloroglucin zu 6 Molekülen Ätzkali entsprechend, trug ich in eine 10procentige, lauwarmer Auflösung von Kali in 97procentigem Alkohol, nach dem Verfahren von Will gereinigtes Phloroglucin ein und liess Jodmethyl zufließen. Die Reaction verlief anfangs unter freiwilliger Erwärmung und wurde auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende geführt. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, wobei sich ein Öl abschied. Behufs Trennung der in Kali löslichen Producte von in Kali unlöslichen, wurde der Kolbeninhalt mit überschüssigem Kali versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther so lange mit wässriger Kalilauge gewaschen, bis die Waschflauge farblos ablief. Die zuerst erhaltene, alkalische Flüssigkeit, mit den Waschflaugen vereinigt, wurde angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und dieser hinterliess nach dem Abdestilliren ein harziges, braun gefärbtes Product, das wieder in derselben Weise wie oben mit Jodmethyl, Kali und Alkohol behandelt wurde, und wieder in Kali lösliches und in Kali unlösliches Product in ätherischem Auszuge lieferte, welches letzteres mit dem bei der ersten Operation erhaltenen vereinigt wurde.

I. Die in Kali unlöslichen methylieren Phloroglucine

haben sich als ein Gemenge von secundärem Pentamethylphloroglucin mit den Monomethyläthern des dreifach und vierfach methylieren secundären Phloroglucins erwiesen. Die ätherischen Lösungen des in Kali unlöslichen Productes hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers einen Rückstand, der aber nicht immer dieselbe Beschaffenheit und Zusammensetzung besass. Bei den ersten Versuchen erhielt ich diese Substanz als dunkel gefärbtes, nicht krystallisirendes Öl. Später, als ich von einem reineren Phloroglucin ausging, erhielt ich sie in Form eines hellgelb gefärbten Liquidum's, das nach einigem Stehen zu Decimeter langen, spiessigen Krystallen, die von einem Öl durchtränkt waren, erstarrte.

Die Analysen, die an dem Rohproducte verschiedener Darstellungen vorgenommen wurden, zeigten, dass auch seine Zusammensetzung eine nicht constante war. Die Zahlen bewegten sich innerhalb der für Tetra- und Pentamethylphloroglucin berechneten Werthe. Dieser in Kali unlösliche Theil der Reactionproducte war daher unzweifelhaft ein von Fall zu Fall in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge.

Methoxylbestimmungen, die mit dem Rohproducte ausgeführt wurden, zeigten, dass wenigstens ein Theil der eingetretenen Methylgruppen an Sauerstoff gebunden war.

Der Hauptsache nach aber besteht dieses Gemenge aus

Pentamethylphloroglucin,

eben jenem schön krystallisirenden Körper, der vorhin flüchtig erwähnt wurde. Einmal im Besitz von Krystallen dieser Verbindung, war es mir ein Leichtes, durch Aussaat derselben das in Kali unlösliche Rohproduct jedesmal zum theilweisen Erstarren zu bringen.

Von den Krystallen wurde abgesaugt und dieselben mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bis die Substanz den constanten und scharfen Schmelzpunkt $80^{\circ} C.$ zeigte.

Nachfolgende Analysen wurden an Producten verschiedener Darstellungen ausgeführt:

I. 0·2388g	Substanz	gaben	0·5897g	Kohlensäure	u.	0·1765	Wasser
II. 0·2454	"	"	0·6074	"	"	0·1845	"

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_5O_3$
C. . . .	67·34	67·48	67·34
H. . . .	8·21	8·35	8·16

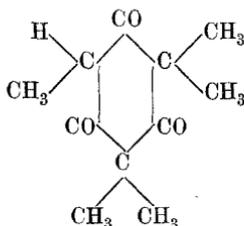
Als ich in der Erwartung, dass hier der Methyläther des biscundären Tetramethylphloroglucins vorliege, versuchte, den Methoxylgehalt der Substanz zu bestimmen, nahm ich zu meiner Überraschung wahr, dass beim Kochen mit Jodwasserstoff auch nicht die Spur Jodmethyl gebildet wurde, denn auch nach zwei-

stündigem Kochen mit Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparate wurde kein Jodsilber ausgeschieden.

