

## Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(II. Mittheilung.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juli 1888.)

In unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand<sup>1</sup> haben wir gezeigt, dass bei Einhaltung der dort angegebenen Versuchsbedingungen<sup>2</sup> aus Phloroglucin neben einem in Kali löslichen Producte — wesentlich biscundärem Pentaäthylphloroglucin — eine in Kali unlösliche ölige Substanz von anscheinend nicht einheitlicher Natur entsteht.

Vorliegende Abhandlung, welche sich mit den Ergebnissen der Untersuchung dieses in Kali unlöslichen Antheils der Reactionsproducte beschäftigt, wird zeigen dass sich unsere bereits damals ausgesprochene Vermuthung, dass hier ein Gemenge von Äthyläthern der „gemischten Pseudofornen“ des Phloroglucins vorliege, vollauf bestätigt hat.

Zu den hier beschriebenen Versuchen haben wir ausschliesslich Phloroglucin verwendet, welches sich mittelst Elementaranalyse und Krystallwasserbestimmung als vollkommen reines Product hat erkennen lassen. Die Gewinnung grösserer Mengen dieses kostbaren Materiales konnten wir, einem freundlichen Rath W. Will's folgend, mit geringer Mühe bewerkstelligen, indem wir das diresoreinhältige Handelsproduct mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat ( $4\frac{1}{2}$  Theile auf 1 Theil Phloroglucin) in

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie IX. S. 217.

<sup>2</sup> Bei dieser Gelegenheit wollen wir erwähnen, dass es bei Angabe des Gewichtsverhältnisses zwischen Phloroglucin, Kali und Jodäthyl (S. 221 statt 3 Mol., 6 Mol. Kali und 6 Mol. Jodäthyl heissen soll.

offenen Gefässen aufkochten, mit Schwefelsäure übersäuerten, zur Zerlegung der gebildeten Phloroglucincarbonsäure weiter kochten und der nach mehrtägigem Stehen von der beständigen Diresorcincarbonsäure durch Filtration getrennten Lösung das Phloroglucin mittels Äther in bekannter Weise entzogen. Das Wesentliche dieser Methode ist übrigens von Will<sup>1</sup> bereits publicirt worden, wenn auch damit damals nicht die Reinigung des Phloroglucins beabsichtigt war.

Wir erhielten so einmal aus 95 g käuflichen Präparates 71 g, das andere Mal aus 150 g 104 g reines, bereits umkrystallisiertes Phloroglucin.

Das Product der ersten Darstellung zeigte einen Krystallwassergehalt von 21·98%, das der zweiten 21·99 und 22·21% H<sub>2</sub>O. Für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>+2H<sub>2</sub>O berechnet sich: 22·17%; für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O 14·1% H<sub>2</sub>O.

Ein Gehalt an Diresorcin hätte eine merkliche Verminderung des Krystallwassergehaltes zur Folge haben müssen.

Die Elementaranalyse des so gereinigten bei 100° getrockneten Phloroglucins ergab: 57·11% C und 4·84% H, während C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> 57·14% C und 4·76% H verlangt. Auch diese Zahlen beweisen die Abwesenheit merklicher Mengen von Diresorcin, welches im wasserfreien Zustande 66·05% C und 4·56% H enthält.

Bezüglich der Darstellung des durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Phloroglucin entstehenden indifferenten Oles, mag es genügen, auf das in unserer ersten Mittheilung Gesagte zurückzuverweisen. Bei wiederholten Darstellungen erhielten wir davon im Mittel 100% des angewandten Phloroglucins. Der von uns beobachtete recht constante Siedepunkt — 190 bis 193° C bei einem Drucke von 24 mm — so wie die wenig wechselnden Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen bei Producten verschiedener Darstellung im rohen und destillirten Zustande (71·43 bis 71·88 Procent C und 9·33 bis 9·71 Procent H) liessen anfangs glauben, dass wir es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hätten. Indess belehrten uns Äthoxylbestimmungen, welche, an Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt, zwischen 21·3 Procent und 31·3 Procent (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ergaben, dass doch ein von Fall zu Fall in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge von Äthyläthern vorliege.

---

<sup>1</sup> Will, Ber. d. d. ch. G. XVIII. 1323.

Wenn wir auch vorläufig auf die Trennung der in diesem Öle enthaltenen Verbindungen verzichtet haben, hat uns doch das Studium der durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure daraus erhaltenen krystallisirten Producte in den Stand gesetzt, eine Vorstellung über einige der Componenten dieses Gemenges zu gewinnen.

