

Über methyilirte Phloroglucine

von

Alfons Spitzer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1890.)

Die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin führte, wie Margulies fand, zu alkylirten Phloroglucinen. Die Ausbeuten waren jedoch bei wiederholten Darstellungen einerseits nicht sehr befriedigend, andererseits waren die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper wechselnde. Ich versuchte deshalb geeignete Bedingungen zu finden und fand ein bedeutend grössere Ausbeuten lieferndes Verfahren, indem ich statt Kali metallisches Natrium und alle Substanzen trocken anwandte.

Bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurde in entwässertem Methylalkohol gelöst und dem Verhältnisse von 1 Molekül Phloroglucin zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Atomen Natrium entsprechend, Natrium in Methylalkohol gelöst in die Lösung von Phloroglucin eingetragen und Jodmethyl zutropfen gelassen. Die Operation wurde am Rückflusskühler unter Abhaltung von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade ausgeführt und der Kolbeninhalt so lange erwärmt, bis keine alkalische Reaction mehr zu bemerken war. Hierauf wurde Methylalkohol und unangegriffenes Jodmethyl abdestillirt und neuerdings die 6 Atomen Natrium entsprechende Menge Natrium in Methylalkohol gelöst und die entsprechende Menge Jodmethyl einwirken gelassen. Die weitere Verarbeitung wurde nach dem von Herzig und Zeisel¹ angegebenen Verfahren vorgenommen. Das Verfahren beruht auf dem verschie-

¹ Monatshefte für Chemie, IX, S. 217.

denen Verhalten der alkylirten Phloroglucine gegen Kali. Hexamethylphloroglucin und ein öliger, aus Äthern der methylirten Phloroglucine bestehender Antheil sind darin unlöslich, während Penta-, Tetramethylphloroglucin und ein noch nicht untersuchter Rückstand darin löslich sind.

Das so erhaltene, krystallisirte Hexamethylphloroglucin wurde mit Wasserdampf destillirt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Der in Alkalien lösliche Antheil wurde nach seiner Abscheidung durch Säure mit überhitztem Wasserdampf destillirt und so eine Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Antheilen bewirkt. Die letzteren wurden in Form einer schwarzen, der Untersuchung nicht zugänglichen Masse erhalten. Der mit Wasserdampf flüchtige Antheil, in weissen Krystallen übergehend, wurde zunächst mit heissem Benzol behandelt, wobei der grössere Theil in Lösung ging, während ein kleinerer Theil ungelöst blieb. Der in Benzol lösliche Antheil wurde nach dem Abdestilliren des Benzols wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und schliesslich in kleinen Nadeln erhalten, die unter Umständen sich nach Verlauf von wenigen Tagen an der Luft gelb färben und dann zusammen backen, indem gleichzeitig saurer Geruch bemerkbar wird.

Margulies hatte diesen Körper für Tetramethylphloroglucin gehalten, doch wurde er nach eingehender Untersuchung als Pentamethylphloroglucin erkannt. Der in Benzol unlösliche Antheil, ebenfalls aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, wurde von Margulies für Trimethylphloroglucin gehalten, erwies sich aber, wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin:

I. 0·2425 g Substanz lieferten 0·585 g CO₂ und 0·1695 g H₂O.

II. 0·2483 g Substanz lieferten 0·5964 g CO₂ und 0·1748 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₃
	I.	II.	
C	65·79	65·50	65·93
H	7·76	7·82	7·69

Vollkommen sichergestellt könnte dies indess nur durch eine ebenso eingehende Untersuchung werden, wie ich sie an das Pentamethylphloroglucin gewendet habe. Geringe Mengen von Tetramethylphloroglucin wurden in den methylalkoholischen Mutterlaugen des Pentamethylphloroglucins vorgefunden.

Das in Kali unlösliche Öl endlich wurde am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge Salzsäure von der Dichte 1.1 sechs Stunden lang erhitzt und lieferte bei der Verarbeitung weitere Mengen von Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin.

