

# Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VII. Mittheilung)

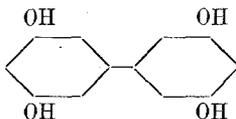
von

J. Herzig und S. Zeisel.

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

## Die Äthylirung von Diresorcain.

Die Constitution des von Barth und Schreder<sup>1</sup> bei der Darstellung von Phloroglucin aus Resorcain durch die Natronschmelze als Nebenproduct gewonnenen Diresorcains ist bis nun nicht vollständig ermittelt worden. Zwar haben die Entdecker desselben festgestellt, dass es ein vierfach hydroxylirtes Diphenyl ist, aber ein bezüglich der Stellung der Hydroxyle conclusentes Experiment haben sie nicht beigebracht. Sie halten die Formel



für die wahrscheinlichste lediglich auf Grund der Vorstellung, dass es die Lockerung des metasymmetrischen Wasserstoffatoms im Resorcainmoleküle sei, welche sowohl die Bildung des Phloroglucins, als auch die des Diresorcains herbeiführe, des einen, indem sich ein Sauerstoffatom an dieser Stelle einschiebe, des anderen, indem die metasymmetrischen Wasserstoffatome zweier Resorcainmoleküle wegoxydirt werden und die Reste sich zu dem vieratomigen Phenole des Diphenyls vereinigen. So berechtigt eine derartige Interpretation auch sein mag, entbehrt sie doch des beweisenden Momentes. Abgesehen davon, dass selbst bei

<sup>1</sup> Berliner Berichte, XII, S. 503.

Annahme der Unveränderlichkeit der Stellung der Hydroxyle innerhalb der sich vereinigenden Resorcinreste noch fünf andere Möglichkeiten der Diresorcinbildung vorliegen, die durch Formelbilder zu veranschaulichen kaum nöthig sein dürfte; haben ja Barth und Schreder selbst nachgewiesen, dass 1—2% des Resorcins durch die Natronschmelze in Brenzkatechin umgewandelt werden oder richtiger, dass schliesslich diese Menge vom Isomeren des Resorcins erhalten werden kann. Man muss demnach zugeben, dass an der Entstehung des „Diresorcins“ auch Brenzkatechinmoleküle theilhaben können und, sobald man überhaupt Wanderung der Hydroxyle zugegeben hat, möglicherweise auch Moleküle des Hydrochinons. Die Zahl der möglichen Fälle wird dadurch ausserordentlich vermehrt und in demselben Maasse die Sicherheit jenes Wahrscheinlichkeitsschlusses auf die Constitution des Diresorcins verringert.

Die von uns aufgefundene Regel, der zufolge in der alkalischen Lösung der metahydroxylierten Phenole durch die Einwirkung von Jodalkyl die Äther derselben theilweise gar nicht — wie beim Pbloroglucin — theilweise nicht ausschliesslich entstehen — wie beim Orcin und Resorcin — und in solchen Fällen immer Alkyl mit Kohlenstoff in directe Bindung tritt, während unter denselben Umständen aus ortho- und parahydroxylierten Benzolabkömmlingen ganz glatt die zugehörigen Äther entstehen,<sup>1</sup> schien uns ein Mittel darzubieten, die Metastellung der Hydroxyle wenigstens in einem der im Diresorcin vorhandenen Dioxyphenole zu beweisen oder auch auszuschliessen. Im Falle eines positiven Ergebnisses wäre ausserdem Gelegenheit zur Bereicherung der Erfahrungen über Umlagerung der Phenole bei der Alkylierung gegeben.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Diresorcin, soweit wir seine Äthylirung bisher studiren konnten, sich dem Resorcin ähnlich verhält. Bereits in unserer vorhin citirten dritten Mittheilung haben wir gezeigt, dass das rohe, in Kali unlösliche Äthylirungsproduct des Diresorcins, vom Diresorcinäthyläther so gut wie möglich getrennt, um 1% Kohlenstoff mehr und um 13% Äthoxyl weniger enthält als der Diresorcinäther. Dies lässt

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, X, S. 144.

sich nur erklären, wenn man annimmt, dass darin Homologe des Diresorcinäthers und möglicherweise auch Diresorcinabkömmlinge enthalten sind, die im Molekül weniger als vier Äthoxyle enthalten und daher durch Kohlenstoffäthylirung der partiell secundär gewordenen Muttersubstanz entstanden sind.