Je ein Gewichtstheil des indifferenten Öles wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127 unter zeitweiligem Wegkochen des Jodäthyls am Rückflusskühler so lange erhitzt, als noch die Bildung neuer Mengen von Äthyljodid zu bemerken war. Nach dem Erkalten zeigte sich das auf der wässerigen Säure schwimmende tief braun gefärbte Öl von Krystallen durchsetzt. Es wurde von der Jodwasserstoffsäure getrennt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde so oft mit wässriger Kalilauge geschüttelt als diese sich noch merklich färbte. Im Äther verblieb eine in Alkalien unlösliche Substanz, auf deren Besprechung wir noch später zurückkommen werden.

Die kalische Lösung wurde mit etwas Natriumsulfit und überschüssiger Salzsäure versetzt und abermals mit Äther geschüttelt.

Der nach Abdestilliren des letzteren verbliebene dickliche Rückstand wurde warm in eine Schale ausgegossen, noch etwas Äther hinzugefügt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei gebildet, welcher an der Pumpe von der dunklen Mutterlauge getrennt und mit 60- bis 70procentigem Alkohol gewaschen wurde. Durch diese Behandlung wurde ein fast weisses Product erhalten, dessen Menge mit sammt den geringen nach dem Einengen des mit dem Waschalkohol vereinigten Filtrates im Mittel 30% des Öles betrug.

In der Mutterlauge der krystallisirten Producte ist noch eine beträchtliche Menge von nicht oder nicht leicht krystallisirenden Körpern enthalten.

Diese krystallinische Substanz wurde durch systematisches Umkrystallisiren aus 60- bis 70procentigem Alkohol in zwei verschiedene Antheile zerlegt, von denen der schwerere lösliche schliesslich, aus Methylalkohol umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt bei 209 bis 212 zeigte. Er besass die Zusammen

setzung eines Tetraäthylphloroglucins. Der leichter lösliche Antheil schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 91 bis 95° C. und erwies sich als identisch mit dem bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Pentaäthylphloroglucin.

### Tetraäthylphloroglucin.

Dass diese Verbindung kein durch Jodwasserstoff abspaltbares Äthyl enthält, folgt ohne weiteres aus der Art seiner Darstellung.

Die nachfolgenden Analysen von Producten verschiedener Darstellung zeigen, dass ihr unzweifelhaft die Formel  $C_{14}H_{22}O_3$  zukommt.

- I. 10·1933 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·4991 g  $CO_2$  und 0·1648 g  $HO_2$ .  
 II. 0·2579 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6669 g  $CO_2$  und 0·2147 g  $H_2O$ .  
 III. 0·2458 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6351 g  $CO_2$  und 0·2032 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{14}H_{22}O_3$
C 70·41	70·52	70·47	70·58
H 9·47	9·25	9·18	9·24

Das Tetraäthylphloroglucin bildet farblose prismatische Krystalle, deren krystallographische Bestimmung Herr Dr. Köchlin vorzunehmen die Güte hatte.

Er theilt uns darüber Folgendes mit:

Die Krystalle sind monosymmetrisch.

Axenverhältniss:  $a:b:c=1,258:1:1492$ . Axenwinkel  $\beta=62^\circ 22'$

Auftretende Formen sind:

Das Orthopinakoid	$a = (100)$
Die Basis	$c = (001)$
Das Orthodoma	$d = (\bar{1}01)$
" "	$e = (\bar{1}02)$
Die Pyramide	$p = (\bar{1}11)$

---

<sup>1</sup> Sämmtliche von uns in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

## Winkelwerte:

Zeichen	Symbol	gemessen	gerechnet $\epsilon$
$c : \bar{a}$	001 : $\bar{1}00$	117° 38'	—
$c : p$	001 : $\bar{1}11$	76 9	—
$\bar{a} : p$	$\bar{1}00 : \bar{1}11$	67 24	—
$c : e$	001 : $\bar{1}02$	35 57	35° 55' 50''

Die Krystalle sind zumeist nach der  $b$ -Achse säulenförmig, seltener ebenmässig ausgebildet. Die Flächen sind theilweise eben, theilweise stark gekrümmt; fast immer aber glatt und glänzend.

Die Verbindung ist in kaltem verdünnten Alkohol sowie in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslich, leichter in heissem verdünntem Alkohol. Selbst absoluter Äthyl- und Methylalkohol sowie Essigsäure nehmen in der Kälte nicht allzu reichliche Mengen davon auf. Wasser löst sie gar nicht. Von ätzenden Alkalien und Alkalicarbonaten wird sie, offenbar unter Bildung der entsprechenden Metallverbindungen, leicht gelöst.

Acidimetrische Bestimmungen ergaben, dass ein Wasserstoffatom des Tetraäthylphloroglucins durch Metall ersetzbar ist.