Es wurden so, von 140 g wasserfreiem Phloroglucin ausgehend, gewonnen:

42 g öliges Product	} in Alkalien
110 g krystallisiertes Hexamethylphloroglucin	
12 g mit Wasserdampf nicht flüchtiger Antheil	} in Alkalien
33 g mit Wasserdampf flüchtiger Antheil	
	} löslich.

Hexamethylphloroglucin.

Hexamethylphloroglucin wies den von Margulies angegebenen Schmelzpunkt von 80° auf und zeigte einen Siedepunkt von 241° uncorr., 247.7° corr.

Hexamethylphloroglucin ist zwar schon von Margulies studirt und in seiner Constitution erkannt worden, diese Untersuchung bedurfte indess noch hie und da einer Ergänzung. Margulies vermuthet, dass der durch Jodwasserstoff bewirkten Überführung des Hexamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Diisopropylmethan eine Spaltung in Dimethylmalonsäure und Diisopropylketon vorhergehe, von denen das letztere bei der hohen Versuchstemperatur (200°) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff übergehe. Es schien wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Annahme, wenigstens soweit sie sich auf die Bildung des Ketons bezieht, zu prüfen, indem statt der Jodwasserstoffsäure ein adneres Agens von nicht reducirenden Eigenschaften als Mittel zur Spaltung herangezogen wurde. Unter solchen Umständen musste das hypothetisch angenommene Keton wirklich erhalten werden. Ich konnte nun constatiren, dass 50%ige Schwefelsäure, noch besser aber 40%ige Salzsäure in dem angedeuteten Sinne bei 180 — 190° auf Hexamethylphloroglucin einwirken.

Je 2 g Hexamethylphloroglucin wurden in Röhren mit 20 cm³ concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 190° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich die Krystalle der ursprünglichen Verbindung in ein braunes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Öl umgewandelt. Die Röhren wurden geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kali neutralisirt und die indifferenten flüchtigen Körper abdestillirt. Das im Destillate aufschwimmende Öl wurde in der üblichen Weise isolirt, auch der gelöste Antheil desselben durch eine Reihe von Destillationen gewonnen. Mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterzogen, wurde der grösste Theil desselben als ein bei 121—125° übergehendes, wasserhelles Öl von stark aromatischem Geruche erhalten. So wurden bei einer Operation aus 22 g 8·3 g Keton, bei einer andern aus 20 g 7·5 g Keton gewonnen.

Auf 100 Theile Hexamethylphloroglucin ergibt sich

Gefunden	Berechnet
37·73 ⁰ / ₀ 37·50 ⁰ / ₀	54·28 ⁰ / ₀ Keton.

Die Verbrennungen des Körpers ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·2257 g Substanz lieferten 0·6065 g CO₂ und 0·2568 g H₂O.
 II. 0·2032 g Substanz lieferten 0·5456 g CO₂ und 0·2258 g H₂O.
 III. 0·1975 g Substanz lieferten 0·5272 g CO₂ und 0·2155 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₇ H ₁₄ O
C	73·28	73·27	73·30	73·68 ¹
H	12·64	12·34	12·12	12·28

Die Analyse führte demnach zur Formel C₇H₁₄O als Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung. Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte, welche nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt wurde, bestätigt.

¹ Die für Analyse I und II verwendete Substanz einerseits und für III andererseits entstammte verschiedenen Darstellungen.

0·0737 g Substanz lieferten bei einem reducirten Barometerstande von 751·78 mm 16·7 cm³ feuchter Luft bei einer Versuchstemperatur von 19°, wobei die Stopfencorrectur von 0·6 cm³ Luft noch in Abrechnung zu bringen ist.

Es wurde so die auf Luft bezogene Dampfdichte 3·92, die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte 56·58 gefunden, während sich für C₇H₁₄O 57 berechnet.

Das Verhalten bei der Oxydation entsprach den für das Diisopropylketon vorliegenden Angaben.

