

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(V. Mittheilung)

von

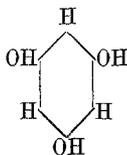
J. Herzig und S. Zeisel.

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

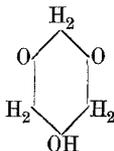
Die Äthylirung des Resorcins.

Die Erfahrungen, die wir bei der Alkylierung des Phloroglucins¹ zu machen Gelegenheit hatten, haben uns voraussehen lassen, dass im Allgemeinen mehratomige Phenole, welche mindestens zwei ihrer Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich gegenüber dem Eintritte von Alkoholradicalen dem Phloroglucin analog verhalten werden.

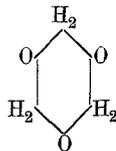
So wie dieses unter den von uns eingehaltenen Bedingungen aus der tertiären Form



in die bisecondäre



und secundäre Form



übergeht und in diesen Formen zu den entsprechenden homologen Triketonen, beziehungsweise homologen Diketophenolen und den

¹ Monatshefte f. Chemie, IX. 217, 882.

Äthern der letzteren alkylirt wird, so sollten in anderen dem Phloroglucin in der Stellung der Hydroxyle vergleichbaren Phenolen sich durch das Mittel der Alkylierung ähnliche Umlagerungen nachweisen lassen.

Unsere in dieser Richtung unternommenen orientirenden Versuche haben schon ohne eingehendes Studium der in den einzelnen Fällen entstandenen Verbindungen zu einer Bestätigung unserer Voraussicht geführt. In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Mittheilung¹ haben wir gezeigt, dass die in Kali unlöslichen Producte der Äthylirung des Resorcins, Diresorcins, Pyrogallols und Oxyhydrochinons durch ihren höheren Kohlenstoff- und geringeren Äthoxylgehalt die Gegenwart von Homologen der Muttersubstanzen oder von Äthern derselben (neben den wahren Phenoläthern) verrathen.

Wir haben uns seither eingehender mit der Äthylirung des Resorcins, Orcins und Diresorcins beschäftigt und erlauben uns in der vorliegenden Abhandlung über die aus der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Resorcin hervorgehenden Substanzen zu berichten.

Der erschöpfenden Bearbeitung des Gegenstandes haben sich allerdings mannigfache Schwierigkeiten technischer Art in den Weg gestellt. Indessen ermöglichen unsere Versuche selbst in ihrem jetzigen, theilweise noch lückenhaften Zustande zu zeigen, dass in der That die Umsetzung von Jodäthyl und Resorcinkalium in gar nicht unerheblichem Betrage in demselben Sinne verläuft, wie die Wechselwirkung zwischen Phloroglucinkalium und Jodäthyl.

Wir haben neben anderen, noch nicht genügend untersuchten Producten ein Tetraäthylresorcin zu isoliren vermocht, welches eine der Äthylgruppen an Sauerstoff gebunden enthält. Durch Salzsäure wird es in ein einwerthiges Phenol $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OH)$ umgewandelt, welches sein zweites Sauerstoffatom unzweifelhaft als Carbonyl enthält und somit als secundär-tertiäres² Triäthylresorcin anzusehen ist.

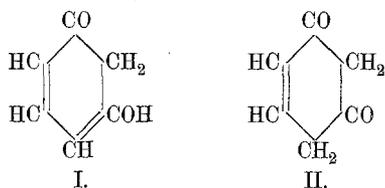
Die Existenz des Trioxims des Phloroglucins und die Überführung des Phloroglucins in seine sechsfach alkylirten Homologen

¹ Monatsh. f. Ch., X, 144.

² Wir werden künftighin für secundär und tertiär sec. u. t. gebrauchen.

der secundären Form beweisen, dass unter Umständen auch sämtliche Hydroxylwasserstoffe eines mehratomigen Phenols sich an benachbarte CH-Gruppen begeben und so die Bildung von Methylene neben Carbonylgruppen veranlassen können. Wenn sich die Hydroxyle in der Metastellung befunden haben, entsteht durch diese Umlagerung ein- oder mehreremal in demselben Moleküle der Atomecomplex $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$. Es ist nun schon seit geraumer Zeit bekannt, wie sehr reactiv die Wasserstoffatome eines „entocarbonylen“ Methylens in offenen Kohlenstoffketten sind. Unsere Untersuchungen über die alkylierten Phloroglucine haben gezeigt, dass diese Reactionsfähigkeit auch dann nicht verloren geht, wenn die CH_2 -Reste Glieder eines geschlossenen Ringsystems bilden.

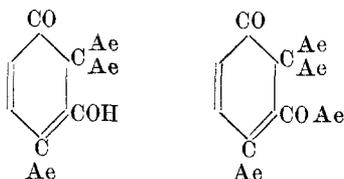
Übertragen wir diese aus dem Verhalten des Phloroglucins abgeleitete Betrachtungsweise auf das Resorcin, so werden wir die Möglichkeit seiner Umlagerung zu dem entsprechenden Ketophenol (I) und weiterhin zu einem Diketon (II) oder in anderer Ausdrucksweise zu sec.-t. und sec. Resorcin zugeben müssen.