- I. 0.6908  $g$  bei 100° getrockneter Substanz sättigten 8.7  $cm^3$  einer Natronlauge, welche im Cubikcentimeter C.01355  $g$  NaOH enthielt;
- II. 0.9169  $g$  bei 100° getrockneter Substanz sättigten 11.6  $cm^3$  derselben Lauge.

100 Theile der Substanz sättigten demnach von Ätznatron

I.	II.	Berechnet für die Bildung von $C_{14}H_{21}NaO$
17.06	17.12	16.80

Die Endreaction war bei Anwendung von Phenolphthalein sehr scharf zu beobachten.

Diese Beobachtung steht mit der Annahme von einem Hydroxyl im Tetraäthylphloroglucin im Einklange, welche durch die Überführung der Verbindung in einen Monoäthyläther und in ein Monocetat vollends gerechtfertigt wird.

### Tetraäthylphloroglucinmonoäthyläther.

Tetraäthylphloroglucin wurde, um eine möglichst weit gehende Äthylirung zu bewirken, dreimal nach einander in alkoholischer Lösung mit je der anderhalbfachen Menge Kali und der vierfachen Menge Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht und im übrigen so verfahren, wie bei der Darstellung des „indifferenten Öles“ aus Phloroglucin beschrieben wurde.

Das Reactionsproduct, eine wenig gefärbte, dickliche, in Wasser und in Kali unlösliche Flüssigkeit, besass, wie wohl für je ein Molekül Tetraäthylphloroglucin nicht weniger als 18 Moleküle Jodäthyl und Kali in Anwendung gebracht worden waren, doch die Zusammensetzung eines bloß fünffach äthylirten Phloroglucins.

- I. 0·2631 g im Vac. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6946 g Kohlensäure und 0·2292 g Wasser.  
 II. 0·3564 g im Vac. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·9391 g Kohlensäure und 0·3100 g Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{26}O_3$
C	72·00	71·87	72·18
H	9·67	9·66	9·77

Die Äthoxylbestimmung zeigte, dass nur das neu eingetretene Äthyl in der Verbindung als Äthoxyl enthalten ist.

- I. 0·2832 g bei 100° im Vac. getrockneter Substanz lieferten 0·2546 g Jodsilber;  
 II. 0·2736 g bei 100° im Vac. getrockneter Substanz lieferten 0·2465 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(OC_2H_5)$
$(C_2H_5O)$	17·21	17·40	16·97

Die nach vollendeter Äthoxylbestimmung aus der Jodwasserstoffsäure wieder gewonnene Substanz erwies sich nach dem Schmelzpunkte als zurückgebildetes Tetraäthylphloroglucin.

### Tetraäthylphloroglucinmonacetat.

Je ein Theil Tetraäthylphloroglucin wurde mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht, das gebildete Acetylproduct in bekannter Weise isolirt. In einem Falle wurde das Product durch Lösen in warmem Alkohol und Zusatz von wenig warmem Wasser bis zur Trübung und Erkaltenlassen zur Krystallisation gebracht. Diese erste Ausscheidung zeigte den Schmelzpunkt 60 bis 62° C.

Die von ihr getrennte Mutterlange lieferte nach Zusatz einer neuen Menge Wasser noch eine kleine Abscheidung von unscharfem höherliegendem Schmelzpunkte. Bei der von uns beobachteten, sehr leicht vor sich gehenden Verseifung des Acetylproductes ist es fast gewiss, dass diese zweite Fraction zurückgebildetes Tetraäthylphloroglucin enthalten hat.

Dieselben Beobachtungen konnten wir in einem anderen Falle machen, wo wir das rohe Acetylproduct in kaltem Eisessig gelöst und durch Zusatz von kaltem Wasser in zwei Fractionen gefüllt hatten, von denen die erste bei 60 bis 62°, die zweite abermals sehr unscharf bei höherer Temperatur schmolz.

Die Analyse von Substanz verschiedener Darstellung ergab:

- I. 0·2962 g vacuumtrockener Substanz lieferten 0·742 g CO<sub>2</sub> und 0·2320 g H<sub>2</sub>O;  
 II. 0·2132 g vacuumtrockener Substanz lieferten 0·5339 g CO<sub>2</sub> und 0·1664 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )
C	68·35	68·26	68·57
H	8·71	8·68	8·57

Zur Bestimmung der gebundenen Essigsäure wurde eine gewogene Menge vacuumtrockener Substanz in sehr wenig Alkohol, der sie ausnehmend leicht löst, aufgenommen, überschüssige titrirte Natronlauge aus der Burette zufließen gelassen und mit Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitrirt. Die Natronlauge bewirkte unter diesen Umständen schon in der

Kälte und momentan vollständige Verseifung. Dies wurde daraus geschlossen, dass durch diese wässrige Lauge auch nicht einmal eine Trübung von etwa sich ausscheidenden in Wasser ganz unlöslichem Acetylproducte bewirkt wurde.

