

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(Mit 2 Textfiguren)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(IV. Mittheilung.)

Desmotrope Bromteträthylphloroglucine.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

In unserer zweiten unter obigem Haupttitel veröffentlichten Mittheilung¹ haben wir gezeigt, dass Teträthylphloroglucin in alkoholischer Lösung sich momentan und in der Kälte mit äquimolecularen Mengen Brom umsetzt, von welchem nach dem Zusatze von Wasser sich die Hälfte als Bromwasserstoffsäure vorfindet. Die Reaction scheint daher nach der Gleichung $C_6H_2(C_2H_5)_4O_3 + Br_2 = C_6HBr(C_2H_5)_4O_3 + HBr$ zu verlaufen. Die Zusammensetzung des zu erwartenden Monobromteträthylphloroglucins wurde zwar damals noch nicht ermittelt, jedoch festgestellt, dass die Menge des gebildeten Bromproductes genau jener Quantität entsprach, welche sich für einfach gebromtes Teträthylphloroglucin berechnet. Dadurch war die Bildung dieser Verbindung fast bewiesen. Es stellte sich indess schon zu jener Zeit heraus, dass dieses Reactionsproduct nicht einheitlich war, sondern sich durch fractionirte Krystallisation in zwei Componenten von erheblich verschiedenem Schmelzpunkte und auch sonst abweichenden Eigenschaften zerlegen liess.

Wenn, wie es den Anschein hatte, hier wirklich zwei isomere Bromteträthylphloroglucine vorlagen, dann knüpfte sich

¹ Monatsh. f. Chemie, IX. 882.

an die weitere Untersuchung derselben ein erhöhtes theoretisches Interesse. Wir haben uns daher mit diesen Körpern eingehender beschäftigen zu müssen geglaubt und theilen in vorliegender Abhandlung die hierbei gemachten Beobachtungen mit nebst einigen theoretischen Betrachtungen, zu welchen sie Anlass bieten.

α - und β -Bromteträthylphloroglucin.

Bezüglich der Darstellung des Gemisches der beiden Bromverbindungen haben wir dem bereits in der citirten Abhandlung Gesagten nur mehr wenig hinzuzufügen.

Es ist nothwendig die Einwirkung des Broms sich in absolut alkoholischer Lösung vollziehen zu lassen, weil sonst auch Dibromteträthylphloroglucin entsteht, und zwar in um so grösserer Menge, je wässeriger der Alkohol ist. Wird diese Bedingung eingehalten, dann weicht die Menge des bis zur beginnenden Gelbfärbung verbrauchten Broms von der zur Bildung des Monobromproductes erforderlichen kaum ab, und besitzt auch das nach vollendeter Einwirkung durch Wasserzusatz gefällte rohe Product ohne weiteres die Zusammensetzung des Monobromides, wie nachfolgende Zahlen zeigen.

0.53790 vacuumtrockener Substanz lieferten mit Kalk geglüht
0.3224g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
Br	25.52	25.23

Das Product, dem die analysirte Probe entnommen war, schmolz zwischen 85° und 120° C. Mit Rücksicht auf einen später hervortretenden Umstand ist es nicht überflüssig zu bemerken, dass diese Substanz, welche durch diese Art des Schmelzens sich als Gemenge documentirte, im Ganzen nur kurze Zeit in Alkohol gelöst war, bevor sie durch Wasser gefällt, gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Zum Umkrystallisiren und zur Trennung dieses Rohproductes in seine Gemengtheile haben wir bei wiederholten Dar-

stellungen die Anwendung warmen Petroläthers (Sp. 60—90° C) zweckmässiger gefunden als die des früher von uns benützten Chloroforms.¹ Aus der warmen, nöthigenfalls durch Destillation eingeengten Petrolätherlösung schieden sich während des Erhaltens vorerst grosse derbe Krystalle aus — α -Bromteträthylphloroglucin —, später Gemenge von diesen mit kleinen nadel förmigen Gebilden und schliesslich blos Krystallnadelchen — β -Bromteträthylphloroglucin.

Die verschiedenartigen Krystalle der Mischfractionen wurden mechanisch gesondert und vereinigt mit den entsprechenden reineren Anschlägen noch so oft aus demselben Lösungsmittel² umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Für alle mit der α -Verbindung ausgeführten Versuche wurden nur ausgesuchte Krystalle verwendet. Bei dem Isomeren, wo dies nicht thunlich war, bildete der constante Schmelzpunkt das Kriterium der Reinheit.

Das α -Bromteträthylphloroglucin schmolz schliesslich bei 85—88° C, die β -Verbindung bei 115—118°.

Die Gleichheit der Zusammensetzung folgt aus nachfolgenden Analysen.

α -Bromteträthylphloroglucin.

I. a.³ 0.2778 g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.5389 g CO₂ und 0.1702 g H₂O.

II. a. 0.4823 g vacuumtrockener Substanz lieferten mittelst des Kalkverfahrens 0.2827 g AgBr.

III. b. 0.3045 g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.5917 g CO₂ und 0.1882 g H₂O.

¹ Dabei war, wie aus dem später Gesagten hervorgehen wird, die Umwandlung eines grossen Theiles des höher schmelzenden Bromids in das niedriger schmelzende nicht zu umgehen.

² D. h. aus Petroläther. Indess wurden zum Umkrystallisiren der derben Krystalle die flüchtigsten, zum Reinigen der in Nadelchen krystallisirenden Substanz die höhersiedenden Antheile unseres Petroläthers verwendet, wie sie beim Einengen der Lösungen am Destillirapparate successive erhalten wurden.

³ Die Buchstaben a und b bezeichnen Producte verschiedener Darstellung.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	Ia.	IIa.	IIIb.	$C_{14}H_{21}BrO_3$
C	52·90	—	52·99	52·99
H	6·80	—	6·86	6·62
Br	—	24·97	—	25·23

 β -Bromteträthylphloroglucin.

0·3251 g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6309 g CO_2 und 0·1943 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_{14}H_{21}BrO_3$
C	52·92		52·99
H	6·63		6·62

Die beiden Isomeren sind farblose Körper, wie wir gesehen haben, deutlich unterschieden durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und ihre Löslichkeit in Chloroform und Benzin. Die α -Verbindung ist die schwerer lösliche. Im Ubrigen werden beide leicht gelöst von Alkohol und Äther; beide werden von Lösungen ätzender Alkalien schon in der Kälte aufgenommen, aber, wie wir weiter unten zeigen werden, bloss die β -Verbindung ohne weitergehende Veränderung, d. h. in Form der zugehörigen Metallverbindungen.

Herr Dr. J. Hockauf am mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf an der hiesigen Universität hatte die Güte die krystallographische Untersuchung des α -Bromteträthylphloroglucins sowie einiger anderer in dieser Abhandlung beschriebener Verbindungen durchzuführen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Ihm an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

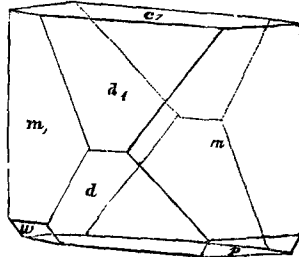
Er theilt uns über die Krystalle des α -Bromteträthylphloroglucins Folgendes mit:

„Krystalle 1—2 mm lang, halbdurchsichtig, glasglänzend bis matt; sie ähneln in der äusseren Form einem Octaëder oder pyramidalen Trapezoeder. Die Messungen ergaben wohl eine

grosse Annäherung an das quadratische System, doch kann der Krystall den gefundenen Winkelwerthen gemäss für trimetrisch, eventuell sogar für monosymmetrisch angesehen werden. Zur goniometrischen Bestimmung wurden mehrere gut entwickelte Krystalle genommen, an denen die Formen m (110), d (101) und c (001) entwickelt sind und nebenan die Flächen p (111), β_1 ($29\bar{2}9, 1$), β_2 (95, $\bar{9}5, 10$), ω (100, $\bar{1}00, 106$) auftreten.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate der gerechneten und gemessenen Winkelwerte zusammengestellt, wobei nur zu erwähnen, dass die gemessenen Winkel Mittelwerte aus den Messungen mehrerer Krystalle sind.

Fig. 1.



