

Über Hexamethylphloroglucin

von

Dr. Otto Margulies.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1889.)

Vor Kurzem habe ich¹ unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin einen Körper beschrieben, den ich auf Grund der von mir ausgeführten Analysen als Pentamethylphloroglucin ansprechen musste, und zwar als secundäres, da er in Kali unlöslich war, und durch Jodwasserstoff kein Jodmethyl aus demselben gebildet wurde.

Es hat sich nun aber bei der grossen Ähnlichkeit, die diese Verbindung mit dem inzwischen von den Herren Dr. Herzig und Dr. Zeisel dargestellten Hexaäthylphloroglucin zeigte, die Vermuthung aufgedrängt, man habe es auch hier mit einem sechsfach methylirten, secundären Phloroglucine zu thun, besonders da bei der geringen Differenz in der procentualen Zusammensetzung dieser beiden Körper die Resultate der Verbrennungsanalyse möglicherweise in Folge einer auch nur geringen Verunreinigung der Substanz, oder in Folge ihrer Schwerverbrennlichkeit zu falschen Schlüssen geführt haben konnten.

In der That ergab eine Anzahl neuer, sorgfältigst durchgeführter Verbrennungen Zahlen, die deutlich auf ein Hexamethylphloroglucin hinwiesen.

Diese Analysen wurden theils an einem Reste von Substanz früherer Darstellung, welcher jedoch noch zweimal aus verdünnter, heisser Essigsäure umkrystallisirt wurde, theils an neudargestelltem Producte ausgeführt.

¹ Monatshefte f. Chemie, 1888, Seite 912 u. f.

I.	0·2032 g	Substanz	gaben	0·5084 g	Kohlensäure	und	0·1529	Wasser
II.	0·2428	„	„	0·6067	„	„	0·1887	„
III.	0·2445	„	„	0·6160	„	„	0·1880	„
IV.	0·2365	„	„	0·5975	„	„	0·1815	„
V.	0·3742	„	„	0·9386	„	„	0·2877	„

In 100 Theilen:					Berechnet für	
I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6H(CH_3)_5O_3$	$C_6(CH_3)_6O_3$
C...	68·26	68·17	68·71	68·90	67·34	68·57
H...	8·37	8·64	8·56	8·52	8·16	8·57

Es schien indessen wünschenswerth, eine sicherere Grundlage, als sie die Elementaranalyse in diesem Falle bot, für die Formel der Verbindung zu gewinnen.

Hierzu erwies sich die Einwirkung von gesättigter, wässriger Jodwasserstoffsäure bei 200° C. als recht geeignet.¹ Es entsteht hierbei nicht, wie man erwarten könnte, ein methylieres Hexamethylen, sondern unter Sprengung des Sechsrings werden glatt Kohlendioxyd, ein nicht normales Heptau — höchstwahrscheinlich Diisopropylmethau — und Isobuttersäure gebildet. Nimmt man (und nach der Schätzung der Ausbeute an diesen Verbindungen darf man sich hiezu berechtigt fühlen) an, dass aus einem Molekül des methylierten Phloroglucins je ein Molekül der Spaltungsproducte entsteht, so gelangt man zum Schlusse, dass die Muttersubstanz der letzteren zwölf und nicht elf Atome Kohlenstoff im Moleküle enthalte, demnach nur Hexamethylphloroglucin sein könne.

Je 1 g Substanz wurde mit 10 cm³ rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren circa zehn Stunden lang auf 200—220° C. erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich auf der Jodwasserstoffsäure eine leicht bewegliche Ölschicht gebildet. Die Röhren öffneten sich unter beträchtlichem Drucke. In den entweichenden Gasen konnte reichlich Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

¹ Herzig und Zeisel haben Pentaäthylphloroglucin derselben Reaction unterworfen. Hier schien sie indess nicht ganz glatt zu verlaufen. Sie erhielten zwar auch eine Fettsäure — wahrscheinlich Diäthyllessigsäure — aber nicht einen, sondern mehrere Kohlenwasserstoffe. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Das gebildete Öl wurde abgehoben, nach einander mit Kalilauge und Wasser gewaschen und, da es noch mit einem Jodür verunreinigt schien, mit Natrium und etwas Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, abdestillirt, und das Destillat durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit. Das Öl erwies sich nunmehr als vollkommen jodfrei. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und ging beim Destilliren zwischen 83—86° C. über.

Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·2842g Substanz gaben 0·8719g Kohlensäure und 0·4056 Wasser.
 II. 0·2312g Substanz gaben 0·7098g Kohlensäure und 0·3319 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II	Berechnet für C_7H_{16}
C...	83·68	83·74	84
H...	15·86	15·96	16

Die nach der Meyer'schen Luftverdrängungsmethode vorgenommene Dampfdichtenbestimmung lieferte folgende Werthe als Moleculargewicht:

Gefunden	Berechnet für C_7H_{16}
I... 98	100
II... 98	

Es geht daraus hervor, dass in dem Öle ein Grenzkohlenwasserstoff und zwar ein Heptan vorliegt. Die Siedepunkte der fünf bekannten, isomeren Heptane liegen sämmtlich höher, als der hier beobachtete. Von den vier übrig bleibenden, möglichen Formen dürfte wohl nur die eines Diisopropylmethaus der Entstehungsweise aus Hexamethylphloroglucin entsprechen.

Die Jodwasserstoffsäure, von der das Öl abgehoben worden war, wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit in geringem Überschusse versetzt, hierauf mit Bleicarbonat neutralisirt und vom entstandenen Jodblei abfiltrirt.

Das Filtrat wurde mit schwefelsaurem Silber versetzt, bis in einer filtrirten Probe durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand.

Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange das Destillat sauer überging. Dasselbe wurde zur Darstellung eines Kalk- und eines Silbersalzes verwendet.

Die Verbrennung und Calciumbestimmung des ersteren ergab folgende für eine Buttersäure stimmende Zahlen:

0·2138g Substanz gaben:

0·3499g Kohlensäure, 0·1209g Wasser, 0·0555g Kalk.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
C...44·62	44·86
H... 6·27	6·54
Ca..18·54	18·69.

Die Verbrennung des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

0·2245g Substanz gaben:

0·2024g Kohlensäure, 0·0743g Wasser, 0·1245g Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_2 Ag$
C...24·59	24·61
H... 3·68	3·58
Ag. .55·46	55·38

Dass man es nun hier mit Isobuttersäure zu thun habe, ging daraus hervor, dass das Calciumsalz in heissem Wasser bei Weitem leichter löslich war, als in kaltem und den für isobuttersaures Calcium charakteristischen Krystallwassergehalt zeigte.

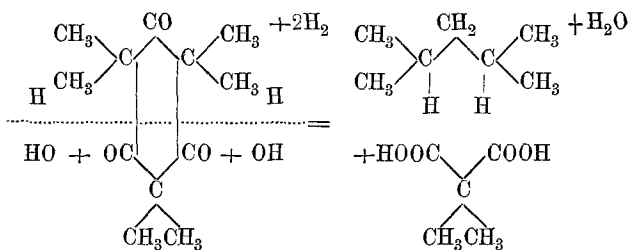
0·4903g Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0·1434g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2 Ca + 5H_2O$
H ₂ O...29·24	29·60

Das neben Isobuttersäure entstehende Kohlendioxyd weist deutlich darauf hin, dass intermediär Dimethylmalonsäure entstanden ist, die bei der angewendeten hohen Temperatur in bekannter Weise in Kohlendioxyd und Isobuttersäure zersetzt wurde.

Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Hexamethylphloroglucin wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



Das Ergebnis dieser Untersuchung fasse ich folgendermassen zusammen:

Das von mir früher irrthümlich als secundäres Pentamethylphloroglucin beschriebene Product der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin ist bestimmt secundäres Hexamethylphloroglucin.

Die in Kali löslichen Methylphloroglucine, über welche bisher noch nicht ausreichendes Beobachtungsmaterial vorliegt, werden Gegenstand einer im hiesigen Institute bereits im Gange befindlichen Untersuchung sein.