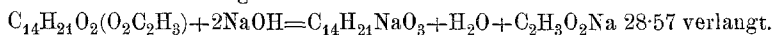
Die quantitative Verseifung ergab:

- I. 0·6726 vacuumtrockener Substanz sättigten 13·9  $cm^3$  einer Natronlauge, welche im Cubikcentimeter 0·01355  $g$  NaOH enthielt;
- II. 0·6258  $g$  vacuumtrockener Substanz neutralisirten 12·8  $cm^3$  derselben Lauge.

100 Theile des verseiften Acetylproductes neutralisirten demnach an NaOH:

I.	II.
28·01	27·71

während die Gleichung



Wir haben uns überzeugt, dass bei der Verseifung aus dem Acetylproducte Tetraäthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 209 bis 211° C. zurückgebildet wird.

Das Acetyltetraethylphloroglucin bildet dicke rhombisch begrenzte Tafeln. Es ist in Alkohol und in Eisessig ausnehmend leicht löslich.

Tetraäthylphloroglucin löst sich nicht blos in ätzenden Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten leicht auf. Dies hat uns ermöglicht, nach dem Verfahren von Bayer<sup>1</sup>, das Verhalten der Verbindung gegen Kaliumpermanganat zu prüfen. Fügt man zu einer kalten Auflösung von Tetraäthylphloroglucin in Natriumcarbonat einige Tropfen Chamäleonlösung hinzu, so ist — allerdings erst im Verlaufe einer  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde — vollständige Reduction des Permanganats zu bemerken.

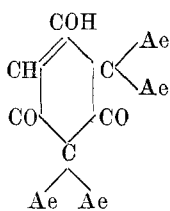
### Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin.

Das Verhalten der Substanz gegen  $KMnO_4$  steht mit der Annahme, dass man es hier mit einer ungesättigten Verbindung zu thun hat, nicht im Widerspruche. Trotzdem haben wir nicht erwartet, dass das Tetraäthylphloroglucin sich mit Brom glatt zu einem Additionsproducte vereinigen werde, da die Eigenschaften

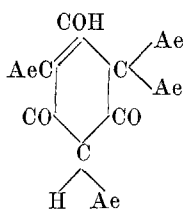
<sup>1</sup> Ann. d. Chemie 245. 147.



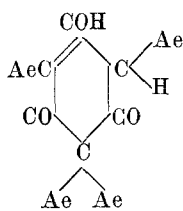
desselben es sehr wahrscheinlich machen, dass es zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalte, von denen eines mit Hydroxyl verbunden sein muss. Das Halogenadditionsproduct einer solchen Verbindung kann aber nach allen Erfahrungen, die über die Labilität der Gruppe  $-C(OH)Br$  vorliegen, nicht bestehen bleiben. Es war also zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin dieses, wenn dafür die Formel Ia, Ib oder Ic angenommen wird durch IIa, IIb oder IIc hindurch in IIIa, IIIb oder IIIc übergehen werde.



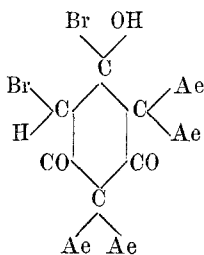
I a



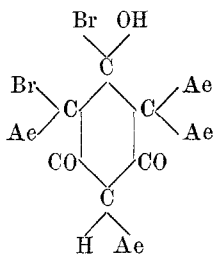
I b



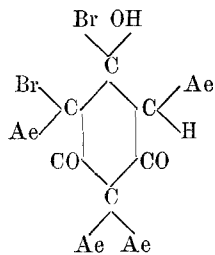
I c



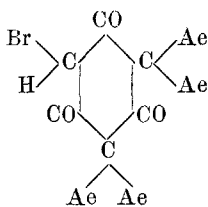
II a



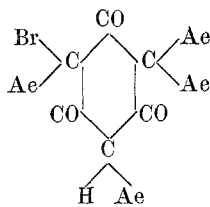
II b



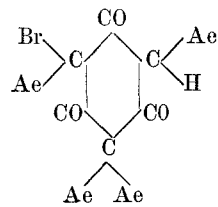
II c



III a



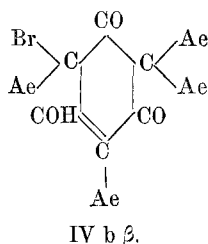
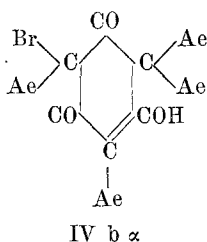
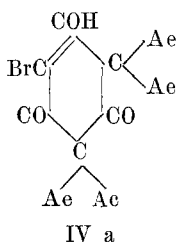
III b