		Rechnung:	Messung:
$c_1 m_1$	$00\bar{1} : 1\bar{1}0$	90°	$90^\circ 3'$
mm_1	$110 : 1\bar{1}0$	$90^\circ 10'$	$90^\circ 10'$
$m_1 m_2$	$1\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$	$89^\circ 50'$	$89^\circ 52'$
dd_1	$101 : 10\bar{1}$	$72^\circ 14'$	$72^\circ 14'$
$d_1 d_2$	$10\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	$107^\circ 46'$	$107^\circ 51'$
$c_1 d_1$	$00\bar{1} : 10\bar{1}$	$53^\circ 53'$	$54^\circ 11'$
md	$110 : 101$	$55^\circ 13'$	$54^\circ 54'$
md_1	$110 : 10\bar{1}$	$55^\circ 13'$	$55^\circ 21'$
$m_1 d_3$	$1\bar{1}0 : \bar{1}01$	$124^\circ 47'$	$125^\circ 1'$
mp	$110 : 111$	$27^\circ 15'$	$26^\circ 10'$ circa
dp	$101 : 111$	$39^\circ 1'$	39° circa
$c_1 \beta_1$	$00\bar{1} : 29, \bar{2}9, 1$	91°	

		Rechnung:	Messung:
$c_1\beta_2$	$00\bar{1} : 96, \bar{96}, 10$	$93^\circ 6'$	$93^\circ 56' \text{ circa}$
$\beta_1\beta_2$	$29, \bar{29}, 1 : 95, \bar{95}, 10$	$2^\circ 6'$	$2^\circ 6'$
$m_1\omega$	$1\bar{1}0 : 100, \bar{100}, 106$	$28^\circ 41'$	$28^\circ 41'$
$m\omega$	$110 : 100, \bar{100}, 106$	$90^\circ 9'$	$90^\circ 9'$
$d\omega$	$101 : 100, \bar{100}, 106$	$38^\circ 26'$	$38^\circ 30'$
$d_1\omega$	$10\bar{1} : 100, \bar{100}, 106$	$77^\circ 26'$	$77^\circ 16'$
$d\beta_1$	$101 : 29, \bar{29}, 1$	$54^\circ 30'$	
$d_1\beta_1$	$10\bar{1} : 29, \bar{29}, 1$	$55^\circ 57'$	$56^\circ 6'$
$d\beta_2$	$101 : 95, \bar{95}, 10$	$53^\circ 2'$	$53^\circ 11'$
$d_1\beta_2$	$10\bar{1} : 95, \bar{95}, 10$	$57^\circ 28'$	$57^\circ 3'$

Bei der Annahme $110 : \bar{1}10 = 90^\circ 10'$, $101 : 10\bar{1} = 72^\circ 14'$ resultirt das Axenverhältniss $a : b : c = 1 \cdot 0029 : 1 : 1 \cdot 3749$.

Beim Vergleich der Winkeltabelle zeigt sich, dass wir mehrere Flächen mit hohen Indices haben, welche in der Nähe von m_1 ($1\bar{1}0$) gelegen, anfangs die Deutung des Krystalles erschwerten. So wurde bei einem Krystalle gefunden:

$$m d = 58^\circ 31'$$

$$m_1 d = 54^\circ 44'$$

$$m_1 d_1 = 58^\circ 5'$$

$$m d_1 = 54^\circ 34'$$

Bei Zugrundelegung vorstehender Werte könnte man die Idee einer trapezoëdrischen Hemiëdrie annehmen, müsste aber in dem tetragonal aufgefassten Krystalle $m = \infty P \infty$, $d = mPn$ (m, n nahe gleich 1) setzen. Unter dieser Voraussetzung und wenn c (001) : (111) = $53^\circ 53'$ gesetzt wird, dann erhalten wir das tetragonale Axenverhältniss $a : a : c = 1 : 1 : 0 \cdot 9678$. Ein ganz ähnliches Axenverhältniss haben mehrere tetragonal krystallisirende Substanzen mit Circularpolarisation, wie kohlen-saures Guanidin ($a : a : c = 1 : 1 : 0 \cdot 9910$) und

Biacetylphenolphthaleïn; denn das Axenverhältniss von letzterem $a : a : c = 1 : 1 : 1 \cdot 3593$ zeigt die grösste Ähnlichkeit mit dem oben gefundenen Axenverhältnisse unserer Substanz. Diese Annäherung der Krystalle an die circularpolarisirenden liess anfangs trapezoëdrische Hemiëdrie und Circularpolarisation vermuthen. Die Prüfung auf letztere ergab jedoch ein negatives Resultat. Daher wurden auch die scheinbar trapezoëdrischen Flächen als vicinale Flächen berechnet.

Spaltung ist vorhanden, indess wegen der leichten Zersplitterung der Substanz nicht gut nachweisbar, wahrscheinlich nach d_1 ($10\bar{1}$). Unter dem Mikroskope liessen Spaltblättchen zahlreiche farbige Ringe und das Austreten einer Axe am Rande des Gesichtsfeldes erkennen; leider konnten wegen der Inconstanz der Substanz keine Schlitze angefertigt werden. Im Polarisationsapparate zeigten die Splitterchen lebhaft Interferenzfarben; eingebettet in Canadabalsam gaben sie die Erscheinung nicht besser eher das Gegentheil. Beim Erwärmen auf dem Objectträger schmolz die Substanz, krystallisirte beim Erkalten und zeigte dieselben brennenden Interferenzfarben.“

Die β -Verbindung konnten wir nicht in einer zur krystallographischen Untersuchung geeigneten Form erhalten.

Die beiden Körper können sehr leicht nach beiden Richtungen in einander umgewandelt werden. Es genügt die α -Verbindung selbst sehr kurze Zeit in kalter Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak gelöst stehen zu lassen, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Fällung des β -Bromids vom Schmelzpunkte $115\text{--}118^\circ \text{C}$ zu erhalten. Daraus folgt ohneweiteres, dass die später zu beschreibende Kalium- und Natriumverbindung des Bromteträthylphloroglucins der β -Form angehört.

Indess ist die β -Modification nicht unter allen Umständen die beständigere. Als wir reines β -Bromid in Eisessig oder in mässig verdünnter Essigsäure gelöst längere Zeit — bis zu 3 Tagen — in der Kälte stehen liessen, wurde durch Wasserzusatz ein Gemenge von α - und β -Verbindung gefällt. Rascher vollzieht sich diese theilweise Umwandlung des hochschmelzenden in das niedrighschmelzende Product durch die genannten Lösungsmittel beim Erhitzen. Selbst vollkommen indifferente Lösungsmittel, wie absoluter Alkohol und Petroläther führen zu demselben Ziele. Ja

es scheint sogar, dass das Benzin, gewiss die allerindifferenteste Substanz, die man sich nur denken kann, sich zur Umwandlung der α -Verbindung in ihr Isomeres am besten eignet.¹

Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Kali und Benzin konnten wir eine grössere Menge α -Bromteträthylphloroglucin in β -Product und dieses zurück in die α -Verbindung umwandeln.

10g ausgesuchter Krystalle der α -Substanz vom Schmelzpunkte 85—88° lieferten in überschüssiger Kalilauge gelöst und wieder durch Säure ausgefällt, 10g der bei 115—118° schmelzenden Verbindung. Diese 10g β -Bromid gaben in warmem Benzin gelöst beim Erkalten vorerst bloss derbe Krystalle der α -Verbindung, dann Krystallisationen, in welchen neben diesen auch Nadeln des hochschmelzenden Bromids zu bemerken waren, und erst die letzten Mutterlaugen schieden vorwiegend β -Verbindung aus. Wir erhielten so 8g vollkommen reinen α -Bromids, welches durch den Schmelzpunkt und von Herrn Dr. Hockauf auch durch die Krystallmessung als solches erkannt wurde. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge mehreremale wiederholt.

Man könnte vielleicht daran denken, dass die Differenz im Schmelzpunkte und in der Krystallform beider Modificationen etwa durch gebundenes Lösungsmittel hervorgerufen sei, so dass die getrockneten Verbindungen nicht bloss von gleicher Zusammensetzung, sondern sogar ganz identisch seien. Diese Annahme ist jedoch vollständig unzulässig. Abgesehen davon, dass die α -Verbindung sich aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln immer mit gleichen Eigenschaften behaftet ausscheidet, dass wir beim Auflösen von 10g aus Benzin ausgeschiedenen α -Bromids in Kalilauge keine Spur von Kohlenwasserstoff bemerken konnten, haben wir uns auch besonders überzeugt, dass jeder der beiden Verbindungen ihr charakteristischer Schmelzpunkt auch nach sorgfältiger Trocknung zukömmt.

β -Bromteträthylphloroglucinnatrium.

β -Bromid wurde in einem geringen Überschusse reiner, aus Metall bereiteter Natronlauge gelöst und noch so viel von ersterem

¹ Es scheint, dass Temperaturverhältnisse oder die Zusammensetzung des Petroläthers hierbei eine Rolle spielen. Sonst hätten wir das β -Bromid aus minderflüchtigem Petroläther nicht umkrystallisiren können.

hinzugefügt, dass die alkalische Reaction verschwand. Der Überschuss des freien Bromproductes wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wässrige Lösung des gebildeten Salzes bis zur Krystallisation eingedampft. Die Verbindung wurde so in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln gewonnen.

Die Analyse ergab einen Natriumgehalt, der mit dem von der Formel $C_{14}H_{20}BrO_3Na$ geforderten genügend übereinstimmte.

0.5718 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0.1132 g Na_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3Na$
Na	6.41	6.76

β -Bromteträthylphloroglucinkalium

wurde analog der vorhergehenden Verbindung dargestellt, welcher es in äusserem Ansehen und Löslichkeit sehr ähnlich ist.

