

Neue Beobachtungen über Desmotropie bei Phenolen

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(I. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1888.)

Bisecundäres Pentaäthylphloroglucin.

Eine vor kurzem von W. Will¹ veröffentlichte Arbeit: „Über einige Reactionen der Trimethyläther der drei Trioxybenzole“ veranlasst uns zur vorliegenden, ein naheliegendes Gebiet betreffenden Mittheilung, welche — weit entfernt etwas in sich Abgeschlossenes zu bieten — uns bloss das Recht wahren soll, die weiterhin näher angedeuteten Probleme ungestört zu bearbeiten.

Wir sind seit einiger Zeit mit dem Studium jener Verbindungen beschäftigt, welche durch Einwirkung halogenhaltiger Kohlenstoffverbindungen auf alkalische Lösungen von Phloroglucin gebildet werden.

Speciell über die Einwirkung von Jodäthyl auf Phloroglucinalkalium liegen bereits aus früherer Zeit Versuche von Anderen vor, die indess zu keinem fassbaren Ergebnisse geführt haben. Nur so viel scheint uns aus den Arbeiten Benedikt's² sowie von Will und Albrecht³ hervorzugehen, dass diese Reaction nicht zur Bildung des entsprechenden dreifach äthoxylierten Benzols führt.

Das von den genannten Forschern als Reactionsproduct erhaltene indifferente Öl weicht in der Zusammensetzung⁴ und in

¹ Ber. d. d. chem. Gesellsch. XXI. 602.

² Ann. Ch. u. Ph. CLXXVIII, 92.

³ Ber. d. d. chem. Ges. XVII. 2098.

⁴ Analyse liegt nur von Benedikt vor.

den Eigenschaften zu sehr vom Phloroglucintriäthyläther ab, den Will und Albrecht¹ auf einem anderen Wege dargestellt haben, als dass man an die etwa durch Verunreinigungen verdeckte Identität dieser Substanzen denken könnte.²

Wir fühlten uns zur erneuten Untersuchung dieses Gegenstandes umso mehr angeregt, als es uns schien, dass Baeyer's³ schöne und überraschende Entdeckung des Bindungswechsels im Phloroglucinmoleküle hierbei fruchtbringend zu verwerthen sein dürfte. Diese Erwartung hat uns auch nicht getäuscht.

So wenig weit vorgeschritten unsere Arbeit auch sein mag, dürfen wir doch bereits auf Grund unserer Beobachtungen aussprechen, dass bei der Wechselwirkung von Phloroglucin, Jodäthyl und Kali unter den von uns eingehaltenen Bedingungen mindestens fünf Äthylgruppen direct mit den Kohlenstoffatomen des Phloroglucins in Verbindung treten.

Eine solche Umwandlung des Phloroglucins lässt sich ungezwungen erklären, wenn man annimmt, dass sich intermediär Metallverbindungen dieses Körpers bilden, deren Metallatome nur an Kohlenstoff gebunden sind. Diese Zwischenproducte können daher nur der secundären Form des Phloroglucins angehören.

Ob nun in unserem Falle die fünf Kaliumatome gleichzeitig ins Phloroglucinmolekül eintreten oder, was auf den ersten Blick wahrscheinlicher dünkt, successive, wie dies etwa beim Acetessigester bekannt ist, wenn er durch die entsprechenden Metallverbindungen hindurch in seine dialkylirten Derivate übergeführt wird, dürfte für die Erkenntniss der Constitution unseres Pentaäthylphloroglucins vorläufig gleichgiltig sein.

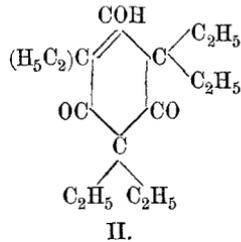
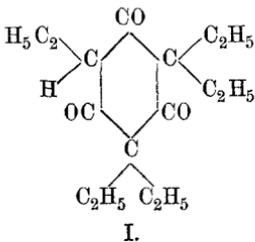
Der Verbindung könnte wohl nur die durch die erste der beiden nachstehenden Formeln dargestellte Constitution zugeschrieben werden, wenn die Möglichkeit einer Umlagerung zu

¹ Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 2098.