Die Verbindung enthält demnach keine der fünf eingetretenen Methylgruppen an Sauerstoff gebunden. Sie enthält ausserdem kein Hydroxyl, denn sie ist in Kali unlöslich, und überdies konnte festgestellt werden, dass eine alkoholische Lösung derselben auf Zusatz auch einer sehr geringen Menge Bromwasser bleibend gelb gefärbt wurde, dass somit die Substanz nicht fähig ist, Brom additionell aufzunehmen.

Die Annahme von doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in diesem Pentamethylphloroglucin ist daher nicht statthaft. Damit harmonirt auch das Verhalten der Verbindung gegen Oxydationsmittel.¹ Von Kaliumpermanganat wird das in Essigsäure gelöste Pentamethylphloroglucin selbst nach mehrstündigem Erhitzen nicht angegriffen. Ebenso resistent verhielt sich die Substanz gegen concentrirte Salpetersäure selbst in der Kochhitze.

Alle diese Beobachtungen zusammengenommen lassen für das Pentamethylphloroglucin kaum eine andere Formel als die eines pentamethylirten secundären Phloroglucins als möglich erscheinen:



Bloss eine Beobachtung steht mit einer solchen Deutung der Constitution des Körpers nicht in gutem Einklange: die Indifferenz

¹ Siehe Baeyer Ann. d. chem. 245. S. 247.

Ich habe zwar nicht, wie Baeyer, alkalisches Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel in Anwendung gebracht, glaube aber, und es liegen dafür viele Beispiele vor, dass ungesättigte Verbindungen auch von sauren Oxydationsmitteln angegriffen werden müssten.

des Pentamethylphloroglucins gegen Phenylhydrazin. In alkoholischer Lösung mit diesem Reagens erhitzt, blieb die Verbindung ganz unverändert.

Die Einwirkung von Hydroxylamin wurde bis jetzt nicht versucht.

Da das in Kali unlösliche Rohproduct, wie oben nachgewiesen, methoxylhältige Verbindungen enthielt, das Pentamethylphloroglucin aber methoxylfrei ist, so mussten sich in den öligen Mutterlaugen des letzteren jene Körper vorfinden. In der That konnte auch nachgewiesen werden, dass neben gelöstem Pentamethylphloroglucin die Methyläther des Tri- und Tetramethylphloroglucins darin vorhanden sind.

Das ölige Filtrat des Pentamethylphloroglucins wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, und es ging hiebei die Hauptmenge des Öles bei 30mm Druck zwischen 153—155°C anscheinend unzersetzt über.

Eine vollständigere Trennung der Gemengtheile wurde jedoch erst durch Abkühlen des Destillates, welches neue Krystallansätze zeigte, erzielt, indem die ausgeschiedenen Krystalle von noch vorhandenem Öle bei niedriger Temperatur durch Absaugen und Abpressen getrennt wurden.

Die Krystalle erwiesen sich als Pentamethylphloroglucin.

Der auch in der Kälte ölig verbliebene Antheil wurde mit Jodwasserstoff gekocht und die gebildeten Producte mit Äther extrahirt.

Die Ätherlösungen wurden, um secundäres Pentamethylphloroglucin von in Kali löslichen Producten zu trennen, mit Kalilauge behandelt, die kalischen Lösungen vereinigt, angesäuert und mit Äther extrahirt. Der Äther hinterliess nun einen theilweise krystallinischen Rückstand, der sich als aus zwei verschiedenen Verbindungen bestehend erwies. Es blieb nämlich ein Theil davon selbst beim Kochen mit Benzol ungelöst, von dem abfiltrirt wurde.

Der ungelöst gebliebene Antheil wurde aus sehr verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, und endlich in Form von farblosen, dünnen, rechtwinklig begrenzten Täfelchen mit dem Schmelzpunkt 184° C. erhalten.

Die Verbrennung ergab folgendes auf

Trimethylphloroglucin

stimmendes Resultat:

0·2144 g Substanz gaben 0·5071 g Kohlensäure und 0·1380 Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_3O_3(CH_3)_3$
C 64·51	64·29
H 7·14	7·14

Das Trimethylphloroglucin ist fähig, ein Wasserstoffatom gegen Metalle auszutauschen. So ist es in Kalilauge und Natriumcarbonat leicht löslich. Eine acidimetrische Bestimmung zeigte dass 1 Molekül der Verbindung durch 1 Molekül Ätznatron neutralisirt wird.