0.5377 g bei 100° C getrockneter Substanz lieferten 0.1327 g K_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3$
K	11.07	10.95

Durch Fällung einer wässrigen Lösung der beschriebenen Natriumverbindung mit Silbernitrat wurde ein farbloses, kristallinisches, in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Silber-salz gewonnen, welches jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Durch die Existenz dieser Metallverbindungen ist festgestellt, dass das β -Bromid, von dem sie ja deriviren, ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Es lässt sich aber auch zeigen, dass dieser substituierbare Wasserstoff in der β -Verbindung in Form eines Hydroxyls vorhanden ist, denn wir konnten ein durch alkoholische Kalilauge momentan schon in der Kälte zu β -Bromid verseifbares, einfach acetyliertes Bromteträthylphloro-

glucin darstellen, und zwar ein und dasselbe, gleichgiltig ob wir vom α - oder β -Producte ausgingen.

Acetylproduct aus α -Bromteträthylphloroglucin.

α -Bromid wurde mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Reactionsmasse nach dem Erkalten in Wasser eingetragen. Nach etwa 24 Stunden konnte die Flüssigkeit von dem krystallinisch erstarrten bräunlich gefärbten Acetylproducte getrennt werden.

Die Verbindung schmolz im rohen Zustande, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet bei 65—67°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, bei 66—68° C. Die Substanz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$.

0.4484g vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0.2316g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
Gefunden	$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3)$
Br. 21.97	22.28

Ebenso befriedigend fiel die Acetylbestimmung vermittelt Verseifung mit alkoholischem Kali aus.

I. 0.6935g vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 23.9g alkoholischer Lauge, welche im Cubikcentimeter 0.00893g KOH enthielt.

II. 0.6443g vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 22.6 cm derselben Lauge.

Bei beiden Bestimmungen wurde Phenolphthalein als Indicator und Wasserbadhitze angewendet.

100 Theile des Acetylproductes

	sollten verbrauchen dem
verbrauchen	Verhältnisse $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$:
I II	2 KOH entsprechend
KOH. . . . 30.77 31.32	31.19

Nach vollendeter Titration wurde in beiden Fällen mit Chlorwasserstoff angesäuert, stark mit Wasser verdünnt und das Verseifungsproduct mit Äther ausgeschüttelt. Die Substanz, die der Äther hinterliess, schmolz bei 115—118° C, war demnach β -Bromteträthylphloroglucin.

Bezüglich der krystallographischen Untersuchug des aus dem α -Bromid dargestellten Acetylproductes theilt uns Herr Dr. Hock auf Folgendes mit:

„Krystalle 4—20 mm lang, dünn säulenförmig, glashell, durchsichtig. In der Prismenzone treten krystallographisch messbare Flächen auf; das Prisma selbst ist sechsseitig. Nichtsdestoweniger ergaben sich aber in der Mehrzahl der Fälle grosse Differenzen zwischen den gemessenen Winkeln wegen der hypoparallelen Anlagerung von kleinen Säulchen an einen grösseren Krystall, so dass das scheinbare Krystallindividuum schilffartig gestreift aussieht.

Messungen wurden ermöglicht durch die ausgezeichnete Spaltfläche nach a (100); infolgedessen konnten die zusammengehörenden Messungen vereinigt und die früher schwer zu deutenden Flächen orientirt werden. Von Flächen in der Prismenzone treten a (100), $a_1(\bar{1}00)$ und vier symmetrisch liegende $m(110)$ Flächen auf. Untergeordnet kommt gelegentlich eine Fläche (210) vor. Messungen dieser Zone sind:

	Gemessen:
$a m_1$ (100)(110) =	59° 27'
$m_1 m_2$ (110)($\bar{1}10$) =	60° 41'
$m_4 a$ ($\bar{1}\bar{1}0$)(100) =	59° 30'
$a m_3$ (100)($\bar{1}\bar{1}0$) =	120° 40'
$a m_2$ (100)($\bar{1}10$) =	120° 8'
$m_2 m_3$ ($\bar{1}10$)($\bar{1}\bar{1}0$) =	119° 12'

Daraus folgt mittlerer Wert für (100)(110) = 59° 31'.

Ausser der vollkommenen Spaltung nach 100 zeigen die Krystalle eine unvollkommene nach der Basisfläche (001), nach welcher auch die Krystalle leicht mit muscheligen Bruche abbrechen. Die Fläche c (001) lässt nur Schimmerbeobachtungen zu; diese ergeben 86° 41'. Man würde im Einklange mit den nachfolgenden optischen Angaben auf monoklines System schliessen.

$$\text{Axenverhältnis } a : b : c = 1 \cdot 70 : 1 : x.$$

$$\eta = 93^\circ 19'.$$

Die dritte Coordinatenaxe lässt sich nicht genau bestimmen, weil weder domatische noch pyramidale Flächen an den Krystallen dieser Substanz in messbaren Gestalten auftreten. Unter dem Materiale waren nur 2—3 Individuen, an denen ganz undeutlich entwickelte, rauhe, scheinbar pyramidale Abstumpfungen sichtbar waren, deren Neigung gegen die Prismenfläche circa 70° betrug.

Natürliche Spaltstücke nach 001 zeigen einen etwas geneigten Axenaustritt, so dass der Winkel der Bisectrix gegen die Verticale ungefähr 5° beträgt. Der Axenwinkel ist in Luft unter dem Mikroskope wahrzunehmen, beträgt circa 50° , zeigt sehr schwache Dispersion, $\rho > v$. Die Dispersion der Axenebene ist wenig markant. Die Axenebene liegt parallel der Spaltfläche 100; Doppelbrechung schwach, Charakter derselben positiv. Auf der Spaltfläche (100) ist die Hauptschwingung vertical, auch auf der Prismenfläche zeigt sich keine besondere Differenz.“

Acetylproduct aus β -Bromteträthylphloroglucin.

In derselben Weise wie sein Isomeres acetyliert, lieferte das β -Bromid ein Acetylproduct, welches roh bei 62 — 64° , nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 66 — 69° C schmolz. Auch die Krystallform ist von der des Acetylproductes aus dem α -Bromid nicht verschieden, wie aus folgender Mittheilung des Herrn Dr. Hock auf ersichtlich ist:

„Die Krystalle sind gelblich, in der äusseren Form, den Winkelwerten und der Spaltung den Krystallen von Substanz I (d. h. vom Acetylproducte aus α -Bromid) analog; Lage der Auslöschung auf der a und m Fläche null; Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden.“

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. $0\cdot2426g$ vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt $0\cdot4729g$ CO_2 und $0\cdot1477g$ H_2O .

II. $0\cdot5421g$ vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren $0\cdot2826g$ AgBr .

In 100 Theilen:

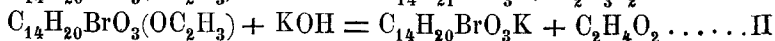
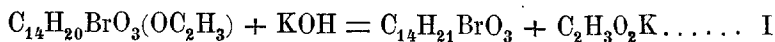
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{20}BrO_3(GC_2H_3)$
C	53·17	—	53·48
H	6·76	—	6·41
Br	—	22·18	22·28

Das α - und das β -Bromid liefern somit unzweifelhaft ein und dasselbe Acetylproduct.

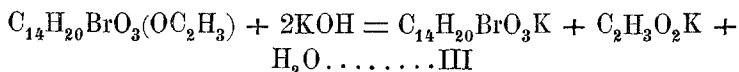
Da uns bereits bekannt war, dass die α -Verbindung durch überschüssige Kalilauge rasch in das β -Product umgewandelt wird, war es nicht ausgeschlossen, dass das Acetylbromteträthylphloroglucin der α -Form angehöre und bei der Verseifung auch wirklich vorerst das entsprechende Bromid gebildet wird, welches aber durch den Überschuss vom Kali isomerisirt wird. Wir haben daher die Verseifung auch mit ungenügender Menge Kali in der Kälte durchgeführt, erhielten aber auch hier nur das β -Bromid als Verseifungsproduct.

Eine alkoholische Lösung von 4 g der Acetylverbindung wurden unter fortwährendem Umschütteln allmählig mit 65 cm³ alkoholischer Kalilauge statt der zur vollständigen Verseifung berechneten 134 cm³ versetzt. Die Flüssigkeit nahm während der Operation niemals, auch nicht vorübergehend, alkalische Reaction an, sie reagirte zum Schlusse sogar schwach sauer. Auf Wasserzusatz wurde der Geruch von Essigäther bemerkbar und erfolgte eine reichliche krystallinische Ausscheidung, die sich durch den Schmelzpunkt 65—69° C als unverändertes Acetylproduct erwies. Das Filtrat dieser Fällung lieferte auf Zusatz von Salzsäure Bromteträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 115—118°.

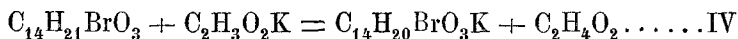
Die angewandte Menge Kali hätte hinreichen können, um fast das ganze Acetylproduct zu verseifen, wenn der Process entweder nach Gleichung I oder II, oder nach beiden zugleich verlaufen wäre



Da aber etwa die Hälfte des Acetylproductes unverändert blieb, dürfte die Verseifung des umgesetzten Antheiles hauptsächlich nach Gleichung III vor sich gegangen sein.