1 g Keton wurde mit 3·6 g K₂Cr₂O₇, 3·5 g H₂SO₄ und Wasser sechs Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich Druck und liess sich Kohlensäure nachweisen. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Das saure Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und die einem Drittel der verbrauchten Kalilauge äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt und destillirt. Zum Destillationsrückstand, welcher mit Wasser verdünnt wurde, wurde, um das zweite Drittel der flüchtigen Säuren freizumachen, dieselbe Schwefelsäuremenge hinzugefügt und nach dem Übertreiben der frei gewordenen Säure aus dem Rückstande in derselben Weise eine dritte Säurefraction gewonnen. Die erste Fraction lieferte bei entsprechender Behandlung ein in Blättchen krystallisirendes Silbersalz von der Zusammensetzung des buttersauren Silbers, enthielt demnach bloss Isobuttersäure. Das aus der dritten Fraction dargestellte Silbersalz wies die charakteristische Form und auch die Zusammensetzung des essigsauren Silbers auf.

I. Fraction:

0·2076 g Silbersalz lieferten beim Glühen 0·1153 g Ag entsprechend 55·54% Ag statt 55·38%.

II. Fraction:

0·2955 g Silbersalz lieferten 0·1775 g Ag entsprechend 60·07%.

III. Fraction:

0·213 g Silbersalz lieferten 0·1325 g Ag entsprechend 64·04% Ag statt 64·66% berechnet.

Neben dem Diisopropylketon war bei der Verarbeitung der Einwirkungsproducte der Salzsäure auf Hexamethylphloroglucin noch ein neutraler Destillationsrückstand erhalten worden, der neben Chlorkalium isobuttersaures Kalium enthalten sollte und

auch wirklich, wie in dem Folgenden gezeigt wird, enthielt. Derselbe wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und bei grosser Verdünnung abermals der Destillation unterworfen. Unter diesen Umständen ging vorerst nur die organische Säure, die in zwei Fractionen aufgefangen wurde, über, und wenn die Destillation unterbrochen wurde, sobald das Destillat anfang, kaum sauer überzugehen, konnte in der Flüssigkeit, die überdestillirt war, keine Spur von Salzsäure nachgewiesen werden.

Das aus der ersten Fraction erhaltene Calciumsalz wich in Wasser- und Metallgehalt um 2, beziehungsweise um 1% von den für isobuttersaures Calcium berechneten Werthen ab, während das Calciumsalz der 2. Fraction genügend scharf für Calciumisobutyrat stimmte.

Substanz, zwischen Filtrirpapier abgepresst, wog 0·3965 g, im Xylolbade getrocknet 0·2810 g abgegebenes Wasser 0·1155 g, entsprechend 29·13% statt 29·6% berechnet.

Substanz lieferte bis zur Gewichtskonstanz gegläht 0·0735 g CaO, entsprechend 26·15%, statt 26·17% CaO berechnet.

Aus den von der Analyse verbliebenen Resten wurde durch Destillation mit 10%iger Phosphorsäurelösung die organische Säure freigemacht, überdestillirt und in das Silbersalz verwandelt. Nun zeigten die Silbersalze aus beiden Fractionen die Zusammensetzung sowie die charakteristische Form des isobuttersauren Silbers.

I. Fraction:

0·2679 g Silbersalz lieferten 0·1477 g Ag, 55·13% Ag entsprechend.

II. Fraction:

0·5185 g Silbersalz lieferten 0·2855 g Ag, 55·06% Ag entsprechend, während sich für isobuttersaures Silber 55·38% berechnet.

Pentamethylphloroglucin.

Pentamethylphloroglucin zeigte den von Margulies für Tetramethylphloroglucin angegebenen Schmelzpunkt 114°. Zu seinen physikalischen Eigenschaften ist noch sein Siedepunkt, welcher bei 254—256° uncorrectirt (261·6—263·8° correctirt) liegt, nachzutragen.