Im Verlaufe der fortgesetzten Untersuchung ist es uns möglich geworden, eine dieser Verbindungen, das Pentäthyl-diresorcin, in reinem Zustande zu isoliren und dasselbe als Tetraäthyläther eines Äthyldiresorcins zu erkennen. Das zugehörige Phenol, welches merkwürdigerweise im Gegensatz zum Diresorcin selbst sehr veränderlich ist, konnten wir eben dieser Eigenschaft wegen nicht isoliren und zur Analyse bringen, wohl aber sein Tetracetylproduct.

Die Verbindung  $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$  bildet nur einen kleinen Theil der vom Diresorcinäther verschiedenen Reactionsproducte, die aus der Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf Diresorcin hervorgehen. Die Hauptmenge, ein zähes Öl, unzweifelhaft ein complicirtes Gemenge verschiedener Äthyldiresorcine, harrt noch der — allem Anscheine nach schwierigen — eingehenderen Untersuchung.

---

Die Äthylirung des Diresorcins wurde in ähnlicher Weise vorgenommen wie die der anderen, in den früheren Mittheilungen besprochenen Phenole. Zu einer lauwarmen Auflösung von je 8 Moleculargewichten Ätzkali in Alkohol wurde je ein Moleculargewicht krystallwasserhaltigen Diresorcins in alkoholischer Lösung hinzugefügt und je 8 Moleculargewichte Jodäthyl in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction wurde durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler beendet. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Umsetzung diente das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit. Nun wurden abermals je 8 Moleculargewichte Kali in der noch warmen Reactionsflüssigkeit gelöst und die Operation durch Erwärmen unter allmählichem Zusatze der dem Kali äquivalenten Menge von Jodäthyl beendet. Bezüglich der darauffolgenden Operationen: Abdestilliren des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser, Aufnehmen der gebildeten Äthylresorcine in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit

verdünnter Kalilauge u. s. w. genügt es, auf die entsprechenden Abschnitte unserer vorhergehenden Veröffentlichungen hinzuweisen. Wir erhielten schliesslich an Producten, die in Kali löslich waren, nur eine verschwindend kleine Menge, so wenig, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nahmen. Das Hauptproduct, ein in Kali vollkommen unlösliches dickes Öl von bräunlicher Farbe, wurde, mit etwas Alkohol vermischt, einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und für sich aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. So gelang es leicht, eine Trennung in einen in kaltem Alkohol fast unlöslichen und einen relativ leichter löslichen Antheil herbeizuführen. Der schwer lösliche Antheil musste sechs- bis achtmal umkrystallisirt werden, bevor er constanten Äthoxylgehalt aufwies.

Im reinen Zustande besass er die Zusammensetzung und bis auf eine geringe Abweichung im Schmelzpunkte auch die äusseren Eigenschaften des von Pukall<sup>1</sup> beschriebenen Diresoreinäthyläthers: farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 112—114° (demnach 2—4° höher als Pukall angibt), mässig leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich.

- I. 0·3251 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·8654 g CO<sub>2</sub> und 0·2328 g H<sub>2</sub>O.<sup>2</sup>  
 II. 0·3119 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·8302 g CO<sub>2</sub> und 0·2223 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·1997 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (mit Essigsäureanhydrid) 0·5661 g AgJ.  
 IV. 0·2040 g bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei in gleicher Weise ausgeführter Äthoxylbestimmung 0·5752 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
	I.	II.	III.	IV.	
C .....	72·59	72·73	—	—	72·72
H .....	7·93	7·93	—	—	7·88
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	—	54·29	54·00	54·54.