III c

Wie man sieht, schliessen sämtliche mit III bezeichneten Formeln nicht aus, dass durch Bindungswechsel hydroxylhaltige Verbindungen von phenolähnlichem Charakter entstehen. Nimmt man eine solche Umlagerung an, dann hat man, von IIIa ausgehend, nur den durch IV a dargestellten Körper, von III b aus

hingegen die Isomeren IV b  $\alpha$  und IV b  $\beta$  zu erwarten, mit welcher letzteren die aus IIIc möglicherweise entstehenden Verbindungen identisch sein müssten.



Unsere bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Einwirkung von Brom auf Tetraäthylphloroglucin stehen mit diesen theoretischen Erwägungen in vollstem Einklange, wenn auch die einschlägigen Versuche noch nicht ganz abgeschlossen sind.

Wir haben festgestellt, dass für je ein Molekül Tetraäthylphloroglucin zwei Atome Brom in Reaction treten. Die Einwirkung findet mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte statt. Jeder Tropfen Brom, welcher in die mit Wasser gekühlte alkoholische Lösung der Verbindung einfällt, wird unter vollständiger Entfärbung aufgenommen, bis nach Zusatz einer gewissen Menge die Farbe plötzlich in Gelb umschlägt. Diese hält sich dann im Dunkeln über eine halbe Stunde.

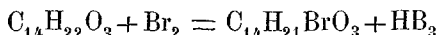
Bei Zusatz von Wasser fällt unter vollständiger Entfärbung ein weisser krystallinischer Körper heraus. Die Menge desselben kam der für Monobromtetraäthylphloroglucin berechneten sehr nahe.

In einem aliquoten Theile des Filtrates wurde die gebildete Bromwasserstoffsäure acidimetrisch bestimmt, in einem anderen Theile diese Bestimmung durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard controlirt.

Eine Lösung von 1.59 g Tetraäthylphloroglucin verbrauchte, um eben sichtbar und dauernd gelb zu werden, 1.11 g Brom statt der berechneten 1.07 g. Die lichtgelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich sofort auf Zusatz von Wasser, indem gleichzeitige reichliche Fällung eines rein weissen, bromhaltigen Körpers eintrat, der in lufttrockenem Zustande 2.27 g wog statt der für Monobromtetraäthylphloroglucin berechneten 2.12 g.

Im Filtrate dieser Fällung waren 0.605 g H Br enthalten, entsprechend 54% des zugesetzten Broms.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Reaction im Sinne der Gleichung



vor sich gegangen ist.

Das erhaltene Bromproduct ist in kalter Kalilauge vollkommen und leicht löslich. Es ist indess nicht einheitlich, sondern lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform in Fractionen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegen. Die grösste von uns beobachtete Schmelzpunktdifferenz betrug 40° C.

Eine vollständige Trennung der hier möglicherweise vorliegenden Isomeren setzt indess den Besitz grösserer Mengen des Bromproductes voraus, als uns bis jetzt zur Verfügung standen. Dies ist auch der Grund, warum wir ein genaueres Studium dieser Verbindungen nicht gleich jetzt durchgeführt haben. Wir gedenken jedoch noch darauf zurückzukommen.

Nur auf einen Punkt wollen wir noch aufmerksam machen.

Körper, welche eine Constitution besitzen, wie sie durch die vorhin mit IV bezeichneten Formeln ausgedrückt wird, müssen mit Brom ebenso leicht in Reaction treten können, wie Tetraäthylphloroglucin selbst. Und dies ist, wie wir uns überzeugt haben, auch wirklich der Fall.

Das mit Wasser ausgefüllte Gemisch der Bromverbindungen in Alkohol gelöst, nimmt schon in der Kälte unter sofortiger Entfärbung Brom auf. Daraus ist der Schluss zu ziehen, dass das leicht zersetzliche erstgebildete Brom-Additionsproduct des Tetraäthylproductes in der ursprünglichen alkoholischen Reactionsflüssigkeit noch besteht und in Bromwasserstoff und Bromtetraäthylphloroglucin erst dann zerfällt, wenn Wasser hinzukommt. Denn anderenfalls hätte die Menge des verbrauchten Broms weit grösser sein müssen als sie in Wirklichkeit beobachtet wurde.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass neben dem soeben beschriebenen Tetraäthylphloroglucin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf „das indifferente Öl“ auch eine Substanz gebildet wird, die den Schmelzpunkt des

**bisecundären Pentaäthylphloroglucins**

besitzt.