Doch deutet das Auftreten von freier Essigsäure, beziehungsweise von Essigäther darauf hin, dass daneben in geringem Betrage auch der Process II zur Geltung kam oder der Process I, dieser aber nur unter der weiteren Annahme, dass eine weitere Umsetzung im Sinne der Gleichung IV stattfand.



Wie dem auch immer sei, gewiss ist, dass das auch bei unvollständiger Verseifung des Acetylbromteträthylphloroglucins gebildete Bromteträthylphloroglucin nur als Kaliumverbindung erhalten wird, von welcher wir bereits wissen, dass sie der β -Form angehört, auch dann wenn sie sich aus dem α -Bromid gebildet hat. Wir verkennen nicht, dass der Schluss, das Acetylproduct wäre Acetyl- β -Bromid, weil es nur zu β -Bromid verseift werden kann, durch diesen Umstand seinen nöthigenden Charakter verliert.

Wir sprechen das Acetylproduct nichtsdestoweniger als β -Verbindung an, weil durch seine so ausserordentlich leicht stattfindende Verseifung nachgewiesen ist, dass es der Essigester einer hydroxylhaltigen Muttersubstanz ist, und weil auch das β -Bromteträthylphloroglucinkalium und die ihm entsprechenden anderen Metallverbindungen von einer Hydroxylverbindung deriviren. Dies wurde uns durch das Studium der Einwirkung von Jodäthyl und von Bromäthyl auf diese Metallverbindungen klar. Diese Reaction verläuft nun allerdings nichts weniger als glatt. Soweit aber eine Äthylirung stattfindet, führt sie ausschliesslich zur Bildung von Äthoxyverbindungen.

Einwirkungen von Jodäthyl auf β -Bromteträthylphloroglucinkalium.

Die Kaliumverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodäthyl 3 Stunden am Rückflusskühler

gekocht, die Reactionsmasse nach Entfernung des Alkohols und überschüssigen Jodäthyls mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der, vorerst wiederholt mit verdünnter Lauge, schliesslich mit Wasser gewaschen und verdunstet, eine prachtvoll krystallisirende Substanz, jedoch nur in geringer Menge, hinterliess, die sich als Äthyläther des Monojodteträthylphloroglucins erwies.

Das Hauptproduct der Einwirkung des Jodäthyls befand sich in den alkalischen Washwässern des Äthers und konnte durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden; es war nichts anderes als vollkommen bromfreies Teträthylphloroglucin. Es schmolz nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210—212° C und zeigte sich auch in Krystallform und Zusammensetzung mit dem bereits bekannten vierfach äthylirten Phloroglucin identisch.¹

0.2964 g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.7644 g CO₂ und 0.2503 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₂ O ₃
C.	70.34	70.58
H.	9.38	9.34

Monojodteträthylphloroglucinäthyläther.

Die Jodverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 51—53° C, in einem anderen Falle bei 51—52° C. Die Analyse derselben lieferte folgende Werthe:

I. 0.1826 g vacuumtrockener Substanz lieferten bei der Aethoxybestimmung 0.1096 g Ag J.

II. 0.3932 g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Natriumcarbonat geglüht 0.2370 g Ag J, welches durch Erhitzen im Chlorstrome auf seine Reinheit geprüft wurde.

¹ Berichtigung: „Bei der Angabe der krystallographischen Constanten des Teträthylphloroglucins habe ich irrhümlich den Winkel β “ — 62° 22' angegeben, es soll heissen 180° — 62° 22' = 117° 38'.

In 100 Theilen:

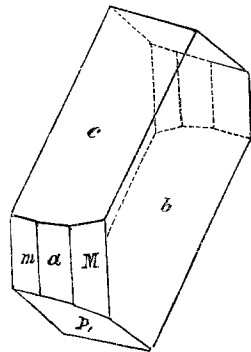
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{20}JO_2(OC_2H_5)$
O_2CH_5	11·49	—	11·48
J	—	32·56	32·39

Die kristallographische Untersuchung dieses Jodid's wurde von Herrn Dr. Hock auf ausgeführt; er theilt uns darüber mit:

„Krystalle 2—3mm lang, gelblich, durchscheinend. Äusserer Habitus monosymmetrisch. Die Messung an mehreren Krystallen ergab aber, dass die Substanz asymmetrisch ist. Die Flächen m_1 ($\bar{3}10$), M_1 ($\bar{3}\bar{1}0$), p ($\bar{3}13$), c (001), c_1 ($00\bar{1}$) sind gut entwickelt, gaben schwache, aber sichtbare Signale, während die Fläche b (010) einen treppenartigen, napfförmigen Bau zeigte, b_1 ($0\bar{1}0$), aber matt war. An der Unterseite scheint an einzelnen Krystallen ausser der Fläche p_1 ($\bar{3}\bar{1}\bar{3}$) noch eine Pyramidenfläche π ($31\bar{3}$) aufzutreten, doch war sie zu rau, um Messungen zu gestatten. In folgender Tabelle sind die Winkelwerthe, gefunden an einem ziemlich gut entwickelten Krystalle, zusammengestellt:

Fig. 2.

Berechnet:	Beobachtet:
$a_1 c$ $\bar{1}00 : 001 = 115^\circ 30'$	
$a_1 b$ $\bar{1}00 : 010 = 88^\circ 47'$	
$b c$ $010 : 001 = 94^\circ 36'$	* $94^\circ 36'$
$a_1 m_1$ $\bar{1}00 : \bar{3}10 = 15^\circ 19'$	
$a_1 M_1$ $\bar{1}00 : \bar{3}\bar{1}0 = 15^\circ 30'$	
$m_1 M_1$ $\bar{3}10 : \bar{3}\bar{1}0 = 30^\circ 49'$	* $30^\circ 49'$
$b m_1$ $010 : \bar{3}10 = 73^\circ 28'$	* $73^\circ 28'$
$b_1 M_1$ $0\bar{1}0 : \bar{3}\bar{1}0 = 75^\circ 43'$	
$m_1 p$ $\bar{3}10 : \bar{3}13 = 61^\circ 9'$	* $61^\circ 9'$
$b p$ $010 : \bar{3}13 = 79^\circ 39'$	$79^\circ 25'$
$c p$ $001 : \bar{3}13 = 54^\circ 35'$	* $54^\circ 35'$
$M_1 p$ $\bar{3}\bar{1}0 : \bar{3}13 = 66^\circ 57'$	$67^\circ 20'$



Das Axenverhältniss

$$a : b : c = 1 : 1.0941 : 0.8947;$$

Die Axenwinkel

$$\xi = 85^{\circ} 29'$$

$$\eta = 115^{\circ} 30'$$

$$\zeta = 90^{\circ} 52'$$

Muschlicher Bruch nach der p ($\bar{3}1\bar{3}$) Fläche, doppelbrechend, Bruchblättchen zeigen Andeutungen eines Axenbildes. Lage der Auslöschung auf b (010) zur Combinationskante $b/c = 47$, zur Combinationskante $b/M = 19^{\circ}$.“

Die Bildung der Jodverbindung erfolgt unzweifelhaft, indem vorerst entstandener Äthyläther des Bromteträthylphloroglucins sich mit dem bereits gebildeten Jodkalium umsetzt. Man könnte im Zweifel sein, ob nicht diese Substitution von Brom durch Jod schon vor der Äthylirung stattfindet. Dagegen spricht dass die Kaliumverbindung, in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodkalium 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, vollkommen unverändert blieb. Nach Entfernung des Alkohols konnte aus der zurückbleibenden Masse durch Aufnehmen in Wasser, Ansäuern, Ausschütteln mit Äther u. s. w. fast das ganze in Form der Kaliumverbindung verwendete β -Bromid vom Schmelzpunkte 115—118 wiedergewonnen werden.

Die Reduction des Bromids zu Teträthylphloroglucin darf als eine Wirkung der Jodwasserstoffsäure angesehen werden, welche beim Erhitzen des überschüssigen Jodäthyls mit dem zur Lösung benützten Alkohol entstanden war. Beweis dessen gelang es uns festzustellen, dass diese Reduction auch stattfindet beim Kochen des freien Bromids sowohl mit Alkohol und Jodäthyl als auch mit Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen erfolgte die Rückbildung des Teträthylphloroglucins fast quantitativ und konnte die Äthylverbindung durch Schmelzpunkt und Krystallform vollkommen sicher nachgewiesen werden.

Als wir Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung der Kaliumverbindung des Bromids in der Kälte einwirken liessen, war von einer Reduction zu Teträthylphloroglucin nichts zu bemerken. Es hatte sich nach dreiwöchentlichem Stehen eine geringe Menge des Äthyläthers des Jodteträthylphloroglucins gebildet, während die Hauptmenge des Bromids, beziehungsweise der Kaliumverbindung, unverändert blieb.

Bei mehrwöchentlichem Stehen von überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer Lösung mit Bromteträthylphloroglucinsilber, wobei zeitweilig umgeschüttelt wurde, blieb ein grosser Theil der Silberverbindung unverändert, ein weit kleinerer war in Teträthylphloroglucin und ein noch geringerer Antheil in den mehrfach erwähnten jodhaltigen Äthyläther übergegangen.