Die Abweichungen meiner Analysen von denen Margulies's die im Durchschnitte 1·4% beim Kohlenstoff und 0·5% beim

Wasserstoff betragen, dürften von der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung herkommen. Ich war immer darauf bedacht, die Substanz möglichst rasch zu trocknen und möglichst kurze Zeit an der Luft verweilen zu lassen.¹ Die Analysen stimmten auf Pentamethylphloroglucin.

I. 0·2075 *g* Substanz lieferten 0·5142 *g* CO₂ und 0·1559 *g* H₂O.

II. 0·2254 *g* Substanz lieferten 0·5532 *g* CO₂ und 0·1629 *g* H₂O.

III. 0·1866 *g* Substanz lieferten 0·4614 *g* CO₂ und 0·1368 *g* H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{16}O_3$	$C_{10}H_{14}O_3$
C	67·58	66·93	67·35	67·35	65·93
H	8·32	8·03	8·14	8·16	7·69

Da die für Penta- und Tetramethylphloroglucin verlangten Zahlen nicht sehr von einander abweichen, würde ich Bedenken tragen, die Verbindung für Pentamethylphloroglucin zu erklären, wenn ich nicht durch die weiter unten beschriebenen Spaltungen desselben einen strengeren Beweis für meine Behauptungen beizubringen vermöchte.

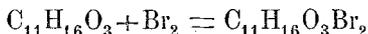
Bromirung des Pentamethylphloroglucins.

Pentamethylphloroglucin nimmt in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte unter vollkommener Entfärbung Brom auf. Wird mit dem Zusatze des Halogens fortgefahren, bis Gelbfärbung eingetreten ist und dann mit Wasser versetzt, so fällt ein bromhaltiger krystallisirter Körper heraus, während das Filtrat die Hälfte des zugesetzten Broms als Bromwasserstoffsäure enthält.

1. 2·466 *g* im Vacuum getrockneter Substanz wurden in 23 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, mit kaltem Wasser gekühlt und bis zur sichtbaren und dauernden Gelbfärbung aus einer

¹ Die geringe Widerstandsfähigkeit der Verbindung gegenüber Luft-sauerstoff machte es nothwendig, dieselbe in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren. Unter diesen Umständen veränderte sie sich nicht merklich.

capillar ausgezogenen Pipette Brom zutropfen gelassen. Es wurden davon 2·316 *g* verbraucht, während der Gleichung



2·013 *g* Brom entspricht.

Wäre das Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätten 2·1678 *g* Brom verbraucht werden sollen. Diese Art von Bromirung ist wegen ihrer nicht genügend grossen Genauigkeit kaum geeignet, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wohl aber konnte festgestellt werden, dass circa 50% des zugesetzten Broms nach dem Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser und Absaugen der so erhaltenen Krystalle als Bromwasserstoff im Filtrate gelöst waren. In einem aliquoten Theile des Filtrates wurde vermittelt Silberrnitratlösung die Bromwasserstoffsäure quantitativ bestimmt und aus dem erhaltenen Bromsilber die im Gesamtfiltrate enthaltene Menge des Broms berechnet, so wurde festgestellt, dass 1·1902 *g* Brom, das ist 51·38% der Gesamtmenge bei der Bromirung der oben angegebenen Menge des Pentamethylphloroglucins Bromwasserstoff gegeben hatten.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·5287 *g* Pentamethylphloroglucin in 20 *g* Methylalkohol gelöst und 1·9252 *g* Brom statt 2·064 *g* Brom verbraucht. Im Filtrate konnte 0·983 *g* Brom oder 51·06% der Gesamtbrommenge als HBr nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Versuche wurden 4·731 *g* Substanz in 21 *g* Methylalkohol gelöst, 3·51 *g* Brom statt 3·86 *g* Brom verbraucht und im Filtrate 1·8295 *g* Brom, entsprechend 52·12% der verbrauchten Gesamtbrommenge erhalten.

