

## Über Tetramethylphloroglucin

von

Alfons Spitzer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1890.)

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Phloroglucin entsteht, wie ich bereits gezeigt habe,<sup>1</sup> Hexa-, Pentamethylphloroglucin als Hauptproduct, während als Nebenproduct ein Körper isolirt wurde, der sich wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin erwies. Um die Constitution dieses Körpers zu bestimmen, betrat ich denselben Weg wie bei Hexa- und Pentamethylphloroglucin, indem ich auf den genannten Körper Salzsäure unter Druck einwirken liess.

Ich verwendete auf je 1 g Substanz 20 cm<sup>3</sup> 40% iger Salzsäure und erhitzte das Gemisch auf 200° sieben Stunden lang. Hierauf wurden die Röhren geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte, der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, neutralisirt und der Destillation unterzogen. Es ging hierbei ein aromatisch riechendes Öl über, welches abgehoben und getrocknet wurde. Es wurden so von 4½ g Substanz ausgehend, 1·4 g Öl gewonnen.

Es konnte ein Siedepunkt von 98·1—125·9 corrigirt beobachtet werden. Das Öl wurde nun wiederholt mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, bis keine Abnahme des Volums mehr zu bemerken war. Hierauf wurde das Öl, welches nicht in Bisulfidlösung gegangen war, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt. Eine Siedepunktbestimmung konnte wegen der geringen Menge der Substanz nicht vorgenommen werden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XI, S. 104.

0·1468 *g* Substanz lieferten 0·3951 *g* CO<sub>2</sub> und 0·161 *g* H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
C . . . . .	73·39	73·68
H . . . . .	12·17	12·28

Diese Substanz erwies sich also der Verbrennung nach als Diisopropylketon.

Der in Natriumbisulfitlösung gegangene Antheil des Öles konnte wegen der geringen Menge nicht isolirt werden.

Der nach dem Abdestilliren der Ketone verbleibende Rückstand wurde angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt und durch ungenügenden Zusatz von titrirter Schwefelsäure und darauf folgendes Destilliren acht Säurefractionen freigemacht.

Die zwei ersten und die drei letzten Säurefractionen wurden durch Kochen mit Silberoxyd in die Silbersalze verwandelt.

I. Fraction:

0·2983 *g* in Blättchen krystallisirender Substanz lieferten 0·162 *g* Ag, 54·31% Ag entsprechend, während sich für Isobuttersäure 55·38% berechnet.

II. Fraction:

0·2353 *g* in schönen Blättchen krystallisirender Substanz hinterliessen beim Glühen 0·1295 *g* Ag, entsprechend 55·03% Ag statt 55·38% berechnet.

VI. Fraction:

0·276 *g* Substanz lieferten 0·163 *g* Ag, entsprechend 59·09% Ag.

VII. Fraction:

0·2425 *g* in Nadelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 63·30% Ag.

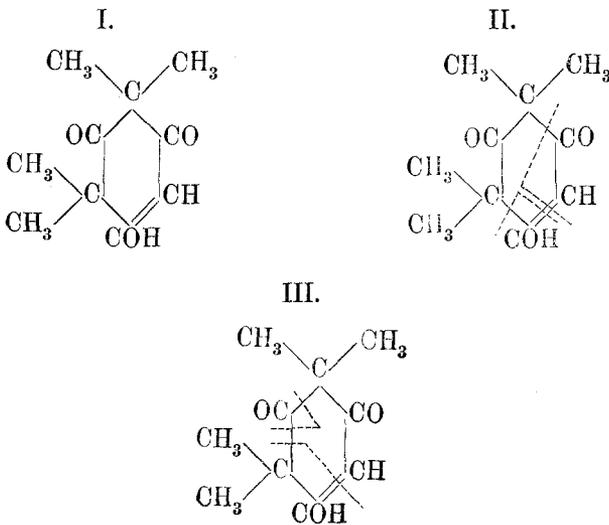
VIII. Fraction:

0·2225 *g* in Nadelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 64·04% Ag, während sich für essigsaures Silber 64·66% Ag berechnet.

Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen mit Bestimmtheit, dass Essigsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure einerseits, Diisopropylketon andererseits entstanden sind.

Wahrscheinlich ist es, dass neben Diisopropylketon auch Methylisopropylketon entstanden ist, eben jenes Keton, welches in Natriumbisulfidlösung gegangen war und bei der Siedepunktsbestimmung des ursprünglich erhaltenen Öles eine bedeutende Herabminderung des Siedepunktes bewirkt hatte.

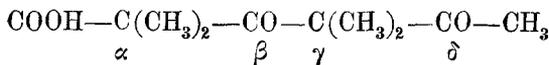
Tetramethylphloroglucin besitzt höchst wahrscheinlich folgende mit I. bezeichnete Constitutionsformel.



Im Schema II. ist die Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Diisopropylketon, Essigsäure, Kohlensäure führt.

Im Schema III. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Methylisopropylketon, Isobuttersäure und Kohlensäure führt.

Man könnte sich über den Verlauf der Reaction eine der Einwirkung von Salzsäure auf Pentamethylphloroglucin ganz ähnliche Vorstellung machen. Die doppelte Bindung wird gesprengt und die freiwerdenden Valenzen durch die Bestandtheile des Wassers gesättigt.



Wird das Molekül zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  gespalten, so entstünde Isobuttersäure und Dimethylacetessigsäure, welche zur Bildung von Methylisopropylketon führen würde. Tritt die Spaltung zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  ein, so erhielten wir Essigsäure und Isobutyryl-dimethylessigsäure, welche unter dem Einfluss der Säure die Ketonspaltung in Diisopropylketon und Kohlensäure erleiden würde.

Es ist hiemit die Stellung der vier Methylgruppen im Tetramethylphloroglucin nachgewiesen.

---