Unsere Versuche, zum Äthyläther des β -Bromteträthylphloroglucins zu gelangen, indem wir statt Jodäthyl Bromäthyl anwandten, waren von keinem Erfolge begleitet. Entweder erfolgte gar keine Einwirkung, wie bei mehrwöchentlichem Stehenlassen einer alkoholischen Bromäthyllösung mit der Silberverbindung in der Kälte, oder es bildete sich Teträthylphloroglucin neben dessen Äthyläther, wie beim Erhitzen von Bromäthyl mit dem Bromid und Kali in alkoholischer Lösung. Diese Bildungsweise des Teträthylphloroglucins ist so auffällig, dass wir uns genöthigt sehen, auf diesen Versuch näher einzugehen.

Die in Alkohol gelöste Kaliumverbindung wurde unter mehrmaligem abwechselnden Zusatze eines grossen Überschusses von Äthylbromid und einer diesem äquivalenten Menge Kali am Rückflusskühler gekocht. In bekannter Weise konnte eine geringe Menge eines in Kali unlöslichen Öles, in welchem nur ein unwesentlicher Bromgehalt nachgewiesen werden konnte und ein in Kali lösliches bromfreies krystallinisches Product isolirt werden. Letzteres erwies sich als Teträthylphloroglucin, ersteres besass beiläufig die Zusammensetzung des — vielleicht mit Spuren von $C_{14}H_{20}BrO_2(OC_2H_5)$ verunreinigten — Äthyläthers des Teträthylphloroglucins, den wir bereits früher einmal beschrieben haben.

0.3228g des vacuumtrockenen, dicklichen Öles gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0.8262g CO_2 und 0.2385gram H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(OC_2H_5)$
C.	69.80	72.18
H.	8.21	9.77

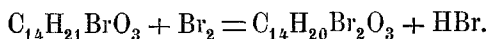
Reduction der beiden Bromide zu Teträthylphloroglucin.

Die Zugehörigkeit des β -Bromids zum bekannten Teträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 210—212° war durch die vorerwähnten Rückbildungen dieser Verbindung aus jener zwar genügend erwiesen, nichtsdestoweniger schien es uns wichtig, beide Bromide mit demselben, und zwar einem gelinden Reduktionsmittel, derart zu behandeln, dass Umlagerungen möglichst ausgeschlossen schienen, um zusehen, ob nicht zwei verschiedene, eventuell leicht in einander überführbare Teträthylphloroglucine entstehen. Zu diesem Behufe wurde jedes der beiden Bromide in der 70fachen Menge 90procentiger Essigsäure in der Kälte gelöst und nach Zusatz der vierfachen Menge feiner, mit Platinchlorid angeätzter Zinkspäne mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf vom Zink abgegossen, dieses mit Essigsäure nachgewaschen und das Reactionsproduct aus der essigsäuren Lösung durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt. Dasselbe schmolz beidemal nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210—212°, war demnach das schon bekannte Teträthylphloroglucin, dem es auch in Bezug auf das Aussehen der Krystalle vollkommen glich.

Durch Reduction des α - sowohl, wie des β -Bromids entsteht also nur ein Teträthylphloroglucin, und zwar dasselbe, aus dem die Isomeren durch Einwirkung von Brom gebildet wurden.

Einwirkung von Brom auf die beiden Bromteträthylphloroglucine.

Von einer absolut alkoholischen Lösung der isomeren Bromide wird Brom entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entfärbt. Hingegen wirkt das Halogen auf eine wässrig alkoholische Lösung derselben momentan und in der Kälte ein nach der Gleichung



Darum entsteht von dem Dibromid nichts, wenn die Einwirkung von Brom auf Teträthylphloroglucin behufs Darstellung der Monobromide in absolut alkoholischer Lösung erfolgt, und in demselben Verhältnisse mehr, je wässriger der Alkohol.

Beide Monobromide liefern dasselbe Dibromteträthylphloroglucin.

Dibromid aus α -Monobromid.

1·7927 *g* reinen α -Bromids wurden in 10 *g* 75procentigen Alkohols gelöst und in die mit Wasser gekühlte Solution Brom eintröpfeln gelassen. Das Brom verschwand rasch und, so lange kein Überschuss davon eingetragen war, vollständig. Nach Verbrauch von 0·8 *g* des Halogens war die Flüssigkeit noch ungefärbt, nach Zusatz von 1 *g* Br bereits intensiv gelb. Obiger Gleichung zu Folge hätten 0·905 *g* Brom verbraucht werden sollen. Durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Natriumsulfidlösung (zur Beseitigung des überschüssigen Broms) wurde ein krystallinisches, vollkommen weisses Product gefällt, welches auf dem Saugfilter gewaschen, in lufttrockenem Zustande 2·1904 *g* wog, während die Theorie 2·239 *g* verlangt. Der fünfte Theil des Filtrates vom Dibromid verbrauchte nach Volhard titrirt 14·2 *cm*³ Ag NO₃-Lösung, von der ein Cubikcentimeter 0·00693 *g* Br entsprach. Daraus lässt sich berechnen, dass die Hälfte des im Ganzen verbrauchten Broms sich in diesem Filtrate als Bromwasserstoff vorfand.

Das erhaltene Dibromteträthylphloroglucin war bereits im rohen Zustande rein. Es schmolz bei 80—82° C. und veränderte den Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht. Es bildet farblose platte Nadeln von beträchtlicher Länge.

Die Analyse führte zur Formel C₁₄H₂₀Br₂O₃.

0·2768 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4311 *g* CO₂ und 0·1266 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ Br ₂ O ₃
C.	42·47	42·42
H.	5·07	5·05

Dibromid aus β -Monobromid.

0·6632 *g* reinen und trockenen β -Bromids, gelöst in 10 *g* 80procentigen Alkohols, verbrauchten unter Wasserkühlung bromirt bis zur eben eingetretenen Gelbfärbung 0·3488 *g* Br, während die Theorie 0·3378 *g* Br verlangt. Es wurden 0·7828 *g* trockenen Dibromids erhalten, während 0·828 *g* desselben zu erwarten waren. Im Filtrate fanden sich 50·4% des im Ganzen verbrauchten Broms als Bromwasserstoffsäure. Auch dieses Dibromid besass den unveränderlichen Schmelzpunkt 80—82° und glich in seiner äusseren Erscheinung vollkommen dem aus der α -Verbindung dargestellten. Da auch die Analyse dieselbe Zusammensetzung nachwies, kann an der Identität beider Dibromide nicht gezweifelt werden.

0·3812 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5907 *g* CO₂ und 0·1786 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ Br ₂ O ₃ .
C	42·27	42·42
H	5·20	5·05

Das Dibromteträthylphloroglucin soll kein Hydroxyl enthalten. Man müsste denn annehmen, dass das neu eingetretene Bromatom für Wasserstoff einer Äthylgruppe eingetreten ist. Dazu liegt aber kein nöthigender Grund vor. Dem entsprechend verhält sich das Dibromid gegen kalte Natronlauge vollkommen indifferent. Beim Erwärmen erfährt es eine weitergehende Veränderung, über welche später gesprochen werden soll. Auf keinerlei Weise gelingt es eine Metallverbindung und ebensowenig ein Acetylproduct zu erhalten, so dass wohl angenommen werden kann, man habe es in dieser Verbindung mit einem Dibromteträthyltriketohexamethylen zu thun. Die Vertheilung der vier Äthylgruppen und der Bromatome bleibt vorläufig unentschieden.

Reduction des Dibromids zu Teträthylphloroglucin.

Da die Untersuchung des Dibromids voraussichtlich ein wesentliches Glied in der Reihe von Versuchen bilden wird,

welche wir behufs vollständiger Aufklärung der Constitution des Teträthylphloroglucins und der eigenthümlichen Art von Isomerie seiner Monobromide anzustellen gedenken, hielten wir es für nöthig, jeden Zweifel an der engsten Zusammengehörigkeit desselben mit der bromfreien Muttersubstanz von vornherein zu beheben. Zu diesem Zwecke haben wir das Dibromid durch Einwirkung von Zink und Essigsäure in der Kälte ins Teträthylphloroglucin zurückzuverwandeln gesucht. Der Ersatz der beiden Bromatome durch Wasserstoff gelang ohne jede Schwierigkeit. Wir verfahren dabei gerade so wie bei der Reduction der Monobromide.

Das erhaltene Teträthylphloroglucin schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 209—211° C., und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

0.3321 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.8562 g CO₂ und 0.2800 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₂ O ₃
C.	70.31	70.58
H.	9.39	9.24

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibromteträthylphloroglucin.

Wir haben vorhin bemerkt, dass es uns, wie vorauszusehen, nicht gelungen ist, ein acetylirtes Dibromid des Teträthylphloroglucins darzustellen. Dies bedarf insoferne einer Ergänzung, als es sich gezeigt hat, dass beim Kochen der Bromverbindung mit Essigsäureanhydrid allerdings eine Acetylverbindung entsteht, nur gehört sie nicht dem Dibromid an, sondern ist merkwürdigerweise nichts anderes als Acetylmonobromteträthylphloroglucin. Die Bildung dieser Substanz wird nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Essigsäureanhydrid Wasserstoff gegen ein Bromatom des Dibromids umtauscht.