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XX. 1143.

<sup>2</sup> Diese wie überhaupt sämtliche Elementaranalysen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenem Rohre ausgeführt.

**Äthylidiresorcintetraäther.**

Die in Alkohol leichter lösliche Verbindung, die wir vom Diresorcinäther getrennt und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schliesslich constant bei 90—92° schmelzend, in Blättchen krystallisirend erhalten hatten, besass die Zusammensetzung eines Pentäthylidiresorcins  $C_{22}H_{30}O_4$  und enthielt vier Äthoxylgruppen, so dass die in der Capitelüberschrift gebrauchte Bezeichnung derselben schon hiedurch gerechtfertigt erscheint.

Die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf Präparate dreier verschiedener Darstellungen. Für die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Analysen wurden Präparate derselben Darstellung verwendet. Die Verbindung wurde im vacuumtrockenen Zustande analysirt.

I a.	0·3213 g	Substanz	lieferten	0·8671 g	CO <sub>2</sub>	und	0·2388 g	H <sub>2</sub> O.
II a.	0·3793 g	"	"	1·0229 g	"	"	0·2868 g	"
III a.	0·3254 g	"	"	bei der Äthoxylbestimmung 0·8612 g AgJ.				
IV b.	0·3278 g	"	"	0·8812 g	CO <sub>2</sub>	und	0·2485 g	H <sub>2</sub> O.
V b.	0·1782 g	"	"	bei der Äthoxylbestimmung 0·4668 g AgJ.				
VI c.	0·2004 g	"	"	"	"	"	0·5302 g	AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I a.	II a.	III a.	IV b.	V a.	VI c.
C .....	73·60	73·56	—	73·32	—	—
H .....	8·26	8·40	—	8·44	—	—
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	—	50·68	—	50·15	50·66

	Berechnet für
	$C_{12}H_{15}(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$
C .....	73·74
H .....	8·38
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	50·28.

Um uns der Einheitlichkeit der Verbindung vollkommen zu versichern, wurden 12 g desselben so oft unter Beseitigung der Mutterlaugen umkrystallisirt, bis nur mehr 2 g übrig blieben, ohne dass wir eine Änderung im Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung der Substanz wahrnehmen konnten.

0·2074 g des so oft umkrystallisirten Productes lieferten bei der Äthoxylbestimmung (so wie die vorhergehenden mit Essigsäureanhydrid ausgeführt) 0·5426 g AgJ, entsprechend 50·90% Äthoxyl.

Der Versuch, aus dem Pentäthyldiresorcin das Äthyldiresorcin darzustellen, scheiterte an der ausserordentlichen Veränderlichkeit dieser Verbindung namentlich in alkalischer Lösung. Als wir das fünffach äthylirte Product mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 so lange erhitzen, als noch Jodäthyl entstand, hierauf nach Zusatz von Wasser und schwefeliger Säure mit Äther ausschüttelten und der ätherischen Lösung das unzweifelhaft gebildete Phenol durch Kalilauge zu entziehen versuchten, färbte sich diese bei Berührung mit Luft nacheinander in rascher Folge grün, blau, violett, dunkelroth, endlich braun. Wiewohl nach der Scheidung die kalische Flüssigkeit rasch angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser einen zwar krystallinischen, aber stark gefärbten Rückstand, der sich beim Umkrystallisiren immer mehr verschmierte. Die Lösungen des neuentstandenen unreinen Productes besaßen grünblaue Fluorescenz.

Hingegen gelang es uns, aus dem Producte der Jodwasserstoffeinwirkung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein vom Phenol  $C_{12}H_5(C_2H_5)(OH)_4$  derivirendes

### Tetracetyläthyldiresorcin.

zu gewinnen, welches durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol schliesslich in weissen Krystallnadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkte 135—138° C. erhalten wurde.

In dieser Form, bei 100° C. getrocknet, gelangte die neue Verbindung zur Analyse.