Ob die Fixirung des Resorcins in diesen Formen jemals gelingen wird, mag dahingestellt bleiben. Wir halten dies sogar für mehr als zweifelhaft. Denn eben die ausserordentliche Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffatoms, welche unter günstigen Umständen — und als solcher stellt sich, äusserlich angesehen, die alkalische Reaction einer Phenollösung dar — die Umlagerung in die secundären Verbindungen zur Folge hat, wird bei Aufhebung dieser Bedingungen den rückläufigen Bindungswechsel bewirken.

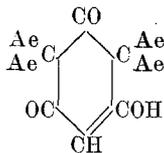
Hingegen glauben wir in unserem Triäthylresorcin ein Derivat dieses sec.-t. Resorcins und im Tetraäthylresorcin den Äthyläther dieses alkylierten Ketophenols gewonnen zu haben.

Die von uns für diese Verbindungen in Anspruch genommenen Formeln

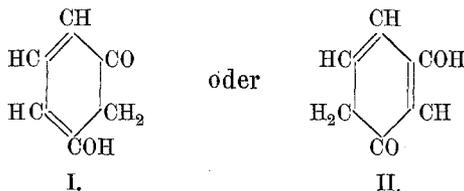


ruhen auf der nothwendigen Voraussetzung, dass das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten (secundären) Form äthylirt wird.

Die Nothwendigkeit dieser Voraussetzung erhellt aus folgenden Betrachtungen. Aus dem Verlaufe der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Tetraäthylphloroglucin,¹ für welches binnen Kurzem zu veröffentliche, bereits vollendete Versuche die Structurformel



ergeben haben, darf geschlossen werden, dass nicht einmal der Wasserstoff der Methingruppe, die sich zwischen $=CO$ und $\equiv C(OH)$ befindet, durch Alkyl ersetzbar ist. Sonst wäre die Verbindung in biscundäres Pentaäthylphloroglucin oder dessen Äthyläther überführbar, während thatsächlich ausschliesslich Tetraäthylphloroglucinäthyläther entsteht. Es ist daher der Schluss gestattet, dass im partiell umgelagerten Resorcin der Formel



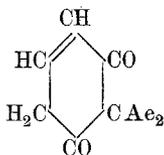
keine der Methingruppen, die zum Theil sogar unter hiefür ungünstigere Bedingungen gestellt sind, alkylierbar wäre. Ja selbst die Annahme des Eintrittes von zwei Alkoholresten in das Methylen der Formel I und II wäre, wenn man den festen Boden der Thatsachen nicht verlassen will, nicht ohneweiteres gestattet,

¹ Monatsh. f. Ch., IX, 887.

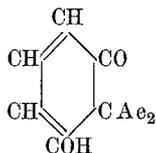
wenn wir auch damit nicht behaupten wollen, dass eine Alkylierung eines solchen CH_2 ganz ausgeschlossen sei. Man kennt einfach Verbindungen, in denen eine solche Gruppe bestimmt vorhanden ist, nicht und kann daher über das Verhalten eines derartigen Methylens nichts aussagen. Aber selbst zugegeben, dass die Wasserstoffatome desselben durch zwei Alkylreste ersetzbar wären, wie soll man den Eintritt des dritten Äthyls erklären, da es feststeht, dass die Methingruppen unter unseren Versuchsbedingungen Alkoholradicale nicht aufzunehmen vermögen?

Allerdings sind auch mit der Annahme einer vollständigen Umlagerung des Resorcins während der Äthylirung nicht alle Schwierigkeiten in der Interpretation der Bildung des Triäthylresorcins behoben.

Nach unseren Erfahrungen beim Phloroglucin haben wir ein äthylreicheres Resorcin als



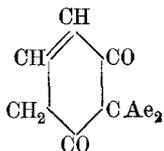
oder dessen Umlagerungsproduct



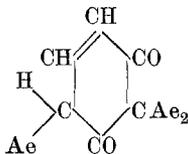
nicht erwarten können: Statt dessen sehen wir ein secundär-tertiäres dreifach äthylirtes Resorcin auftreten.

Wir sind daher genöthigt, zuzugeben, dass in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen des secundären Resorcins sich — wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom — als reaktionsfähig erweist.

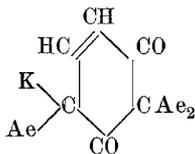
Aus der Verbindung



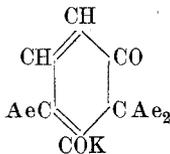
die wir nicht festzuhalten vermochten, entsteht durch weitere Äthylirung die Verbindung



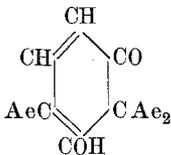
und zwar ist dieselbe in der Reactionsmasse entweder als



oder bereits in der umgelagerten Form



enthalten. Sie geht im ersteren Falle beim Ansäuern der Lösung durch Umlagerung, im letzteren direct ohne jede Umlagerung in



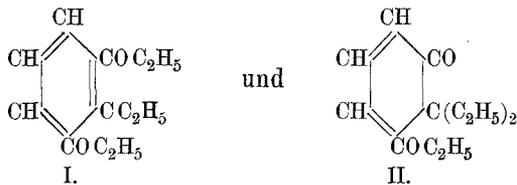
über.