Aus der nachfolgenden Beschreibung unserer einschlägigen Versuche wird hervorgehen, dass dies wirklich der Fall.

I. Versuch.¹ Reines Dibromid wurde dreiviertel Stunden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten in viel Wasser eingetragen. Die anfangs ölige Ausscheidung war am nächsten Tage zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, die nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure den Schmelzpunkt 65—68° besass, der sich durch Umkrystallisiren aus Petroläther nicht änderte. Das ist auch der Schmelzpunkt des schon beschriebenen acetylrirten Monobromids. Nachfolgende Analyse zeigt, dass es auch dessen Zusammensetzung besitzt.

0·3237g vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6299g CO₂ und 0·1840g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₁ BrO ₃ (OC ₂ H ₃)
C.	53·07	53·48
H.	6·31	6·41

In der vom rohen Acetylproduct abgegossenen Flüssigkeit wurde durch directen Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung hervorgerufen. Wurde aber das Reagens hinzugesetzt, nachdem dieselbe unter Zusatz von überschüssigem chlorfreien Natriumcarbonat einige Zeit gekocht und mit HNO₃ angesäuert worden war, dann entstand eine beträchtliche Fällung von Bromsilber — ein Beweis für die Anwesenheit einer bromorganischen Verbindung in dieser Lösung.

II. Versuch.² 12·3495g trockenen Dibromids wurden mit 100g Essigsäureanhydrid dreiviertel Stunden am Rückfluss-

¹ Das für diesen Versuch verwendete Dibromid wurde durch Schmelzpunktbestimmung und Analyse auf seine Reinheit besonders geprüft. Sm. 80—82°, C 42·77%, H 5·20% statt der berechneten C 42·42% und H 5·05%.

² Das zu diesem Versuche dienende Dibromid schmolz bei 80—82° und enthielt 40·19% Br statt der berechneten 40·40%. Es war demnach rein.

kühler gekocht und im Übrigen bei der Aufarbeitung verfahren wie im Versuch I. Das Rohproduct vom Schmelzpunkte $66-68^{\circ}$ wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und vacuumtrocken gewogen. Sein Gewicht betrug 10.975 g , während vom Acetylproducte des Monobromids 11.195 g zu erwarten waren. Das Filtrat des Rohproductes sammt dem Waschwasser wurde auf 1 l gebracht und zum zehnten Theile derselben Silbernitrat hinzugefügt. Es entstand nur eine sehr geringe Trübung. Ein zweites Zehntel wurde mit einem Überschusse chlorfreier Natronlauge 3 Stunden gekocht, hierauf mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitrat hinzugefügt. Dadurch wurden nun 0.5221 g AgBr gefällt gegenüber den 0.5861 g AgBr, welche hätten erhalten werden sollen, wenn die Hälfte des in $0.1 \times 12.3495\text{ g}$ Dibromid enthaltenen Broms in Form einer organischen, durch Lauge zersetzbaren Bromverbindung ins Filtrat übergegangen wäre.

Das gewonnene Acetylproduct wurde durch alkoholische Kalilauge zu β -Monobromteträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte $115-118^{\circ}$ verseift, welches die dieser Verbindung zukommende Zusammensetzung besass.

0.4195 g vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0.2469 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_5)$
Br	25.04	25.23

Unsere Bemühungen, in den uns noch verbliebenen 800 cm^3 des Filtrates vom rohen Acetylproducte die darin nach unserer Vermuthung enthaltene Monobromessigsäure in Form der Glycolsäure nachzuweisen, schlugen, wahrscheinlich in Folge der sehr grossen Menge von Essigsäure, die daneben vorhanden war, fehl. Zum Nachweise der Bromessigsäure war daher ein weiterer Versuch nöthig geworden.

III. Versuch. Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Dibromid und Essigsäureanhydrid im Verhältnisse von 1 Mol. des einen

2 Mol. des anderen, 5 Stunden im Ölbade am Rückflusskühler auf 140—150° erhitzt, kaum aufeinander eingewirkt hatten¹, wurde das Dibromid mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid (1 Mol. : 4 Mol.) 8 Stunden im Ölbade auf derselben Temperatur erhalten. Die Reaktionsmasse wurde der Destillation im Vacuum vorerst aus dem Wasserbade unterworfen. Was bis 60° C. überging, war nur in seinen höchst siedenden Antheilen schwach bromhältig. Es war dieses Destillat wohl nichts anderes als ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, verunreinigt mit kleinen Mengen bromhaltiger Verbindungen.

Der bis dahin erhaltene dickliche Destillationsrückstand, der noch einen starken, an Acetanhydrid erinnernden Geruch besass, wurde durch Einwerfen eines Krystallfragmentes der Brom-Acetylverbindung theilweise zum Erstarren gebracht und das Filtrat der Ausscheidung wieder in stark luftverdünntem Raume aus dem Ölbade destillirt. Nun ging von etwa 80—120° C. eine farblose, wie Essigsäureanhydrid riechende Flüssigkeit über, ohne dass das Thermometer während dieses Intervalles einen Stillstand zeigte. Dieses Destillat war stark bromhältig. Eine kleine Menge davon mit Wasser zusammengebracht, sank darin als ein schweres Öl unter, das sich im Verlaufe einiger Zeit allmählig löste. Die wässrige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten über Schwefelsäure eine bromhältige krystallinische Säure — wahrscheinlich Bromessigsäure. Die Hauptmenge des Destillates wurde mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zusammengebracht. Dabei trat freiwillige Erwärmung ein. Das Gemisch nahm den Geruch von Essigäther an mit einer scharfen, zu Thränen reizenden Nuance. Nach öfterem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorealcium destillirte unter gewöhnlichen Drucke der grössere Theil bei 74—76° über, bestand demnach aus Essigäther, während, abgesehen von

¹ Wir bemerkten bei dieser Gelegenheit das Auftreten einer kleinen Menge freien Broms. Dies war der Anlass zu der weiteren Beobachtung, dass das Dibromid beim blossen Erhitzen für sich auf 150° freies Brom entstehen lässt und gleichzeitig in einer Untersuchung unzugängliche Producte umgewandelt wird.

kleineren Zwischenfractionen, der Rest zwischen 155—160 C. übergang. Der Siedepunkt des Bromessigsäureäthylesters liegt nach Perkin und Duppa bei 159°.

Auch der Bromgehalt entsprach, allerdings nicht vollkommen genau, dieser Verbindung.

0.2980 g Substanz verbrauchten mit Kalk geglüht und nach Volhard titirt, 19.82 cm³ Silberlösung, von welcher ein Cubikcentimeter 0.00693 g Br entsprach, enthielten also 0.1373 g Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₄ H ₇ BrO ₂
Br	46.08	47.90

Der etwas zu geringe Bromgehalt mag auf Rechnung der bei gewöhnlichem Drucke ausgeführten Destillation zu setzen sein, bei welcher geringe, aber doch deutlich bemerkbare Bromwasserstoffbildung constatirt wurde.

Die Menge des Bromessigäthers blieb weit hinter der erwarteten zurück. Über den Verbleib der noch fehlenden Menge Brom gibt vielleicht die Wahrnehmung Aufschluss, dass der dunkel gefärbte Rückstand der zweiten Vacuumdestillation, obzwar der Menge nach nicht unbedeutend, kein Monobrom-Acetylteträthylphloroglucin mehr gewinnen liess. Nichtsdestoweniger entstand daraus durch Verseifung Monobromteträthylphloroglucin neben anderen schmierigen Producten. Dieses Residuum bestand wohl zum Theile aus Bromacetyl-Bromteträthylphloroglucin, zum Theile aus jenen vorläufig nicht definirten Körpern, welche beim Erhitzen des Dibromids für sich auftreten. Wenn — wie bei Versuch II — mit grossem Überschusse von Essigsäureanhydrid gearbeitet wird, scheint die Bildung von solchen Nebenproducten ausgeschlossen zu sein.

Aus alledem geht klar hervor, dass die Bildung von Acetylbromteträthylphloroglucin bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dibromid auf der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des einen Bromatoms beruht, welche so weit geht, dass dasselbe für Wasserstoff des Essigsäureanhydrids umgetauscht wird. Dadurch entsteht Bromteträthylphloroglucin vorerst wohl der secundären Form, welches nach eingetretener Umlagerung zur

biscundären Verbindung acetyliert wird. Das oben erwähnte bromhaltige und dem Essigsäureanhydrid in manchen Stücken ähnliche Product dürfte kaum etwas anderes sein als entweder Bromessigsäure- Essigsäureanhydrid — $C_2H_3O.O.O.C_2H_2Br$ — oder Bromessigsäureanhydrid — $C_2H_2BrO.O.O.C_2H_2Br$ —, am ehesten wohl ein Gemisch beider.

Einwirkung von Natronlauge auf das Dibromid.