Herzig und Zeisel haben gezeigt, dass Tetraäthylphloroglucin in absolut alkoholischer Lösung sich mit zwei Atomen Brom umsetzt und dass durch Versetzen mit Wasser Monobromtetraäthylphloroglucin ausgefällt wird. Monobromtetraäthylphloroglucin in verdünntem Alkohol gelöst, ist nun abermals im Stande Brom unter Bildung von Dibromtetraäthylphloroglucin zu addiren. Wäre das von mir als Pentamethylphloroglucin bezeichnete Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätte man hier ein ganz ähnliches Verhalten erwarten müssen. Es hat sich aber gezeigt, dass das mit Wasser ausgefällte Bromproduct nicht mehr im Stande ist

von Neuem Brom aufzunehmen. Ein gleiches Verhalten zeigt Herzig's und Zeisel's Pentaäthylphloroglucin. Abermals ein Grund, das bei 114° schmelzende Methylphloroglucin für Penta- und nicht für Tetramethylphloroglucin zu halten.

Das wiederholt umkrystallisirte Bromproduct wurde in schönen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkte $75-76^{\circ}$ erhalten, und es ergaben die Analysen folgendes Resultat:

I. 0.2757 g Substanz lieferten 0.4786 g CO_2 und 0.135 g H_2O .

II. 0.3039 g Substanz lieferten 0.5283 g CO_2 und 0.1455 g H_2O .

III. 0.2609 g Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0.1758 g AgBr .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$
C.	47.33	47.32	—	48	45.80
H	5.44	5.31	—	5.45	5.34
Br	—	—	28.67	29.09	30.65

Die Zusammensetzung dieser Verbindung entfernt sich demnach von der des Monobromtetramethylphloroglucins beträchtlich, während sie der des Pentaproductes, was den Kohlenstoff anbelangt, in nicht ganz befriedigender Weise nahe kommt.

Spaltung des Monobrompentamethylphloroglucins durch Natronlauge.

Das Bromproduct wurde am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit 1%iger Natronlauge, in der es unlöslich ist, erhitzt. Nach Beendigung der Reaction war das schön krystallisirte Bromproduct verschwunden und stark aromatischer Geruch wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde im alkalischen Zustande einer Destillation unterworfen, wobei ein Öl übergieng, welches abgehoben, getrocknet, den Siedepunkt $122-125^{\circ}$ uncorrectirt ($123.7-126.5$ corr.) aufwies. Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.1661 g Substanz lieferten 0.4469 g C_2O und 0.1811 g H_2O .

II. 0.1905 g Substanz lieferten 0.5119 g CO_2 und 0.2082 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{14}O$
C.	73·28	73·37	73·68
H	12·14	12·10	12·28

Aus diesen Analysen ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel $C_7H_{14}O$ des Diisopropylketons. Volle Bestätigung dafür ergab die Dampfdichtebestimmung.

0·041 g Substanz lieferten bei einem reducirten Drucke von 753·34 mm 9·5 cm^3 feuchter Luft bei einer Temperatur von 15° C. In Abzug ist ferner die Stöpselcorrectur im Betrage von 0·78 cm^3 zu bringen. Dichte bezogen auf Luft, gefunden 3·98, Dichte bezogen auf Wasserstoff, gefunden 57·45 statt 57 berechnet.

Oxydation des Ketons.

Das Oxydationsgemisch wurde so gewählt, dass auf ein Molekül Keton zwei Atome Sauerstoff kamen. Die Operation wurde in einer Einschmelzröhre durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° bewerkstelligt. Die Röhre wurde geöffnet, der Inhalt verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und zwei Fractionen gemacht.

I. Fraction:

0·1308 g Silbersalz lieferten 0·072 g Ag, 55·04% entsprechend.

II. Fraction:

0·2253 g Silbersalz lieferten 0·127 g Ag, entsprechend 56·37%.

Es war demnach vielleicht neben geringen Mengen Essigsäure Isobuttersäure entstanden, während auf Aceton, dessen Bildung zu erwarten gewesen wäre, der geringen Substanzmenge wegen nicht Rücksicht genommen werden konnte. Bei der Behandlung des Bromproductes mit 1% iger Natronlauge war nach dem Abdestilliren des Ketons ein Rückstand erhalten worden, welcher organische Säuren enthalten sollte, doch ist die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zu Ende geführt worden.