Wir sind keineswegs gesonnen, uns mit dieser indirecten und vielfach bloss auf Analogien gestützten Schlussweise zu begnügen. Doch müssen wir gestehen, dass wir vorläufig eine Methode der glatten Spaltung des Triäthylresorcins, die zu einem directen Constitutionsbeweise führen könnte, noch nicht aufgefunden haben.

Sollte sich, wie wir hoffen, die von uns aufgestellte Structurformel des Triäthylresorcins durch Spaltungsversuche exact beweisen lassen, so wäre damit ein unserer Meinung nach zwingendes Argument für die der Kekulé'schen Benzolformel ent-

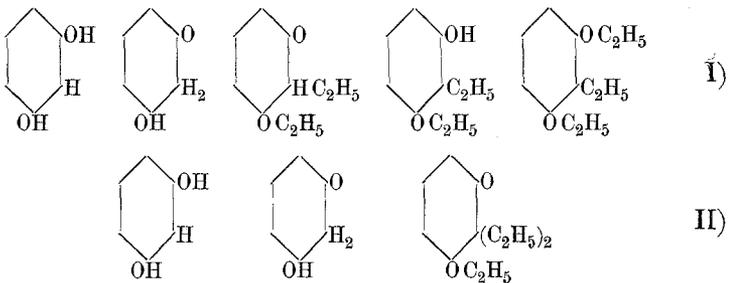
sprechende Constitution des Resorcins gewonnen. Denn weder die Claus'sche, noch die Prismenformel führen zur Bildung eines entocarbonylen Methylens, wenn man daran festhält, dass die Umlagerung durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffes gegen ein Kohlenstoffatom bewirkt wird, welches mit dem hydroxylhaltigen in directer Bindung steht. Die eingehende Discussion unserer Beobachtungen nach dieser Richtung hin behalten wir einer späteren Publication vor.

Unsere weiteren Beobachtungen gestatten uns, allerdings mit einigem Vorbehalte, auszusprechen, dass neben diesem Tetraäthylresorcin auch Triäthylresorcin oder richtiger mindestens zwei Triäthylresorcine gebildet werden. Aus dem Äthoxylgehalte dieses Gemenges und seinem Verhalten gegen Chlor- und Jodwasserstoffsäure kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier die Verbindungen $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_3(C_2H_5)_2.(OC_2H_5)O$ vorliegen, denen vielleicht die Formeln



zukommen.

Die Umlagerungs- und Alkylierungsphasen, die zur Bildung solcher Körper führen könnten, sind durch die nachfolgenden Formeln veranschaulicht.



Die beiden Verbindungen besitzen jedoch, wie es scheint, sehr naheliegende Siedepunkte und konnten daher durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden.

Die den beiden Äthern entsprechenden Phenole konnten wir bisher nicht genauer studiren. Das erstere ist voraussichtlich durch directe Zerlegung seines Äthers nicht zu gewinnen, da es sich dabei ähnlich wie das Resorcin selbst in ein amorphes Anhydrid zu verwandeln scheint. Zur Gewinnung des zweiten Phenols aber müsste eine weit grössere Menge des Gemisches verarbeitet werden, als uns bisher davon zu Gebote stand.

Bei der Darstellung der äthylirten Resorcine haben wir immer einen sehr grossen Überschuss von Kali und Jodäthyl auf das Phenol einwirken lassen. Zu je 100 *g* reinen, in 1 *l* absoluten Alkohols gelösten Resorcins wurden 204 *g* Kaliumhydroxyd hinzugefügt, bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler erwärmt, dann bis zum Aufhören des Kochens erkalten gelassen und endlich in die noch heisse Flüssigkeit 567 *g* Jodäthyl langsam eintropfen gelassen. Das Erwärmen auf dem Wasserbade wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt. Dazu waren in der Regel 2—3 Stunden nothwendig. Hierauf wurde wieder dieselbe Menge Kali in der Reactionsflüssigkeit gelöst, Jodäthyl hinzugefügt und neuerdings bis zur Neutralität gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Alkohols aus dem Wasserbade wurde das Öl mit Wasser ausgefällt, der braunen Flüssigkeit mit Äther vollständig entzogen und der Äther wiederholt mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Als die wässerige Lauge sich nicht färbte, wurden 20—30 *cm*³ etwa fünfprocentiger alkoholischer Kalilauge zugemischt, nach halbstündigem Stehen mit Wasser versetzt und die wässerige Schichte von der ätherischen geschieden. Durch diesen mehrfach wiederholten Zusatz von alkoholischer Kalilauge und Wasser wurde dem Äther der letzte Rest phenolartiger Körper entzogen. Die in die kalische Lösung übergegangenen Antheile der Reactionsproducte, ihrer Menge nach gegenüber den in Kali unlöslichen weit zurücktretend, wurden vorläufig nicht untersucht und werden hier nicht weiter erwähnt werden. Die in Äther gelöst gebliebenen Körper hinterblieben nach der Destillation aus dem Wasserbade als bräunliche, stark und aromatisch riechende Flüssigkeit, die vor der fractionirten Destillation durch längeres Erhitzen auf circa