Die Neigung des Dibromids in das Monobromid überzugehen hat sich auch bei einer anderen Gelegenheit in sehr auffälliger Weise bemerkbar gemacht. Es ist bereits gesagt worden, dass die bromreichere Substanz sich gegen Alkalihydroxyd in der Kälte indifferent verhält, beim Erwärmen aber eine weitergehende Veränderung erfährt. Diese besteht nun in einer Umwandlung theils zu Monobromid, theils zu einem bromfreien indifferenten Öle, dessen Natur wir noch nicht kennen und wahrscheinlich auch zu einer bromfreien Substanz sauren Charakters. Dies erhellt aus dem nachfolgenden, so weit es möglich war, quantitativ angestellten Versuche.

4.139 g vacuumtrockenen Dibromids (*a*) wurden mit 100 cm³ fünfprocentiger chlorfreier Natronlauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei bildete sich ein auf der Lösung schwimmendes Öl, welches mit einem Theile des Wassers überdestillirt wurde. Der klare Destillationsrückstand wurde auf 500 cm³ gebracht. Davon wurden 100 cm³ mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und so eine weisse krystallinische Substanz im Betrage von 0.2922 g gefällt, die sich durch den Schmelzpunkt 115—118° als reines β -Monobromid erwies. Im Ganzen hatten sich demnach von diesem 1.463 g gebildet, welche 1.823 g Dibromid (*b*) entsprechen und zur Bildung von einer 0.358 g Br (*c*) äquivalenten Menge KBr Anlass gegeben haben. Das Filtrat vom Monobromid enthielt 0.2704 g Br, welche offenbar in der alkalischen Reactionsflüssigkeit als Bromkalium vorhanden waren. Auf das Ganze umgerechnet beträgt die Menge dieses Bromantheiles 1.352 g (*d*). Die Differenz $a-b=2.493$ g gibt die Quantität Dibromid an, welche nicht zu Monobromid umgewandelt wurde. Sie enthält 1.007 g Br (*e*). Da nun aber $d-c=0.994$ nahezu den Betrag von *e* erreicht, so folgt daraus, dass jener

Rest von Dibromid, welcher nicht in Monobromid übergeführt wurde, seinen ganzen Gehalt an Brom zu Bromkalium umgesetzt hat.

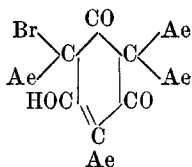
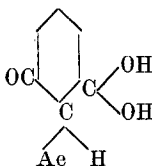
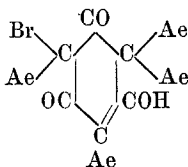
Über den wahrscheinlichen Mechanismus dieser Reaction sprechen wir weiter unten.

Nach der in unserer bereits citirten Abhandlung gegebenen Auffassung ist die Einwirkung von Brom auf Teträthylphloroglucin als eine Aueinanderfolge einer Addition von 2 Atomen Brom und einer Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu denken, welche vorerst zur Bildung eines einfach gebromten Triketons führt, das sich weiterhin durch Wasserstoffwanderung zu einem phenolartigen Monobromid umzuwandeln vermag.¹

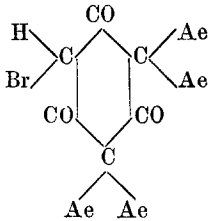
Wir hatten damals keinen Grund, an der Präexistenz von Hydroxyl in beiden Verbindungen zu zweifeln. Nach unseren heutigen Erfahrungen erscheint aber nur das β -Monobromid bestimmt als Hydroxylverbindung charakterisirt. Hingegen konnte keine einzige Thatsache aufgefunden werden, die für den gleichen Charakter der α -Verbindung gesprochen hätte, allerdings aber auch keine Gegenanzeige. Erinnert man sich der vollkommenen gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit der isomeren Verbindungen und der Art der Agentien, welche diese Metamorphosen bewirken, endlich noch besonders des Umstandes, dass bei der Überführung des β -Bromids in die α -Verbindung die Mitwirkung des Wassers vollkommen ausgeschlossen ist, welche allenfalls noch die Umwandlung einer Verbindung von der Formel IV $b\alpha$ in eine von der Structur IV $b\beta$ erklären könnte,² so wird man es verstehen, wenn wir, unsere zu jener Zeit vermuthungsweise ausgesprochene Auffassung der Constitution dieser Verbin-

¹ Monatsh. f. Ch. 1888, S. 882, Formeln Ia bis IV $b\beta$.

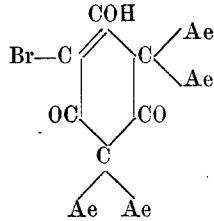
²



dungen verlassend. der Vorstellung eines Falles vollkommener Desmotropie Raum geben, wie sie in vorstehenden Formeln zum Ausdruck kommt.



α -Bromtetraethylphloroglucin.



β -Bromtetraethylphloroglucin.

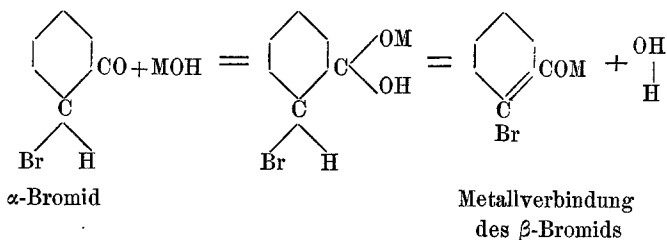
Diese Formeln sind die mit IIIa und IVa bezeichneten, in unserer früheren Mittheilung, und gerade diejenigen, die wir am wenigsten geneigt waren anzunehmen, so lange wir uns nicht überzeugt hielten, dass hier keine Stellungsisomerie vorliege.¹ Wir haben unter den vielen möglichen Formeln — und die Möglichkeiten sind mit den früher von uns gegebenen Ausdrücken bei Weitem noch nicht erschöpft — vorläufig gerade die vorstehenden gewählt hauptsächlich aus Gründen der Wahrscheinlichkeit. Wir hoffen binnen Kurzem aber auch exacte Beweise für dieselben beibringen zu können, die sich namentlich aus weiteren Versuchen über das Dibromid ergeben werden.

Wir wollen nun zeigen, wie weit sich die chemischen Eigenschaften der beiden Bromide mit den für dieselben aufgestellten Formeln in Übereinstimmung befinden und wie wir unter ähnlichen und besser studirten Verbindungen anderer Körpergruppen den weitgehendsten Analogien begegnen.

Die so rasch erfolgende Überführung der α - in die β -Verbindung, beziehungsweise deren Metallderivate lässt sich an der Hand unserer Formeln ganz ungezwungen als Folge einer

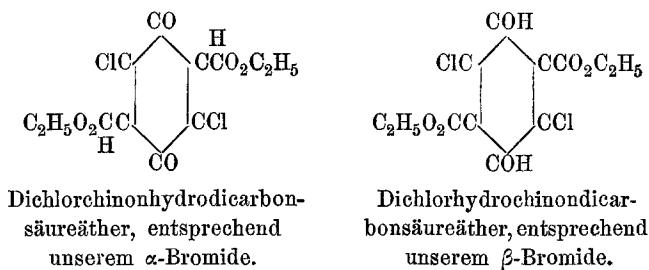
¹ Es ist selbstverständlich, dass noch durch Molekulargewichtsbestimmungen auf Polymerie geprüft werden muss, wenn wir auch wegen der leichten Umwandlung der Isomeren im Zustande der Lösung u. s. w. keine besonderen Hoffnungen auf dieselben setzen.

Anlagerung von Metallhydroxyd und Wiederabspaltung von Wasser auffassen



Der eigentliche Grund der Rückverwandlung der β -Modification in die andere durch Überführung in den gelösten Zustand ist zwar ebensowenig bekannt wie die auffallend ähnliche, durch Lösung in Benzol bewirkte Umlagerung von Dichlorhydrochinondicarbonsäureäthyläther in sein der Chinonform zugehöriges Desmotropes, welche von Hantzsch und Herrmann¹ beobachtet wurde; aber gerade diese weitgehende Analogie dürfte unserer Interpretation wesentlich zur Stütze dienen. Wie bei diesen Verbindungen der blosse Process der Lösung — gleichgiltig aus welchem Grunde — jene intramoleculare Veränderung herbeiführt, die mit dem schliesslichen Platzwechsel zweier Wasserstoffatome endet, derart dass aus der anfangs phenolartigen Verbindung eine chinon- oder ketonartige entsteht, so auch bei unseren beiden Bromiden.

Ein Blick auf die Formeln jener Verbindungen, wie sie von Hantzsch gegeben und begründet werden, wird die Gleichartigkeit der beiden Fälle noch deutlicher machen:

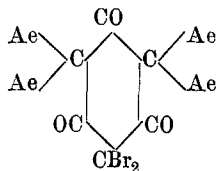


¹ Ber. d. d. ch. G. XXI, 1757. Siehe auch die dort folgende Abhandlung von M. Böniger.

Der so ungleiche Grad von Stabilität, der den desmotropen Verbindungen der Succinylobernsteinsäuregruppe zukömmt, findet sich bei unseren Körpern nicht vor. Sie sind beide in festem Zustande gleich stabil, und zwar, wie es scheint, innerhalb weiter Temperaturgrenzen. Es ist übrigens bemerkenswert, dass bis jetzt keine Anzeichen vorliegen, dass vom Teträthylphloroglucin zwei desmotrope Formen existiren können oder in seinen Reactionen die Erscheinung der Tautomerie zu Tage tritt.