² Wir haben im Verlaufe dieser Untersuchung auch das Di- und Triäthylphloroglucin von Will und Albrecht dargestellt und können deren Angaben über diese Verbindungen im Ganzen bestätigen. Wir fügen ausserdem noch hinzu, dass der Triäthyläther unter einem Drucke von 24 mm bei 175° uncorr. fast unzersetzt überging und bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel Zahlen lieferte, welche den durch die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ geforderten genügend nahe kamen.

³ Ber. d. d. ch. Gesellsch. XIX. 159.

pentaäthylirtem biscundärem Phloroglucin — Formel II — ausgeschlossen wäre.



Eine solche Atomverschiebung halten wir aber nicht bloss für möglich, sondern sehen uns durch die Eigenschaften der Verbindung geradezu gezwungen, dieselbe anzunehmen.

Die in ausgesprochenem Masse vorhandene Fähigkeit der Substanz, Metallverbindungen zu bilden, ist allerdings a priori mit der einen wie mit der anderen Atomgruppierung vereinbar.

Es hat sich aber gezeigt, dass das Pentaäthylphloroglucin mit Jodäthyl und Kali behandelt, wesentlich nur ein sechsfach äthylirtes Derivat des Phloroglucins entstehen lässt, welches eine durch Jodwasserstoff abspaltbare Äthylgruppe enthält, demnach als Äthyläther des biscundären Pentaäthylphloroglucins angesprochen werden muss.

Diese theoretischen Erwägungen könnten vielleicht in manchen Punkten modificirt und gewiss nach mehreren Richtungen hin vervollständigt werden. Von einer weiteren Erörterung für jetzt absehend, wollen wir hier nur auf eine der discutirbaren Betrachtungsweisen näher eingehen.

Es ist nicht unbedingt nothwendig anzunehmen, dass bereits die Metallverbindungen des Phloroglucins nicht mehr von der tertiären Form desselben deriviren. Es wäre vielleicht denkbar, dass die Umlagerung erst während des Austausches von Metall gegen Alkyl stattfindet.

In der oben citirten Abhandlung hält Baeyer die Existenz von Metallsubstitutionsproducten einer anderen als der tertiären Form für unwahrscheinlich.

Wir können in diesem Punkte mit Baeyer nicht übereinstimmen, nicht bloss, weil seine — in sehr reservirter Form ausgesprochene — Meinung auf der dem damaligen Stande der

Erfahrungen entsprechenden, Annahme beruht, als entstehe durch Wechselwirkung von Phloroglucin, Kali und Jodäthyl das entsprechende Triäthoxybenzol, sondern noch aus einem anderen Grunde.

Die Entstehung des Baeyer'schen Triketoximhexamethylens setzt die bereits vorausgegangene Umwandlung des tertiären Phloroglucins in Triketohexamethylen voraus, ebenso wie die Bildung des Phloramins eine vorherige partielle Umlagerung des Phloroglucins fordert.

Beide Reactionen haben mit der von uns beobachteten gemein, dass sie, in alkalischen Lösungen vor sich gehend, zu Körpern führen, in denen die für das tertiäre Phloroglucin charakteristische Bindungsweise der Atome ganz oder theilweise verloren gegangen ist.

Dies legt den Gedanken nahe, dass das Phloroglucin in alkalischen Lösungen nur in der secundären Form oder in den „gemischten“ Zwischenzuständen, in sauern oder neutralen, aber als dreifach hydroxylirtes Benzol existire.

Die Anwendung auf die Constitution der Metallverbindungen des Phloroglucins ergibt sich dann von selbst.

Es wäre dadurch auch erklärt, warum Baeyer — wie es scheint — keine Hydrazinverbindung des Phloroglucins darzustellen vermöchte, vorausgesetzt, dass er nicht freies Phenylhydrazin zur Einwirkung zu bringen versucht hat.

Sind unsere soeben dargelegten Anschauungen richtig, dann sollte das Pentaäthylphloroglucin zur Classe der Diketone gehören.