60° im Vacuum von Alkohol und Wasser befreit wurde. In diesem Zustande betrug die aus 294 g Resorcin gewonnene Menge des Rohproductes 454 g oder 154% des Ausgangsmaterials.

Nach dreimaliger fractionirter Destillation unter 40 mm wurden folgende Fractionen erhalten:

1. Von 135 bis 140° C.	195 g
2. " 140 " 145	46
3. " 145 " 150	41
4. " 150 " 155	45
5. " 155 " 160	17
6. " 160 " 170	73
7. " 170 " 190	17
Theiriger Rückstand	10

Die Fractionen 1 und 2, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, ergaben vorwiegend einen zwischen 228—232° siedenden Antheil, welcher seinem Siedepunkte nach der bereits bekannte Diäthyläther des Resorcins hätte sein sollen. In Wirklichkeit aber bestand er allerdings zum grössten Theile aus dieser Verbindung, die im reinen Zustande bisher gewiss nicht bekannt war, enthielt jedoch noch eine zweite Substanz, über deren Natur uns bisher nichts bekannt geworden ist.

Die übrigen Fractionen lieferten nach sehr oft wiederholter fractionirter Destillation unter 19—20 mm Druck als Hauptfractionen einen bei 146—151 und einen bei 160—165° siedenden Antheil. Von ersterem wurden schliesslich 72, von letzterem 45 g gewonnen. Der Rest vertheilte sich auf die Zwischenfractionen und die bei jeder Destillation unvermeidlichen Rückstände und Verluste. Die Zwischenfractionen, sowie die oberhalb 165—180° siedenden Antheile wogen je einzeln zwischen 5 und 10 g. In ihrem relativen Mengenverhältnisse trat während der letzten und vorletzten Destillation keine Verschiebung mehr ein.

Die Fraction 146—151 erwies sich als ein Gemisch von zwei Körpern von naheliegendem Siedepunkten. Über die wahrscheinliche Natur seiner Bestandtheile haben wir uns schon in der Einleitung ausgesprochen.

Der bei 160—165° siedende Antheil endlich ist als Äthyläther des sec.-t. Triäthylresorcins erkannt worden. Die Producte

dieser Darstellung sollen bei der Angabe der aus ihnen erhaltenen analytischen Daten mit *a* bezeichnet werden.

Das Mengenverhältniss der an Resorciindiäthyläther reichen, der die Triäthylverbindungen und der das Tetraäthylresorcin enthaltenden Fractionen I, II und III verändert sich erheblich, selbst wenn man immer einen grossen Überschuss von Jodäthyl und Kali beibehält, sobald man von der vorhin geschilderten Arbeitsweise abweicht. So erhielten wir bei einer zweiten Darstellung, deren Producte später mit *b* bezeichnet werden sollen, aus 242 *g* in Kali unlöslichen „Resorcinöles“ von I 167 *g*, von II 39 *g* und endlich von III 12 *g*. Von II gingen nach möglichst weit getriebener fractionirter Destillation 36 *g* unter einem Drucke von 21 *mm* bei 145—150°, von III unter demselben Drucke 10 *g* bei 164—167° über. In Procenten des Rohöles ausgedrückt lieferte an äthylreichen Endproducten

	II	III	II : III	II+III : Rohöl
Darstellung <i>a</i> ..	16	10	1·6 : 1	1 : 3·9
„ <i>b</i> ..	15	4	3·8 : 1	1 : 5·3

Bei dieser Darstellung wurden zu der heissen alkoholischen Resorcinlösung dreimal hintereinander doppelt-moleculare Mengen von Kali und Jodäthyl eingetragen. Im Übrigen wurde genau so verfahren wie bei Versuch *a*.

Resorciindiäthyläther.

Da wir diesen Körper in Folge seiner von uns zum ersten Male constatirten Krystallisationsfähigkeit reiner erhalten haben als er bisher bekannt war, sehen wir uns genöthigt, auf die von uns angewandte Reinigungsmethode und die Eigenschaften der reinen Verbindung näher einzugehen.