Es könnte auffällig erscheinen, dass beide Bromide in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nicht oder träge auf Brom reagieren. Von der α -Verbindung ist dies ohneweiteres verständlich, von der β -Substanz sollte man bei Annahme unserer Formel glauben, dass sie sich wie das Teträthylphloroglucin verhalten, d. h. 2 Atome Brom addiren und ein Molekül Bromwasserstoff abspalten werde. Es ist indess nicht unmöglich, dass auch hier die leichte Umwandelbarkeit der hochschmelzenden in die niedrig schmelzende Verbindung eine Rolle spielt. Wieso aber der Zusatz von Wasser zum Alkohol die Bromirung beider Monobromide befördert, darüber möchten wir vorläufig nicht einmal Vermuthungen aussprechen.

Die Bildung des gleichen Dibromids aus beiden Isomeren kann sowohl unter Annahme einer Umlagerung während der Bromirung als auch ohne eine solche befriedigend erklärt werden. Bis jetzt liegt kein Grund vor, einer der beiden Interpretationen den Vorzug zu geben. In jedem Falle aber wird man sich das Dibromid unter der Formel



vorzustellen haben, welche auch die besondere Neigung der Verbindung, ein Atom Brom durch Wasserstoff ersetzen zu lassen, unserem Verständnisse näher rückt. Verhält sich ja auch das bis zu einem gewissen Grade vergleichbare secundäre Hexachlor-

phloroglucin von Zincke und Kegel¹ ganz ähnlich, insofern es bereits durch ein so gelinde wirkendes Reductionsmittel wie Jodkalium oder Zinnchlorür in Trichlorphloroglucin übergeht. Es wäre recht gut möglich und gewiss des Versuches werth, zu sehen, ob das Zincke'sche Hexachlorid nicht mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise reagirt wie unser Dibromid.

In Consequenz der zwischen beiden Körpern bestehenden Analogie müsste Triacetyltrichlorphloroglucin entstehen und das Essigsäureanhydrid in seine Chlorsubstitutionsproducte umgewandelt werden.

Wir behalten uns vor, eine Spaltung des Dibromteträthylphloroglucins in ähnlicher Weise zu versuchen, wie sie beim Hexachlorphloroglucin mit so schönem Erfolge von Zincke durchgeführt wurde. Sie müsste, wenn unsere Formel die Constitution der Verbindung richtig wiedergibt, zu symmetrischem Teträthylacetone und zu Dibromessigsäure oder deren Zersetzungsproducten führen. Wir halten es gar nicht für ausgeschlossen, dass die beschriebene Einwirkung von Natron auf das Dibromid die gewünschte Spaltung wirklich herbeigeführt hat, und dass in dem dabei auftretenden bromfreien Öle jenes Keton vorliegt. Die Bildung von Monobromid aus einem Theile des Dibromids müsste dann als die Folge der reducirenden Wirkung der Glyoxylsäure betrachtet werden, welche durch die Dibromessigsäure hindurch entstehen müsste. Sowie wir wieder neues Material beschafft haben werden, wollen wir auf diesen wichtigen Versuch zurückkommen.

Anhangsweise mögen uns einige Bemerkungen gestattet sein, zu welchen uns die Lecture der höchst interessanten Abhandlung von Zincke und Kegel¹ über die Chlorirung des Phloroglucins veranlasst.

Die Autoren scheinen bei der Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach der Will'schen Methode gewissen Schwierigkeiten begegnet zu sein. Uns hat diese Art der Reinigung stets ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat ergeben,

sowohl was die Reinheit als auch was die Ausbeute des nach ihr gewonnenen Phloroglucins anbelangt, wenn wir gewisse Vorsichtsmassregeln gebrauchten. Wir haben vorerst die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Kaliumcarbonatlösung des käuflichen Phloroglucins nach Möglichkeit beschränkt, indem wir das Kochen behufs Überführung in die Kaliumsalze der Carbonsäuren in grossen Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes durchführten. Der vollständigen und raschen Umwandlung des Diresorcins und Phloroglucins in die Carbonsäuren kann dies — nebenbei bemerkt — nur förderlich sein.

Die Carbonatlösung wurde im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und hierauf mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Carbonsäuren zum grossen Theile gefällt wurden, zum Theile aber gelöst blieben. Der gefällte Antheil wurde abfiltrirt und gewaschen, der gelöste vermittels Äther der Flüssigkeit entzogen und beide vereinigt durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser zerlegt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde von der Diresorcincarbonsäure abfiltrirt und aus dem Filtrate das Phloroglucin vermittels Äther abgeschieden. Alle mit Äther geschüttelten verdünnten Lösungen wurden nach dem Einengen abermals mit Äther behandelt. Worauf aber ein ganz besonderes Augenmerk zu richten ist, das ist die Beschaffenheit des Äthers. Gewöhnlicher käuflicher Äther liefert merkwürdigerweise neben krystallisirtem Phloroglucin beträchtliche Mengen eines davon ganz verschiedenen Harzes, und zwar aus demselben Handelsproducte, welches bei Anwendung von gereinigtem Äther von diesem Harze nichts, von Phloroglucin aber eine gute Ausbeute gibt. Wir reinigten den Äther, indem wir ihn unter öfterem Umschütteln mit Kalilauge stehen liessen und dann abdestillirten. Dabei schieden sich immer bald mehr, bald weniger Aldehydharz ab, so dass wir geneigt sind, die Bildung jenes Harzes, welche die Ausbeute an Phloroglucin beeinträchtigt, auf die Gegenwart von Aldehyd oder von sonstigen Producten der freiwilligen Oxydation des Äthers zurückzuführen. Durch eigene Versuche, welche gelegentlich weitergeführt werden sollen, ist uns bekannt, dass Phloroglucin eine eminente Fähigkeit besitzt, sich mit aldehyd- oder ketonartigen Verbindungen zu condensiren.

Wir haben aus 150g käuflichem Phloroglucin 108g und aus 250g eines anderen Handelspräparates 195g reinen Phloroglucins erhalten.

Dr. O. Margulies zeigt in einer bereits veröffentlichten Arbeit, die er im Einverständnisse mit uns durchgeführt, dass das von ihm dargestellte Hexamethylphloroglucin mit Jodwasserstoffsäure in Isobuttersäure, Kohlensäure und in ein Heptan zerfällt, welchem wahrscheinlich die Constitution

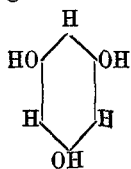


zukommt. Wir stellen uns vor, dass das Hexamethylphloroglucin vorerst in Dimethylmalonsäure und symmetrisches Tetramethylaceton zerfallen ist, welches durch die Jodwasserstoffsäure zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reducirt wird, während die Dimethylmalonsäure bei der oberhalb ihres Zersetzungspunktes liegenden Temperatur dem bekannten Zerfalle in CO_2 und Fettsäure unterliegt. Diese Ansicht findet sich in der Abhandlung von Margulies bereits ausgesprochen.

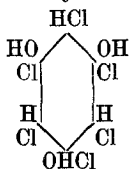
Die Analogie mit dem Zerfalle des Hexachlorphloroglucins in Dichloressigsäure, Kohlendioxyd und symmetrisches Tetrachloraceton ist unverkennbar, wenn auch Zincke und Kegel nicht geneigt sind, eine intermediäre Bildung von Dichlormalonsäure anzunehmen.

Nur weil wir die Untersuchung von Zincke und Kegel in diesem Theile für abgeschlossen ansehen, möchten wir uns erlauben, unsere Meinung über die Bildungsweise des Hexachlorphloroglucins sowie über die Constitution des Trichlorphloroglucins auszusprechen, eine Ansicht, welche in einigen Punkten von der jener Forscher abweicht, in anderen vielleicht geeignet sein könnte, neue, für die Beurtheilung des Trichlorproductes nicht ganz belanglose Versuche anzuregen, ohne dass wir damit unserer Interpretation eine übergrosse Wichtigkeit beimessen wollen.

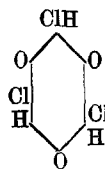
Man könnte sich die erste Einwirkung des Halogens als eine Addition von 6 Atomen Chlor vorstellen und die Bildung des Trichlorphloroglucins als Folge des Zerfalles eines unbeständigen intermediären Chlorhydrins ansehen.



Phloroglucin



Chlorhydrin



Trichlorphloro-
glucin

Das Trichlorphloroglucin, welches dann der weiteren Chlorierung verfällt, sollte consequenter Weise ein secundäres Phloroglucinderivat sein. Dagegen scheint die Existenz des Trichlorphloroglucintriacetats zu sprechen. Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass das Trichlorid zu den tautomeren Substanzen gehört, vielleicht sogar in desmotropen Formen auftritt. Es wäre übrigens nicht unmöglich, dass solcher desmotropischer Zustände hier weit mehr als bloss zwei vorkommen könnten.