Dieser Consequenz gegenüber dürfen wir nicht verschweigen, dass es uns bisher nicht gelungen ist, ein entsprechendes Oxim darzustellen.¹ Wir haben die Versuche allerdings noch nicht genügend variirt und vielleicht auch mit zu kleinen Mengen der Substanz angestellt.

Das krystallisirte Pentaäthylphloroglucin ist nicht das einzige Product, das sich unter den von uns eingehaltenen Bedingungen aus Phloroglucinkalium und Jodäthyl bildet. In

¹ Das Verhalten des Körpers zu Phenylhydrazin ist uns derzeit noch nicht bekannt.

weit grösserer Menge konnten wir eine indifferente ölige Substanz isoliren, offenbar im Wesentlichen dieselbe, welche bereits Benedikt, sowie Will und Albrecht in Händen hatten.

Wie Letztere sind auch wir geneigt — aus Gründen, die in einer späteren Publication näher erörtert werden sollen — dieses Öl für ein Gemisch mehrerer Verbindungen zu halten, obwohl von uns vorgenommene zahlreiche Analysen von Producten verschiedener Darstellung die Zusammensetzung desselben gleichfalls der Formel eines pentaäthylirten Phloroglucins entsprechend erscheinen liessen.

Da wir in nicht zu ferner Zeit auf diese von uns noch wenig studirte Substanz zurückzukommen gedenken, mag es an dieser Stelle genügen zu bemerken, dass dieses Product vom krystallisirten Pentaäthylphloroglucin ausser durch seine physikalischen Eigenschaften und durch seine Unlöslichkeit in ätzenden Alkalien und Carbonaten sich noch ganz besonders dadurch unterscheidet, dass ein Theil der ins Phloroglucinmolekül eingetretenen Äthylgruppen durch Jodwasserstoffsäure abspaltbar ist. Die bereits ausgeführten Analysen, namentlich die Äthoxylbestimmungen, berechtigen uns, dieses Öl als ein Gemenge von Äthyläthern der gemischten Pseudoformen des Phloroglucins anzusehen.

Äthylirung des Phloroglucins mittelst Jodäthyl und Kali.

Dem Verhältniss von 1 Mol. Phloroglucin zu 3 Mol. Kaliumhydroxyd und 3 Mol. Jodäthyl entsprechend, wurden 20 g Phloroglucin in eine lauwarne Auflösung von 40 g Kali in 400 cm³ 95procentigen Alkohols eingetragen und nach einigen Umschwenken 125 g Jodäthyl hinzugefügt. Es trat unter freiwilliger Erwärmung und Verfärbung des vorher violettgrauen Kolbeninhaltes in Braungelb und schliesslich in Gelb eine mitunter lebhaftere Reaction ein, die wir vorerst ohne Wärmezufuhr am Rückflusskühler verlaufen liessen. Weiterhin wurde die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und war der Kolbeninhalt nach circa zwei Stunden vollkommen neutral. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden zur Trennung eines gebildeten indifferenten Körpers von in Kali löslichen Pro-

ducten so lange mit wässriger Kalilauge geschüttelt, als sich diese noch merklich gelb färbte. Es bedurfte oft wiederholter Waschungen, bis die wässrige Lauge farblos wurde.

Unter dieser Behandlung wurde die ätherische Lösung immer heller und besass zuletzt eine schwach weingelbe Farbe. Sie enthielt das bereits erwähnte von Benedikt und den anderen Forschern beobachtete indifferente Öl, welches beim Abdestilliren des Äthers zurückbleibt. Die alkalischen Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Natriumsulfit angesäuert und mit Äther vollständig ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge lieferten nach dem Abdestilliren des Äthers braungefärbtes in Kali lösliches Product, welches in der vorbeschriebenen Weise mit derselben Menge Jodäthyl, Kali und Alkohol behandelt, wieder indifferentes Öl und in Kali lösliche Substanz liefert.

Vom indifferenten Öl soll vorläufig nicht die Rede sein und wir wenden uns zur Beschreibung des in Kali löslichen Antheiles.