Es wurde bereits bemerkt, dass der bei 135—145° unter 40 *mm* Druck siedende Antheil, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, hauptsächlich eine bei 228—232° siedendes Product lieferte. Dieses, längere Zeit starker Kälte ausgesetzt, erstarrte grösstentheils zu derben Krystallen, welche, von der flüssigen Mutterlauge getrennt und wieder geschmolzen, so oft einem partiellen Ausfrierungsprocesse unterworfen wurden, als sich ihr Schmelzpunkt noch erheblich änderte. Schliesslich erhielten wir eine sich durch die Zusammensetzung als reiner Resorciindiäthyl-

äther documentirende Verbindung in Form schiefer Prismen, die oft mehrere Centimeter lang, vollkommen durchsichtig und farblos waren und bei 12.4° C. schmolzen.¹ Die Verbindung siedete unter dem auf 0° reducirten Luftdrucke von 756 mm bei $234.4\text{--}235.2^{\circ}$ C. (corr.). (Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden betrug 4.7 .) Der Siedepunkt des Resorcin-diäthyläthers wird von anderen Autoren nicht immer gleich angegeben. Nach Barth (Berl. Ber. 11, S. 1569) siedet die Verbindung bei $235\text{--}236^{\circ}$, nach Pukall (Berl. Ber. 20, S. 1141) bei $228\text{--}230^{\circ}$. Beide Angaben dürften, da nichts Anderes an den citirten Stellen bemerkt wird, als uncorrectirte Werthe anzusehen sein.

Die Substanz besass einen charakteristischen, zwar aromatischen, auf die Dauer aber unangenehmen Geruch. Eine kleine Menge derselben in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen Kaliumnitrit versetzt, färbte sich nach Zusatz concentrirter Salzsäure prachtvoll und intensiv smaragdgrün. Fügt man jedoch vor dem Zusatze von Salzsäure etwas mehr salpetrigsaures Kalium hinzu, so erhält man eine rein rothgelbe Färbung. Die dabei wahrscheinlich entstehenden Nitrosoprodukte haben wir nicht weiter untersucht.

Bei der Analyse lieferte der reine Resorcin-diäthyläther folgende Werthe:

- I. 0.3348 g Substanz lieferten 0.8875 g Kohlensäure und 0.2560 g Wasser.²
 II. 0.2417 g Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0.6820 g Jodsilber.
 III. 0.2851 g Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0.7992 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
	I.	II.	III.	
C	72.29	—	—	72.29
H	8.49	—	—	8.43
OC_2H_5 . .	—	54.02	53.68	54.21

¹ Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren mittelst eines Thermometers in einer grösseren Menge im Schmelzen begriffener Substanz bestimmt.

² Sämmtliche in dieser Arbeit vorkommenden Elementaranalysen sind mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt worden.

Es mag hier bemerkt werden, dass der Resorcindiäthyläther, bloss durch fractionirte Destillation gereinigt, einen unveränderlichen Siedepunkt bei 228—232° C. (uncorr.) zeigt, und bei der Analyse zwar im Kohlenstoffe und Wasserstoffe zur Theorie stimmende Werthe lieferte, hingegen einen merklich niedrigeren Äthoxylgehalt aufwies. In diesem Zustande färbte er sich auch bei der Chlorirung oder Bromirung in Eisessiglösung violettroth, während die durch Krystallisation gereinigte Verbindung unter diesen Umständen farblos bleibt.

Die Färbung, welche demnach nur der Verunreinigung zukommt, ist durch die bei der Einwirkung von Halogen auftretende Halogenwasserstoffsäure bedingt, da sie auch eintritt, wenn man zur Eisessiglösung des unreinen Resorcindiäthyläthers rauchende Salzsäure hinzufügt.

Auch der nach Habermann¹ durch Erhitzen von Resorein, Kali und methylschwefelsaurem Kalium von Hönig² dargestellte Resorcinmethyläther muss eine ähnliche Verbindung enthalten haben, da er beim Einleiten von Chlor in seine essigsäure Lösung nach Angabe dieses Autors dunkelviolett wird. Wir zweifeln nicht, dass der reine Dimethyläther des Resorcins bei der Chlorirung keine auffallende Farbenveränderung gezeigt hätte.

Wir behalten uns vor, die durch Halogenwasserstoffsäure violett werdende Substanz, welche sich beim Ausfrieren des Resorcindiäthyläthers in den flüssigbleibenden Antheilen anhäuft, zu isoliren und eingehend zu studiren.

α - und β -Dibromresorcindiäthyläther.

Bei der Bromirung konnten, gleichgiltig, ob wir von dem vollkommen oder bloss annähernd reinen Äther ausgingen, stets zwei (stellungs-) isomere Dibromderivate desselben erhalten werden. Nur wenn ein Product, welches relativ viel der violett werdenden Substanz enthielt, bromirt wurde, trat noch ein dritter Körper in Form eines gelblichen, in Alkohol sehr leicht löslichen Harzes auf. Wir beschränken uns vorläufig darauf, die Darstellung der Bromide aus der reinen Verbindung zu beschreiben.

¹ Berl. Ber. 10, S. 867.

² Berl. Ber. 11, S. 1041.