Weder die Analyse des präsumptiven Pentamethylphloroglucins noch auch die Zerlegung des Bromderivates mit starken Basen hat mit vollkommener Sicherheit entscheiden lassen, ob dieser Körper, wie Margulies behauptet, durch Eintritt von vier

oder, wie ich in der vorliegenden Arbeit bereits anticipirt habe, durch Eintritt von fünf Methylgruppen in das Molekül des ursprünglichen Phloroglucins entstanden ist. Vollkommen befriedigenden Aufschluss über diesen Punkt und in Zusammenhalt mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung auch über die Vertheilung der fünf Methylgruppen und des letzten Wasserstoffatoms des Phloroglucins in demselben gab der nachfolgende Versuch, welcher die Hydrolyse der Verbindung bezweckte und auch wirklich herbeiführte.

Spaltung des Pentamethylphloroglucins mit 20%iger Salzsäure.

8 g Pentamethylphloroglucin wurden, und zwar je 2 g mit 20 cm³ 20%iger Salzsäure drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren konnte ein bedeutender Druck beobachtet werden und es war reichlich Kohlensäure nachweisbar. Der gesammte Röhreninhalt wurde mit Kali neutralisirt und die indifferenten Körper überdestillirt. Im Destillate wurde eine Ölschicht erhalten, die, der üblichen Behandlung unterzogen, den Siedepunkt 117°—122° uncorrectirt, 118°6—123°8 correctirt, besass.

Das so erhaltene Keton wog 3½ g, entsprechend 43·75%, statt 58·16% berechnet.

Analyse des Ketons:

0·1838 g Substanz lieferten 0·4926 g CO₂ und 0·1995 g H₂O.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für	
	Diisopropylketon	Äthylisopropylketon
C 73·09	73·68	72
H 12·06	12·28	12

Die Dampfdichte wurde nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt und ergab folgende Daten:

0·1318 g Substanz lieferten 30·5 cm³ feuchter Luft bei 20½° und einem reducirten Barometerstand von 729·17 mm. Stöpselcorrectur wurde zu 0·78 cm³ gefunden.

Aus diesen Daten berechnet sich die auf Luft bezogene Dichte von 3·96, auf Wasserstoff bezogene Dichte von 57·43, während sich für Diisopropylketon 57, für Äthylisopropylketon 50 berechnet.

Der neutralisirte und vom Keton befreite Röhreninhalt wurde mit Salzsäure im Überschusse versetzt und in stark verdünntem Zustande so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Die saure Reaction rührte nicht von Salzsäure, sondern nur von organischen Säuren her, da das Destillat bloss bis zu diesem Punkte aufgefangen, sich als chlorfrei erwies. Das Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und durch die Methode des ungenügenden Zusatzes von Schwefelsäure und darauffolgender Destillation vier Säurefractionen isolirt, welche durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze verwandelt wurden.

I. Fraction:

0·3073 g in schönen Blättchen krystallisirendes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0·1735 g Ag, entsprechend 56·43% Ag, während die Theorie für Isobuttersäure 55·38% verlangt.

II. Fraction:

Ging durch einen Unfall verloren.

III. Fraction:

0·2543 g Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0·149 g Ag, entsprechend 58·59% Ag, während sich für propionsaures Silber 59·66% Ag berechnet.

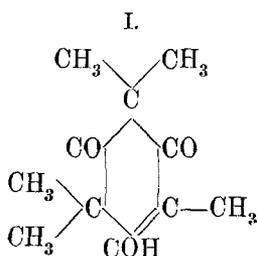
IV. Fraction:

0·3962 g Silbersalz, in wolligen verfilzten Nadelchen erhalten, liessen beim Glühen 0·237 g Ag zurück, entsprechend 59·82%. Für Propionsäure 59·66% Ag berechnet.