Die alkalischen wässrigen Lösungen wurden angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Äthers einen Rückstand, der sehr bald zum grössten Theile krystallinisch erstarrt. Derselbe wurde in circa 60—70procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und lieferte nach dem Erkalten einen weder von Benedikt noch von Will und Albrecht beobachteten krystallisirten Körper, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol nur mehr schwach gelb gefärbt war. In diesem Zustande betrug seine Menge 5·8 g, bei einer anderen Darstellung 4·7 g, aus 20 g käuflichen Phloroglucins.

Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Körper fast weiss und konnte zur Analyse verwendet werden. In reinem Zustande krystallisirt derselbe aus verdünntem Alkohol in Form von Plättchen. Ist der Alkohol zu verdünnt, so scheidet sich die Substanz schon in der Wärme in Ölform ab, erstarrt aber dann zu schönen blättrigen Krystallen. Die Substanz schmilzt in der Capillare bei 91—94° uncorr., doch ist der Schmelzpunkt nicht sehr scharf, obwohl er andererseits bei Producten verschiedener Darstellung an Constanz nichts zu wünschen übrig lässt.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

I a.	0·2119 g	Substanz	gaben	0·5574 g	Kohlensäure	und	0·1873	Wasser
I b.	0·2189	"	"	0·5796	"	"	0·1959	"
II.	0·2216	"	"	0·5850	"	"	0·1973	"
III.	0·2351	"	"	0·6224	"	"	0·2083	"
IV.	0·2635	"	"	0·6947	"	"	0·2326	"

In 100 Theilen:

	I a	I b	II	III	IV	$\underbrace{\text{C}_6\text{HO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_5}$
C	71·74	72·16	71·99	72·20	71·90	72·18
H	9·82	9·94	9·89	9·84	9·81	9·77

Diese an Substanz verschiedener Darstellung¹ ausgeführten Analysen lassen bezüglich der Einheitlichkeit dieser Verbindung keinen Zweifel aufkommen.

Die Substanz wird bei 100° nicht ganz gewichtsconstant. Dass dies nur in der Flüchtigkeit derselben seinen Grund hat, erhellt aus der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zweier Darstellungen.

- I. 0·2177 g bei 100° getrocknet, gaben 0·5762 g Kohlensäure und 0·1916 g Wasser.
 II. 0·3225 g bei 100° getrocknet, gaben 0·8495 g Kohlensäure und 0·2842 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{\text{C}_6\text{HO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_5}$
C	72·18	71·84	72·18
H	9·77	9·79	9·77.

¹ Die Analysen sub I und II wurden mit einer Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen aus käuflichem Phloroglucin vorgenommen. Der zu den Analysen III und IV verwendete Körper wurde bei zwei Darstellungen aus einem Phloroglucin gewonnen, welches wir aus Maclurin gemacht haben, und welches bei der Analyse folgende Daten lieferte:

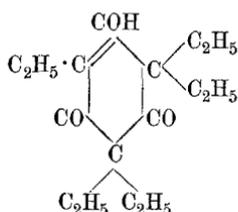
	$\underbrace{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3}$
C	57·17
H	4·82
	57·14
	4·76.

Die Krystallwasserbestimmung stimmte ebenso gut. (Gefunden 22·17% berechnet 22·23%.)

Nach dem Zeisel'schen Verfahren mit Jodwasserstoffsäure zwei Stunden gekocht, gab die Substanz keine Abscheidung von Jodsilber. Die aus der Jodwasserstoffsäure wiedergewonnene Verbindung erwies sich in ihrem Verhalten und Schmelzpunkt als unverändert. Der Schluss, dass sie keine Äthoxygruppen enthalte, und dass die eingetretenen Äthylgruppen direct an Kohlenstoff gebunden sind, erscheint daher experimentell vollständig begründet.

Was die sonstigen Eigenschaften betrifft, so müssen wir noch bemerken, dass diese Verbindung ebenso wenig wie das indifferente Öl die Spahnreaction des Phloroglucins zeigt. Es ist dies ein unterscheidendes Merkmal dieser Substanzen, den eigentlichen Äthern von Will und Albrecht gegenüber, welche diese charakteristische Reaction liefern.