Der Äther wurde in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und ohne Kühlung unter fortwährendem Schütteln Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung zutropfen gelassen. Der Überschuss des Broms wurde durch etwas schweflige Säure entfernt, die Bromproducte durch Wasser vollständig ausgefällt und nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das in weitaus überwiegender Menge auftretende α -Bromid konnte so leicht in langen dünnen, farblosen Prismen von unveränderlichem Schmelzpunkte $100-101^\circ$ gewonnen werden. Das β -Bromid, im reinen Zustande constant bei $75-77^\circ$ schmelzend, konnte von hartnäckig anhaftender α -Substanz nur dadurch befreit werden, dass zu seiner Lösung in Essigsäure successive so lange kleine Mengen von Wasser hinzugefügt wurden, als die bei Erkalten ausgeschiedenen Fractionen ihren Schmelzpunkt noch immer änderten. Dabei fällt vorerst hauptsächlich das schwer lösliche α -Bromid aus. Die letzte Mutterlauge lässt auf Zusatz von viel Wasser die Hauptmenge des β -Bromids fallen, welche nun nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure rein ist. So erhielten wir es immer in Form farbloser Nadelehen.

Die Analyse der α -Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

0·3314 g vacuumtrockener Substanz lieferten 0·4468 g Kohlensäure und 0·1134 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
C	36·78	37·03
H	3·79	3·70

Die β -Verbindung ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·2298 g vacuumtrockener Substanz lieferten 0·3082 g Kohlensäure und 0·0818 g Wasser.

II. 0·1576 g vacuumtrockener Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2272 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C	36·57	—	37·03
H	3·95	—	3·70
OC_2H_5 . . .	—	27·62	27·78

Gemenge der Triäthylresorcine.

Die Darstellung *a* ergab als nächste grössere Fraction ein bei 146—151° (19 *mm*) übergehendes gelbliches Öl, dem bei der Darstellung *b* ein bei 145—148° (23 *mm*) siedender Antheil entsprach. Diese beiden Präparate, wie man sieht, in ihren Siedepunkten etwas verschieden, lieferten zwar Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, die mit den von der Formel $C_6H_5(C_2H_5)_3O_2$ geforderten gut übereinstimmen, differirten aber nicht unerheblich in ihrem Äthoxylgehalte, welcher ausserdem beide Male keinem stoechiometrisch berechenbaren Werthe entsprach. Schon daraus ist zu entnehmen, dass hier Gemenge von fallweise wechselnden Quantitäten mindestens zweier sich durch die Zahl ihrer Äthoxylgruppen unterscheidender Verbindungen vorgelegen sind. Das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren macht es sehr wahrscheinlich, dass die eine derselben, und zwar die in grösserer Menge auftretende, ein Homologes des Resorcindiäthyläthers der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ ist, woraus sich weiter ergibt, dass die andere zwar gleichfalls ein Triäthylresorcin wäre, welches jedoch nur Ein Äthoxyl enthalten dürfte.

Die Präparate der Darstellungen *a* und *b* gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

- Ia. 0·2331 *g* Substanz lieferten 0·6358 *g* Kohlensäure und 0·2012 *g* Wasser.
 IIa. 0·1957 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3933 *g* Jodsilber.
 Ib. 0·2611 *g* Substanz lieferten 0·7095 *g* Kohlensäure und 0·2191 *g* Wasser.
 IIb. 0·3124 *g* " " 0·8468 " " 0·2619 " "
 IIIb. 0·1939 *g* " " 0·5239 " " 0·1569 " "
 IVb. 0·3154 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·7119 *g* Jodsilber.
 Vb. 0·2078 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·4669 *g* Jodsilber.

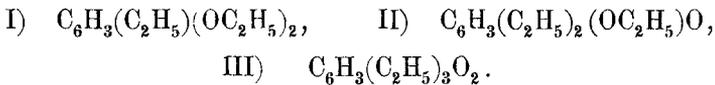
In 100 Theilen:

	Gefunden						
	Ia.	IIa.	Ib.	IIb.	IIIb.	IVb.	Vb.
C	74·37	—	74·09	73·90	73·68	—	—
H	9·59	—	9·32	9·31	8·99	—	—
OC ₂ H ₅	—	38·49	—	—	—	43·22	43·02

Berechnet für	
$C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$	
C	74·22
H	9·28
OC_2H_5	46·39

Das Product der Darstellung *b* wurde vor der Analyse noch einmal unter Abtrennung einer kleinen Vor- und Nachfraction bei 19 mm Druck destillirt, wobei es bei 141—143° C. überging

Die bedeutend differirenden Äthoxylzahlen im Vereine mit den constant bleibenden Werthen für den Kohlenstoff und Wasserstoff machen es fast gewiss, dass die analysirten Präparate aus Gemengen von zwei isomeren Triäthylresorcinen, die sich durch ihren Äthoxylgehalt unterscheiden, bestanden haben. Es sind aber nur drei Triäthylresorcine möglich, soweit bloss Unterschiede in der Zahl der Äthoxylgruppen in Betracht kommen.