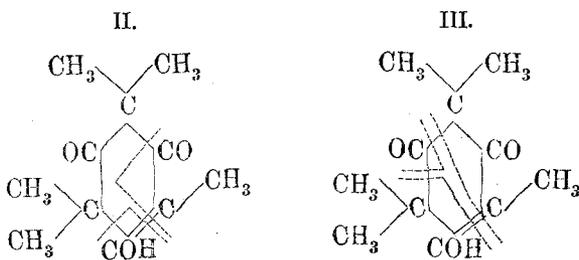
Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen, dass Diisopropylketon und möglicherweise daneben Äthylisopropylketon, mit Bestimmtheit aber, dass Isobuttersäure, Propionsäure und Kohlensäure entstanden sind. Die Summen der im Diisopropylketon und in der Propionsäure vorhandenen Methylgruppen, das ist 5, ergibt somit mit Bestimmtheit, dass die von mir erhaltene Substanz Pentamethylphloroglucin ist. Zwar ist neben der Propionsäure auch Isobuttersäure als Spaltungsproduct aufgetreten, es ist jedoch klar, dass dies nur die Folge einer zweiten, nebenher verlaufenden Reaction, einer Spaltung des Pentamethylphloroglucins nach einer andern Richtung hin, sein kann. Die Anzahl der Methylgruppen in dem hypothetischen Äthylisopropylketon und

in der Isobuttersäure ist ebenfalls 5, und ist hiemit auch ein, wenn auch nicht ganz zuverlässiger Beweis für die Constitution des Pentamethylphloroglucins erbracht.

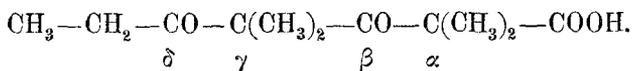
Die Einwirkung von Basen auf das gebromte Pentamethylphloroglucin hat mit voller Evidenz die Existenz von symmetrischen Tetramethylaceton ergeben und nun lässt sich, nachdem die 5. CH_3 -Gruppe nachgewiesen ist, nachdem auch gezeigt worden ist, dass das Pentamethylphloroglucin eine Hydroxylverbindung ist, für dasselbe kaum eine andere Formel als die mit I. bezeichnete aufstellen.



Im Schema II. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Propionsäure einerseits, Kohlensäure und Diisopropylketon andererseits führt und im Schema III. der Zerfall des Pentamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Äthylisopropylketon.



Über den Mechanismus dieser Spaltungen könnte man sich folgende, vorläufig allerdings nicht beweisbare Vorstellung machen: Durch Aufnahme von Wasser wird der Ring an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt und es entsteht eine complicirte Diketonsäure:



Je nachdem nun durch weitere Aufnahme von Wasser die Bindung zwischen dem α und β , oder dem γ und δ Kohlenstoffatome gesprengt wird, entsteht Isobuttersäure oder Propionsäure. Im ersteren Falle würde intermediär Propionyldimethylacetessigsäure entstehen, deren Zerfall in Äthylisopropylketon ganz analog wäre der Spaltung des Acetessigesters in Aceton und Kohlensäure; im zweiten Falle entstünde neben der Propionsäure Isobutyridimethylacetessigsäure, die zur Bildung von Diisopropylketon und Kohlensäure, als weiteren Spaltungsproducten führen muss. Wie man sich immer diesen intermediären Vorgang, der sich der directen Beobachtung entzieht, vorstellen mag, die oben aufgestellte Formel des Pentamethylphloroglucins scheint mir durch diese Spaltung festgestellt.

Oxydation des Pentamethylphloroglucins.

Gelegentliche Beobachtungen von Herzig und Zeisel über die Oxydirbarkeit von Pentaäthylphloroglucin durch Luftsauerstoff, sowie meine eigenen Wahrnehmungen, dass das Pentamethylphloroglucin an der Luft nicht haltbar ist, sondern unter gleichzeitiger Gelbfärbung und dem Hervortreten sauren Geruchs zu einer dicklichen Flüssigkeit zerfließt, haben mich veranlasst, die bei der freiwilligen Oxydation des Körpers auftretenden Producte eingehender zu studiren.