Bis auf Weiteres und ohne den Resultaten unserer weiteren Versuche vorzugreifen, müssen wir dieser Substanz die, durch folgendes Schema



verbildlichte Constitution zuerkennen.

Die Existenz eines Hydroxyls in Pentaäthylphloroglucin wird durch das Verhalten desselben gegen Jodäthyl und Kali bewiesen. Versucht man nämlich das Pentaäthylphloroglucin durch weitere Behandlung mit diesen Agentien vollständig zu äthyliren, so erhält man eine ölige in Kali vollständig unlösliche Substanz, die ganz den Habitus des bereits oft erwähnten indifferenten Öles zeigt. Allerdings ist zu bemerken, dass diese Äthylirung sehr schwer vor sich geht, und dass man selbst bei einem fünf- bis sechsfachen Überschuss noch immer eine in Kali lösliche Substanz erhält, welche durch die Analyse (gefunden C. .72.10, H. .9.77, berechnet C. .72.18 H. .9.77) und durch den Schmelzpunkt als unzersetztes Pentaäthylphloroglucin charakterisirt wurde. Die Schwierigkeit der vollkommenen

Äthylirung des Pentaäthylphloroglucin erklärt auch, warum wir bei einem grossen Überschusse von Kali und Jodäthyl den in Kali löslichen krystallisirten Körper überhaupt erhalten haben.

Die Versuche haben ergeben, dass dieses Öl die Zusammensetzung eines Hexaäthylphloroglucins besitzt, und dass die sechste neu eingetretene Äthylgruppe leicht und quantitativ nach dem Zeisel'schen Verfahren als Jodäthyl abgespalten wird und daher im Phloroglucinmolekül als Äthoxyl enthalten sein muss.

- I. 0·2352 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6319 *g* Kohlensäure und 0·2163 *g* Wasser.
 II. 0·2449 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6585 *g* Kohlensäure und 0·2234 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$\text{C}_6\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_6$
C	73·27	73·42	73·47
H	10·22	10·13	10·20.

Die Äthoxylbestimmung ergab folgendes Resultat:

- 0·2358 *g* im Vacuum bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1819 *g* Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ für $1\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	14·77	15·30.

Bei der Äthoxylbestimmung an dem Producte einer zweiten Darstellung erhielten wir nur 13·93% Äthoxyl. Bei der Genauigkeit der Äthoxylbestimmung nach der Methode Zeisel muss es dahingestellt bleiben, ob diese Differenz nicht vielleicht ihren Grund in dem Umstande habe, dass sich bei der vollkommenen Äthylirung des Pentaäthylphloroglucins in sehr geringer Menge auch ein Äthylderivat bilde, welches alle sechs Äthylgruppen an Kohlenstoff gebunden enthält. Durch Versuche im Grossen wird sich diese Frage leicht entscheiden lassen.

Wir sehen also hier den Typus eines Phloroglucins vor uns, in welchem die eingetretenen Äthylgruppen theilweise an Kohlenstoff gebunden sind, theilweise als Äthoxylgruppen existiren. Wie bereits erwähnt, haben wir allen Grund, in dem direct aus Phloroglucin erhaltenen indifferenten Öl ein Gemisch von Verbindungen desselben Typus anzunehmen.

Dass wir versuchen wollen, auch andere Radicale ins Phloroglucin einzuführen, ist selbstverständlich.

Ebenso wird es nothwendig sein, die Metallverbindungen des Phloroglucins zu studiren, zumal in dieser Richtung seltsamerweise fast gar kein experimentelles Material vorliegt.

Endlich halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass auch bei der Ätherificirung anderer mehrwerthiger Phenole (namentlich in der Metastellung hydroxylierter) neben den eigentlichen Äthern ebenfalls Verbindungen entstehen, welche die neueingetretenen organischen Radicale direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Zu dieser Vermuthung könnte man veranlasst werden durch die in der Regel sehr schlechte Ausbeute an eigentlichen Äthern, obwohl anderseits die Hydroxylaminversuche Baeyer's dagegen zu sprechen scheinen. Versuche mit Resorcin sind bereits im Gange.