Die nachfolgende Analyse zeigt, dass diese Verbindung in der That vorliegt.

0.2405 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0.6355 *g* Kohlensäure und 0.2080 *g* Wasser.

In 100 Theilen	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$
C	72.07	72.18
H	9.64	9.77

Die in der ersten Abhandlung hervorgehobene Fähigkeit des Pentaäthylphloroglucins, Metallverbindungen zu bilden, wurde durch acidimetische Bestimmungen genauer geprüft.

- I. 0.4855 *g* bei 100° getrockneter Substanz sättigten 5.5 *cm*<sup>3</sup> einer Natronlauge vom Titre 0.01355 *g* NaOH, entsprechend 0.0745 *g* NaOH, während die Bildung von  $C_{16}H_{25}NaOg$  0.0729 *g* NaOH erfordert.
- II. 0.5273 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirter 6.1 *cm*<sup>3</sup> derselben Lauge entsprechend 0.08265 *g* NaOH, während theoretisch 0.0793 *g* verlangt wird.

Als Indicator wurde auch hier Phenolphthalein benützt. Die Endreaction war ziemlich scharf.

Wir haben versucht, das Pentaäthylphloroglucin zu acetyliren und haben hierbei auch wirklich ein von der Muttersubstanz verschiedenes Product erhalten, welches durch Verseifung wieder in dieselbe zurückverwandelt zu werden schien. Die grosse Zersetzlichkeit und das geringe Krystallisationsvermögen dieser Verbindung haben uns bis jetzt verhindert, diese Reaction weiter zu verfolgen.

Sehr eigenthümlich verhält sich das Pentaäthylphloroglucin bei längerem Aufbewahren.

Nach mehr oder weniger langer Zeit nimmt es klebrige Beschaffenheit und röthliche gelbe Farbe an. Während die letztere an Intensität zunimmt, zerfließt die Substanz im Laufe mehrerer Wochen zu einem dicken, gelben, in dünner Schicht röthlich gefärbtem Öle, von eigenthümlich aromatischem Geruche. Bei weiterem Stehen entfärbt sich dieses Öl vollkommen und nimmt einen intensiv saueren Geruch an. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Flüssigkeit zu.

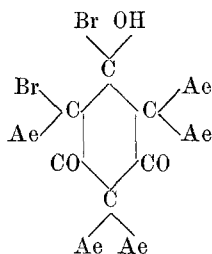
Wir glaubten diese interessante Reihe von Veränderungen anfangs auf Lichtwirkung zurückführen zu müssen. Wir haben uns indess überzeugt, dass dieselbe wenn auch weit langsamer auch an einem Präparate vor sich ging, welches vollständig im Dunkeln gehalten wurde. Ein anderer Versuch hat gezeigt, dass diese Erscheinungen von einer Sauerstoffaufnahme begleitet sind, die durch Lichteinwirkung beschleunigt wird. Wir werden dieser Reaction unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

Nach dem Bayer'schen Verfahren mit übermangansauerem Kalium behandelt, bewirkt Pentaäthylphloroglucin in der Kälte sofortige Reduction des Oxydationsmittels.

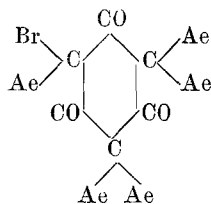
### Das Verhalten des Pentaäthylphloroglucins gegen Brom

stimmt, so weit wir es bis jetzt verfolgt haben, vollkommen überein mit den Consequenzen, welche aus der in unserer ersten Abhandlung aufgestellten Formel fließen.

Auch hier ist ein unbeständiges Additionsproduct



zu erwarten, welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Monobrompentaäthylphloroglucin



übergehen muss.

Mit dem Austritt des letzten Wasserstoffatoms aus dem Moleküle des Pentaäthylphloroglucins hört aber die Möglichkeit der Bildung eines Körpers von Phenolcharakter auf. Das gebromte Pentaäthylphloroglucin muss in Kalilauge unlöslich

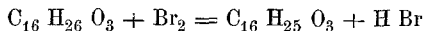
sein, im Gegensatz zu dem analogen Derivate des Pentaäthylphloroglucins. Es darf auch als gesättigte Verbindung der additionellen Vereinigung mit Brom nicht fähig sein.

Und Beides ist auch wirklich der Fall.

Das Studium dieser Reaction haben wir noch nicht zu Ende geführt. Wir sind vorläufig bloß in der Lage folgende Daten zu geben.