0·1016 g Substanz sättigten 1·8 cm^3 einer Natronlauge vom Titré 0·01355 g NaOH, während die Bildung von $C_9H_{11}NaO_3$ 1·78 cm^3 NaOH erfordert.

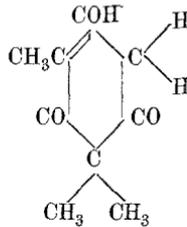
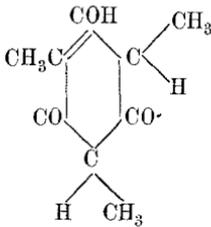
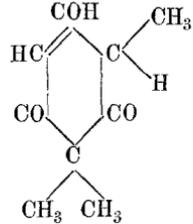
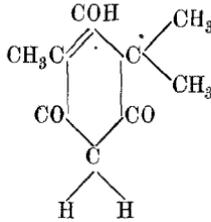
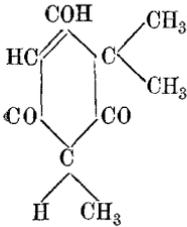
Die alkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins nahm schon in der Kälte Brom unter Entfärbung auf. Nachdem soviel Brom hinzugefügt war, dass die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt blieb, wurde durch Zusatz von Wasser ein krystallinischer, bromhältiger Körper gefällt. Im Filtrat war Bromwasserstoffsäure deutlich nachweisbar. Leider gestattete mir die kleine Menge Substanz, die für diesen Versuch verfügbar war, nicht eine exacte quantitative Bestimmung der verbrauchten Menge Brom und der gebildeten Menge Bromwasserstoff.

Das krystallinische Bromproduct löste sich leicht in Kali, liess sich aber durch Säure schwer wieder ausfällen. Sein Schmelzpunkt war 90° C.

Auf Zusatz von Kaliumpermanganat zur Natriumcarbonatlösung des Trimethylphloroglucins trat augenblickliche Reduction des Permanganates ein.

Man konnte demnach das Trimethylphloroglucin für eine ungesättigte Verbindung halten, wenn auch der Verlauf der Einwirkung von Brom sich nicht als ein glatter Additionsprocess

erwiesen hatte. Eine einfache additionelle Verbindung des Trimethylphloroglucins mit Halogenen ist aber auch von vorne herein nicht zu erwarten, denn welche von den fünf nachfolgenden Formeln wir dem Trimethylphloroglucin auch zuschreiben,



so wird doch der erste Effect der Bromaddition die Bildung einer unbeständigen Gruppe $C(OH)Br$ sein, die sich unter Abspaltung von HBr in CO umwandeln muss. Es wäre dadurch erklärt, warum Bromwasserstoff gebildet wird, obwohl die äusseren Erscheinungen der Einwirkung von Brom den gewöhnlich bei einer Addition beobachteten entsprechen.

Eine weitergehende Discussion an das Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen Brom zu knüpfen, halte ich für verfrüht, so lange dieser Vorgang nicht einem genaueren Studium unterworfen ist.

Bisecundäres Tetramethylphloroglucin.

Ausser dem Trimethylphloroglucin liess sich aus den mit Jodwasserstoffsäure gekochten öligen Mutterlaugen des Pentamethylphloroglucins noch eine zweite Verbindung gewinnen, die

sich vermöge ihrer Löslichkeit in Benzol leicht vom Trimethylphloroglucin trennen liess.

Ich erhielt den Körper in Form von farblosen, kleinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 114° C. zeigten.

Die Verbrennung stimmte auf Tetramethylphloroglucin:

0·1512 g Substanz gaben 0·3638 g Kohlensäure und 0·1066 g Wasser

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C.....65·61	65·93
H..... 7·80	7·69

Der Körper ist in Natriumcarbonat leicht löslich, und auf Zusatz von Kaliumpermanganat trat sofort Reduction ein.

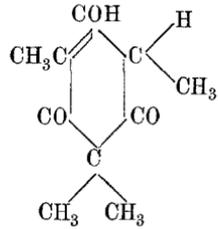
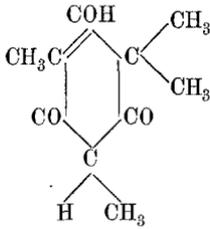
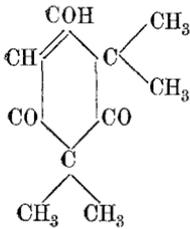
Auch hier wurde eine acidimetrische Bestimmung vorgenommen, und es zeigte sich, dass 1 Molekül der Verbindung durch 1 Molekül Ätznatron neutralisirt wird.