Eine Verbindung der Formel III), ein Derivat des biscun-dären Resorcins, müsste gegenüber der Wirkung kochender Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·7 unverändert, also in Kali unlöslich bleiben, da sie sich aller Wahrscheinlichkeit nach wie die alkylirten sec. Phloroglucine verhalten dürfte. Nun fanden wir aber, dass die Jodwasserstoffsäure ausschliesslich kalilösliche Verbindungen entstehen lässt. Formel III) ist daher als unwahr-scheinlich auszuschliessen.

Auf die Gegenwart des Äthers $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ scheinen auch die Eigenschaften eines in grösserer Menge bei der Ein-wirkung der Jodwasserstoffsäure entstehenden Umwandlungs-productes hinzudeuten. Es ist dies ein dunkles Harz, unlöslich in Wasser, hingegen mit rother Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz löslich in Alkalien. Dieselben Eigenschaften kommen aber auch einem Resorcinanhydride zu, welches Barth¹ aus Resorcindiäthyläther durch Einwirkung concentrirter Salz-säure erhalten hat. Das von uns gewonnene, noch nicht genau

¹ Berl. Ber. 11, S. 1569.

untersuchte Harz aus dem Gemenge der Triäthylresorcine dürfte kaum etwas Anderes sein, als ein Homologes des gewöhnlichen fluorescirenden Resorcinanhydrids.

Auch gegen Eisessig, Kaliumnitrit und Salzsäure verhalten sich beide Präparate genau so wie der Resorcindiäthyläther. Nichtsdestoweniger halten wir wegen des bemerkenswerth constanten Siedepunktes ein Gemenge von Resorcindiäthyläther und Tetraäthylresorcin, an das möglicherweise gedacht werden könnte, da dieselben erheblich verschiedene Siedepunkte besitzen, für sehr unwahrscheinlich, ja geradezu für ausgeschlossen.

Wie die Bildung eines ähnlichen Phenolanhydrids ist auch die Umwandlung in gleich gefärbte Nitrosoproducte bei dem von uns vorausgesetzten homologen Resorcindiäthyläther und dem Diäthyläther des Resorcins durchaus nicht unmöglich, eher wahrscheinlich.

Sec.-t. Triäthylresorcinmonoäthyläther.

Beide Darstellungen lieferten als höchstsiedende Hauptfraction ein Product von ganz gleicher Zusammensetzung und denselben Eigenschaften. Die Reinigung durch Destillation wurde beim Präparate *b* noch etwas weiter getrieben als die von *a*, ohne dass sich die Zusammensetzung merklich änderte. Das für die Analyse verwendete Öl der ersten Darstellung ging unter einem Drucke von 14 *mm* bei 160—165°, das der zweiten Darstellung unter 20 *mm* Druck bei 164—169° (uncorr.) über.

Ia.	0·2830g	Substanz	lieferten	0·7850g	Kohlensäure	und	0·2606g	Wasser.
IIb.	0·2349g	"	"	0·6501g	"	"	0·2149g	"
IIIb.	0·2098g	"	"	0·5808g	"	"	0·1881g	"
IVa.	0·4465g	"	"	bei der Äthoxylbest.		0·4831g	Jodsilber.	
Vb.	0·2279g	"	"	"	"	0·2445g	"	
VIb.	0·2671g	"	"	"	"	0·2871g	"	

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	Ia.	IIb.	IIIb.	IVa.	Vb.	VIb.
C	75·65	75·48	75·50	—	—	—
H	10·23	10·17	9·91	—	—	—
OC ₂ H ₅	—	—	—	20·72	20·55	20·59

	Berechnet für
	$\underbrace{C_6H_2(C_2H_5)_3(OC_2H_5)O}$
C	75·68
H	9·91
OC_2H_5	20·27

Der Monoäthyläther bildet ein hellgelbes, etwas dickliches Öl von einem Geruche, der in der Kälte wenig hervortretend, in der Wärme stark und angenehm gewürzig ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe und fällt bei Wasserzusatz aus dieser Lösung anscheinend unverändert aus. Concentrirte Salzsäure nimmt unter ähnlicher Gelbfärbung eine sehr geringe Menge der Verbindung auf. Brom, zu seiner alkoholischen Lösung zugetropft, wird entfärbt, ohne dass sich jedoch ein krystallisirtes Bromid abscheidet. Das Öl mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es wird selbst bei längerem Verweilen in einem Brei von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern bloss glasartig fest. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin scheint es sich unter den verschiedensten üblichen Bedingungen nicht zu krystallinischen Verbindungen umzusetzen.

Durch Halogenwasserstoffsäuren wird, wie ja schon die Äthoxylbestimmungen zeigen, ein Äthyl abgespalten, und es entsteht dadurch

sec.-t. Triäthylresorcin.