1.902 g Pentaäthylphloroglucin in mit Wasser gekühlter alkoholischer Lösung nahmen 1.071 g Brom unter sofortiger Entfärbung auf, bis sich die Flüssigkeit dauernd lichtgelb färbte. Auf Zusatz von Wasser fiel das gebildete Bromproduct als kaum gefärbtes schweres Öl heraus, welches sich in kalter Kalilauge nicht löste. Nach dem Absetzen des Öles wurde ein aliquoter Theil der noch trüben wässerigen Flüssigkeit zur acidimetrischen Bestimmung der entstandenen Bromwasserstoffsäure verwendet. So wurde ermittelt, dass 51.7% des angesetzten Broms in Bromwasserstoff umgewandelt worden waren.

Die Reaction war demnach nach der Gleichung



vor sich gegangen, welche für die angewendete Menge Pentaäthylphloroglucin 1.144 g Brom erfordert.

Die Untersuchung jener in Kalilauge löslichen Körper, welche durch Erhitzen des indifferenten Reactionsproductes von Phloroglucin, Jodäthyl und Kali mit Jodwasserstoff entstehen, hat vorläufig nicht weiter geführt werden können, weil wir ausser dem beschriebenen Tetra- und Pentaäthylphloroglucin keine andere gut krystallisirende Verbindung zu isoliren vermochten. In den ansehnlichen Mengen dunkler harziger Substanz, die sich in der Mutterlauge der krystallisirten Producte ansammeln, dürften höchst wahrscheinlich noch die kohlenstoffärmeren Homologen der bis jetzt abgehandelten Äthylphloroglucine enthalten sein. Dies darf unter Anderem auch aus der Bildung von biscundärem Trimethylphloroglucin geschlossen werden, welche von O. Margulies gelegentlich einer im Einverständnisse mit uns unternommenen Untersuchung der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin festgestellt worden ist.

### Secundäres Hexaäthylphloroglucin.

Es ist bereits erwähnt worden, dass nach dem Kochen „des indifferenten Phloroglucinöles“ mit Jodwasserstoff sich bloß ein

Theil — allerdings der beiweitem grösste — in Kalilauge löst, während ein anderer auch noch wiederholtem Schütteln mit Lauge im Äther verbleibt.

Diese nach Abdestilliren des Äthers ölig zurückbleibende Substanz erhitzen wir nochmals mit Jodwasserstoff, um einen etwa noch vorhandenen kleinen Rest von Äthoxylverbindungen zu zersetzen. Durch die schon gelegentlich der Verarbeitung des „indifferenten Öles“ geschilderte Reihe von Operationen wurden die durch die zweite Behandlung mit HJ entstandenen saueren Producte von noch vorhandenen indifferenten geschieden. So gewannen wir ein bräunlich gefärbtes, in Kali unlösliches Öl, welches schon im rohen Zustande eine der Formel eines Hexaäthylphloroglucins nahekommende Zusammensetzung zeigte, nachdem es im Vacuum bei 100° getrocknet worden war.

0·3100 g Substanz lieferten mit  $\text{Pb Cr O}_4$  verbrannt 0·8404 g  $\text{CO}_2$  und 0·2881 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18} \text{H}_{30} \text{O}_3$
C	73·93	73·47
H	10·33	10·20

Die Verbindung destillirte unzersetzt unter einem Drucke von 27 mm bei 200—205° und erstarrte dabei zum Theile schon im Kühlrohre zu einer krystallinischen Masse, welche von einer Spur Öl durch Pressen befreit und aus etwa 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt wurde. Sie wurde so in grossen, vollkommen farblosen, dünnen, rhombisch oder hexagonal begränzten Tafeln erhalten, welche eine charakteristische, den Seiten und Diagonalen eines regelmässigen Sechseckes entsprechende Streifung zeigten. Ihr Schmelzpunkt war constant und lag zwischen 65° und 68° C.

Die Analysen stimmten nun sehr gut zur Formel  $\text{C}_6(\text{C}_2 \text{H}_5)_6 \text{O}_3$ .

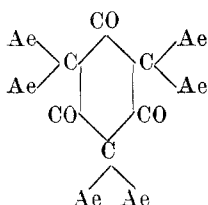
Die nachfolgenden zwei Analysen wurden an zwei nacheinander ausgeschiedenen Krystallfractionen ausgeführt.