I. 0·333 g Substanz lieferten 0·7779 g  $CO_2$  und 0·1553 g  $H_2O$ .

II. 0·2243 g Substanz lieferten 0·5228 g  $CO_2$  und 0·1068 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_3O)_4$	$C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$
C . . . .	63·70	63·57	63·77	62·17
H . . . .	5·21	5·29	5·20	4·66.

Der Versuch, dieses Acetat durch Erhitzen mit Kalilauge zu verseifen und so zu seinem Phenol zu gelangen, missglückte, wie ja nach den uns bereits bekannten Eigenschaften des Äthyl-diresorcins zu erwarten war. Die Reactionsflüssigkeit färbte sich rasch intensiv braun und wir konnten daraus keinen zur Analyse tauglichen Körper abscheiden.

Ebenso wenig gelang die Verseifung mit Schwefelsäure. Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir eine charakteristische Farbenreaction des Acetats: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer intensiv gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche eine prachtvolle grüne Fluorescenz zeigt. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Fluorescenz. Fügt man Essigsäureanhydrid zur fluorescirenden Lösung des Acetylproductes in Schwefelsäure, so tritt schmutzig violette Färbung ein, während die Fluorescenz vernichtet wird.

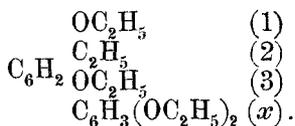
Es ist bemerkenswerth, wie sehr die Eigenschaften des Diresorcins durch den Eintritt einer Äthylgruppe verändert werden. Wir konnten am Diresorcin selbst nicht entfernt jene ausserordentliche Oxydirbarkeit wahrnehmen, die uns bei den Versuchen zur Darstellung des Äthyl-diresorcins so hinderlich war, auch dann nicht, wenn wir das erstere auf analoge Weise aus Diresorcindiäthyläther vermittelt Jodwasserstoff erhielten. Der Äther lieferte mit Leichtigkeit 88% der theoretischen Menge an reinem Diresorcin, vom richtigen Krystallwasser-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Auch die Acetylproducte des Äthyl-diresorcins und Diresorcins weisen grössere Verschiedenheiten auf als man von homologen, im Übrigen aber gleichartig constituirten Verbindungen erwarten sollte. Das Verhalten des Tetracetyldiresorcins gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein ganz anderes als das bereits geschilderte der acetylrten Äthylverbindung. Es löst sich mit rein citronengelber Farbe in der Säure auf, ohne Spur einer Fluorescenz. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid entsteht eine äusserst intensive, prachtvoll blauviolette Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser rasch verschwindet.

Es mag hier bemerkt werden, dass wir am Tetracetyldiresorcin, von dessen vollkommener Reinheit wir uns überzeugt hatten, einen höheren Schmelzpunkt beobachteten als Benedik

und Julius,<sup>1</sup> welche 152° C. angeben, während wir ihn bei 157 bis 159° C. fanden.

Wir haben in unserer fünften Mittheilung, „Über Bindungswechsel u. s. w.“ gezeigt, das bei der Äthylirung des Resorcins Äthylresorcindiäthyläther entsteht, den wir dort allerdings nicht rein erhalten konnten. Wir haben dort des Weiteren die Gründe auseinandergesetzt, die uns bestimmten, anzunehmen, dass die an den Kohlenstoff getretene Äthylgruppe zu beiden Äthoxylgruppen in der Orthostellung stehe. Dieselbe Argumentation führt uns beim Äthylresorcindiäthyläther zur Formel



Diese Formel noch weiter aufzulösen ist so lange unthunlich, so lange die Constitution des Diresorcins nicht weiter aufgehellt ist. Durch unsere Untersuchung ist vorläufig sichergestellt, dass zwei Hydroxyle eines Benzolkernes des Diresorcins sich zu einander in der Metastellung befinden und ihre Wasserstoffe durch Wanderung zu demselben eigenthümlichen Verlaufe des Alkyli-rungsprocesses Anlass geben, wie er auch bei anderen Meta-phenolen früher von uns beobachtet worden ist.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, V, S. 178.