Erhitzt man mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure nur kurze Zeit, so ist der grösste Theil der Verbindung noch unverändert, und nur ein kleiner Antheil hat sich in das krystallisirbare Triäthylproduct umgewandelt. Dieses kann der ätherischen Lösung der Reactionsproducte mit verdünnter Kalilauge entzogen, nach dem Ansäuern der kalischen Lösung in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die Menge der neuen Verbindung betrug bei Anwendung von 20%iger Salzsäure und zweistündigem Kochen am Rückflusskühler bloss 9% des angewandten Tetraäthylresorcins. Das nach dem Kochen mit Salzsäure noch erhaltliche kaliunlösliche Öl erwies sich nach Analyse

und Äthoxylzahl noch als wesentlich unverändertes Tetraäthylresorcin, der Menge nach circa die Hälfte des ursprünglich angewandten.

Versucht man durch längeres Kochen oder durch Anwendung stärkerer Säuren oder durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre die Zersetzung vollständiger zu machen, so nimmt zwar die Menge der in Kali löslichen Reactionsproducte beträchtlich zu, allein sie sind dann wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit der Untersuchung weniger zugänglich, und die Ausbeute an krystallisirter Verbindung wird deshalb eher schlechter als besser. Ja bei vollständiger Zersetzung der Tetraäthylverbindung im Äthoxylapparate erhält man überhaupt keine krystallinische Verbindung. Es scheint, dass das Triäthylresorcin durch längere Einwirkung der Säuren in der Hitze wieder zerstört wird, ein Umstand, der die Gewinnung grösserer Mengen dieser interessanten Verbindung leider sehr erschwert.

Das Triäthylresorcin, einmal von seinen harzigen Verunreinigungen getrennt, veränderte schon nach dem zweiten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Es verflüssigt sich im reinen Zustande bei 183—185° C. Es bildet weisse Nadeln und löst sich leicht in Kalilauge, Alkohol, Petroläther und Äther.

Die Verbindung lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0·2990 g vacuumtrockener Substanz gaben 0·8134 g Kohlensäure und 0·2507 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_3(C_2H_5)_3O_2$
C	74·17	74·22
H	9·31	9·27

Im Äthoxylapparate eine Stunde lang mit Jodwasserstoffgekocht, bewirkten 0·2 g der Substanz keine Abscheidung von Jodsilber.

Die Fähigkeit, ein Molekül Alkali zu neutralisiren und ein Atom Wasserstoff gegen Acetyl umzutauschen, charakterisirt diese Verbindung als ein einatomiges Phenol.

0·5852 *g* Triäthylresorcin einer zweiten Darstellung neutralisirten, mit Phenolphthalein als Indicator titirt, 8·7 *cm*³ einer Natronlösung vom Titre 0·01358 *g* NaOH per Cubikcentimeter. Dies entspricht 0·1181 *g* NaOH, während für die Bildung der Verbindung $C_6H_2(C_2H_5)_3O(ONa)$ 0·1206 *g* NaOH erforderlich gewesen wäre.

Sec.-t. Acethyltriäthylresorcin.

Das Triäthylresorcin wurde in bekannter Weise mittelst Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates in sein Acetylproduct übergeführt. Die so erhaltene Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den constanten Schmelzpunkt 63—65° C. Sie scheidet sich aus warmem Petroläther in schön ausgebildeten Krystallen aus.

Herrn Dr. R. Koechlin vom k. k. Hofmuseum, der die krystallographische Untersuchung derselben zu übernehmen die Güte hatte, sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Er theilt uns über sec.-t. Acetyltriäthylresorcin Folgendes mit:

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0\cdot7089 : 1 : 1\cdot0243$$

$$\beta = 65^\circ 16' 24''$$

Die Krystalle sind säulenförmig nach der *c*-Axe; auftretende Formen:

$$a = (100) \quad b = (010) \quad c = (001) \quad l = (110) \quad d = (011)$$

$$e = (\bar{1}02) \quad p = (\bar{1}11)$$

$$a : d = 72^\circ 10' \text{ gemessen}$$

$$d : c = 42^\circ 56' \quad "$$

$$d : e = 57^\circ 46' \quad "$$

$$c : e = 43^\circ 9' \quad " \quad 43^\circ 14' 20'' \text{ gerechnet.}$$

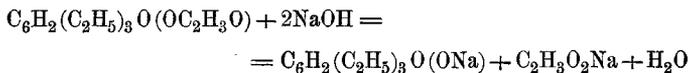
Die Elementaranalyse und die quantitative Verseifung ergab Werthe, die mit den von der Formel $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$ geforderten sehr gut übereinstimmen.

0·2386 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6225 *g* Kohlensäure und 0·1864 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_5O)$
C	71·14	71·18
H	8·67	8·47

0·4132 g vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur Verseifung 10·4 cm³ Natronlauge vom Titre 0·01358 g NaOH per Cubikcentimeter. Es entspricht dies 0·1412 g NaOH, während die Formel



0·1400 g NaOH erfordert.