0·3410 g Substanz sättigten $5\cdot4$ cm³ Natronlauge von Titre 0·01355 g NaOH während die Bildung von $C_{10}H_{13}O_3Na$ $5\cdot54$ cm³ erfordert.

Auch eine quantitative Bromaddition wurde ausgeführt, aus der hervorging, dass die Verbindung zwei Atome Brom addirt, die Hälfte des addirten Broms aber auf Wasserzusatz als Bromwasserstoff abspaltet.

Es wurden 0·2797 g Substanz in kalt gehaltener alkoholischer Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Brom versetzt. Es wurden 0·2303 g Brom verbraucht, während dem Verhältniss $C_{10}H_{14}O_3 : Br_2$ 0·2453 g Brom entsprechen. Auf Wasserzusatz fiel ein krystallinisches Bromproduct aus, das zwischen 64° und 68° C. schmolz. Im Filtrat wurden 0·1322 g als Bromwasserstoff vorhandenes Brom, d. i. $57\cdot4\%$ des ursprünglich zugesetzten gefunden.

Man darf nach dem Vorausgegangenen annehmen, dass das Tetramethylphloroglucin eine Hydroxylgruppe enthält, die ihm Phenolcharakter verleiht. Mit Rücksicht auf seine genetische Beziehung zum Phloroglucin wird für diese Verbindung eine der drei folgenden Formeln in Anspruch genommen werden müssen:



Jede der drei Formeln lässt erwarten, dass die Verbindung im Stande sein könnte, zwei Atome Brom additionell aufzunehmen, und die Hälfte des addirten Broms in Folge der intermediären Bildung der unbeständigen Gruppe $C(OH)Br$ als Bromwasserstoff abzuspalten. Die vorhin für diese Reaction gegebenen Zahlen stehen mit dieser Interpretation in ziemlich gutem Einklange. Immerhin ist noch eine eingehendere Untersuchung des Bromirungsproductes des Tetramethylphloroglucins sehr wünschenswerth.

II. In Kali lösliche Phloroglucine.

Die bei der Methylierung des Phloroglucins erhaltene alkalische Flüssigkeit enthält neben braunen, nicht krystallisirenden Körpern, über deren Natur mir bis jetzt nichts bekannt ist, ebendasselbe Tri- und Tetramethylphloroglucin, deren Darstellung aus dem in Kali unlöslichen Öle ich soeben beschrieben habe, und die im ursprünglichen Reactionsgemenge wohl nur als Monomethyläther enthalten gewesen sein konnten.

Aus dem rohen Gemisch dieser beiden Phloroglucine, wie es als in Kali lösliches Reactionsproduct erhalten worden war, wurden beide Substanzen isolirt, wie oben rein dargestellt, und sie zeigten die oben angegebenen Schmelzpunkte 184° und $114^{\circ} C.$

Die Verbrennungen ergaben:

Trimethylphloroglucin

0·1832 g Substanz gaben 0·4337 g Kohlensäure und 0·1188 g Wasser.

In 100 Theilen:

C. 64·57
H. 7·21

Berechnet für $C_9H_{12}O_3$

64·29
7·14

Tetramethylphloroglucin

0·2180 g Substanz gaben 0·5254 g Kohlensäure und 0·1566 g Wasser

In 100 Theilen:

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$	
C.....	65·73
H.....	7·98
	65·93
	7·69

Ich konnte auch feststellen, dass beide Substanzen, zwei Stunden im Zeisel'schen Apparate mit Jodwasserstoffsäure gekocht, keine Abscheidung von Jodsilber hervorriefen, und die aus der Jodwasserstoffsäure zurückgewonnenen Verbindungen erwiesen sich als unverändert.

Die Identität dieser aus dem Reactionsproducte der Phloroglucinmethylierung direct erhaltenen Verbindungen mit dem früher beschriebenen aus seinem Monomethyläther gewonnenen Tri- respective Tetramethylphloroglucin, erscheint daher genügend erwiesen.