- I. 0·1928 g im Vacuum über Kalk getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5191 g  $\text{CO}_2$  und 0·1792 g  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0·2265 g im Vac. über Kalk getrockneter Substanz lieferten 0·6082 g Kohlensäure und 0·2064 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(C_2H_5)_6O_3$
	I	II	
C	73.43	73.23	73.47
H	10.32	10.12	10.20

Da dieses Hexaäthylphloroglucin von kochender Jodwasserstoffsäure nicht verändert wird<sup>1</sup>, muss es als Hexaäthyltriketohexamethylen angesehen werden:



In dieser Verbindung liegt das erste alkylierte secundäre Phloroglucin vor. Sie ist isomer mit dem bereits in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Äthyläther des biscundären Pentaäthylphloroglucins.

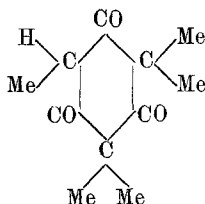
Die Frage, ob auch unvollständig alkylierte Abkömmlinge des Triketohexamethylens darstellbar seien, dürfen wir schon jetzt im bejahendem Sinne beantworten.

Wir sehen von einem in Kali unlöslichen, durch Jodwasserstoff nicht veränderlichen Pentaäthylphloroglucin ab, welches wir einmal in kleiner Menge erhalten haben, und über das wir noch nichts veröffentlichen, weil wir unserer Sache hier nicht ganz sicher sind. Hingegen wissen wir aus der oben angezogenen Untersuchung von Margulies, dass es ihm gelungen ist, ein schön krystallisiertes Pentamethylphloroglucin darzustellen, welches sich in Kali nicht löst, von Jodwasserstoff nicht verändert, von Brom in der Kälte nicht angegriffen wird und gegen selbst kräftige Oxydationsmittel auch in der Wärme sich sehr resistent erweist.

<sup>1</sup> Eine Aethoxylbestimmung ergab aus 0.2862 g Substanz 0.0032 g Ag J.



Dieser Körper ist demnach unzweifelhaft Pentamethyltriketo-hexamethylen:



Ob die Alkylphloroglucine der vier möglichen Typen durch einfache Mittel in einander übergeführt werden können, wird die fortgesetzte Untersuchung dieser Körper lehren.

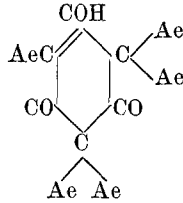
Die Constitution der beschriebenen Verbindungen kann nach ihrer Entstehungsweise und ihrer Umsetzungen kaum zweifelhaft sein. Umso auffallender ist es, dass sie auf Hydroxylamin und Phenylhydrozin nicht zu reagiren scheinen. Wenigstens erhielten wir beim Stehenlassen einer Auflösung von Pentaäthylphloroglucin in Natriumcarbonat mit einer ebensolchen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, ferner beim Kochen der Pentaäthylverbindung mit einer alkoholischen Lösung von salzsauerem Hydroxylamin die Substanz unverändert zurück.

Nicht besser erging es uns, als wir Tetraäthylphloroglucin mit freiem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung sowohl, als auch mit dem Acetat erhitzten.

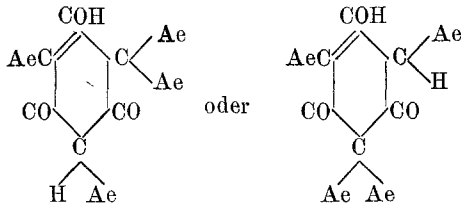
Durch die hier und in der ersten Abhandlung beschriebenen Versuche gelangen wir zu folgenden Schlussfolgerungen. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Phloroglucin entsteht theils ein in Kali lösliches, theils ein darin unlösliches Reactionsproduct. Der in Alkalien lösliche Antheil besteht wesentlich aus biscundärem Pentaäthylphloroglucin. Der unlösliche Theil ist ein complexes Gemenge von secundärem Hexaäthylphloroglucin, den Monoäthyläthern des biscundären Penta- und Tetraäthylphloroglucins und wahrscheinlich auch der niederen Homologen dieser Verbindungen.

Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure werden diese Äther, aber auch nur diese, zerlegt, wodurch die entsprechenden einwerthigen Phenole entstehen.

Für das Pentaäthylphloroglucin ist die schon früher aufgestellte Formel



für das Tetraäthylphloroglucin der Ausdruck



anzunehmen.

Für letztere Verbindung ist die dritte der theoretisch möglichen Formeln auszuschliessen, wenn es sich bestätigt, dass durch Einwirkung von Brom zwei isomere Monobromproducte entstehen.

Diese Structurformeln stehen in bestem Einklange mit dem Verhalten der Verbindungen gegen Alkalien, Essigsäureanhydrid, Jodäthyl und Kali, Kaliumpermanganat und Brom, während das inactive Verhalten der Körper gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin nach den Erfahrungen, die man bis jetzt mit diesen Agentien im Allgemeinen zu machen Gelegenheit hatte, etwas befremdlich erscheint.