Über Pentamethylphloroglucin wurde wochenlang Luft geleitet und die etwa entweichenden flüchtigen Säuren, Kohlensäure inbegriffen, durch vorgelegtes Barytwasser zurückgehalten. Das Barytwasser schied, obwohl es gegen die atmosphärische Kohlensäure geschützt war, reichliche Mengen von BaCO_3 aus. Es wurde nicht gewartet, bis das Barytwasser durch die mittelst des Gasstromes übergerissenen Säuredämpfe seine alkalische Reaction verloren hatte, sondern schon vorher öfters erneuert. Diese Waschflüssigkeiten wurden, bevor noch die Oxydation von Pentamethylphloroglucin vollständig beendet war, vereinigt mit Salzsäure angesäuert, der Destillation unterworfen, so lange noch saures Destillat überging. Mit den ersten Antheilen des Wassers ging ein Öl von dem Geruche des Diisopropylketons über, welches in bekannter Weise isolirt und getrocknet, den Siedepunkt

121°—125° uncorrectirt (122·8°—126·9° correctirt) zcigte und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1689 g Keton ergaben 0·4531 g CO₂ und 0·185 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₄ O
C	73·16	73·68
H	12·16	12·28

Es lag wirklich Diisopropylketon vor.

Der wässerige Theil des oben erwähnten sauren Destillates ergab in bereits mehrfach erwähnter Weise vier Säurefractionen, aus deren erster und letzter Fraction Silbersalze gemacht wurden, welche den Analysen nach auf Silberacetat stimmten.

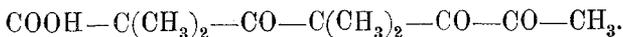
I. Fraction:

0·3205 g Substanz lieferten 0·1965 g Ag, entsprechend 64·42% Ag.

IV. Fraction:

0·1567 g Substanz lieferten 0·1012 g g, Aentsprechend 64·58% Ag, für essigsäures Silber berechnet 64·66%.

Daraus ergibt sich, dass bei der Oxydation von Pentamethylphloroglucin mit Luftsauerstoff, Essigsäure, Kohlensäure und Diisopropylketon entstanden sind. Wir finden vier Methylgruppen des Pentamethylphloroglucins im Diisopropylketon, während die fünfte Methylgruppe in der Essigsäure sich befindet. Diese Spaltung könnte auf folgende Weise erklärt werden. Die doppelte Bindung des Pentamethylphloroglucins wird gesprengt, während gleichzeitig die freiwerdenden Valenzen der Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gesättigt werden. Es wäre die Bildung folgenden Körpers anzunehmen:



Es lässt sich denken, dass das Molekül dieser hypothetischen Triketonsäure unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zwischen den benachbarten Carbonylen gespalten werde einerseits zu einer symmetrischen Tetramethylketonglutarsäure, andererseits zu Essigsäure. Die Carboxyle der zweibasischen Ketonsäuren müssten, weil in der β -Stellung zum Carbonyl be-

findlich, gerade so leicht als Kohlensäure abspaltbar sein wie das Carboxyl der Acetessigsäure und anderer Ketonsäuren. Dadurch würde das Auftreten von Tetramethylaceton und Kohlensäure, wie ich glaube, befriedigend erklärt. Die Annahme der intermediären Bildung einer Orthodiketonsäure würde gleichzeitig, eine allerdings nicht ins Gewicht fallende Erscheinung, welche die Selbstoxydation des Pentamethylphloroglucins begleitet, zu erklären geeignet sein. Ich meine das Auftreten einer rothgelben Färbung, die im ersten Stadium der Oxydation des Pentamethylphloroglucins und unter Anderem auch beim Umkrystallisiren dieser Verbindung aus Benzol in den letzten Mutterlaugen wahrzunehmen ist. Orthodiketone sind nach allen vorliegenden Erfahrungen gelb gefärbte Körper.
