

Über die Oxydation von biscundärem Penta- äthylphloroglucin durch den Luftsauerstoff

von

Carl Ulrich.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1892.)

Herzig und Zeisel¹ haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über die äthylirten Phloroglucine beobachtet, dass das Pentaäthylphloroglucin schon durch den Sauerstoff der Luft eine tiefgreifende Veränderung erfährt, die sich äusserlich durch das Auftreten einer rothgelben Färbung und weiterhin durch das Zerfliessen der krystallinischen Verbindung und durch die Bildung von sauer riechenden Substanzen kundgibt. Dieses Verhalten des Pentaäthylphloroglucins ist umso bemerkenswerther, als das Tetraäthylphloroglucin dem freien Sauerstoffe gegenüber sich vollständig unveränderlich erwiesen hat. Ähnliche Beobachtungen hat Spitzer² bezüglich des Pentamethylphloroglucins gemacht und auch eingehender verfolgt. Diese nicht vorauszusehende Eigenschaft der freiwilligen Oxydation habe ich im Einverständnisse mit Herzig und Zeisel zum Gegenstande der vorliegenden Untersuchung gemacht.

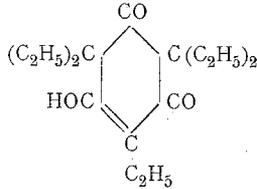
Es hat sich herausgestellt, dass die Oxydation des Pentaäthylphloroglucins ganz analog verläuft, wie die des Pentamethylphloroglucins. So wie dieses Letztere in Essigsäure, Kohlensäure und symmetrisches Tetramethylaceton gespalten wird, habe ich Propionsäure, Kohlensäure und Tetraäthylaceton

¹ Monatsheft für Chemie, 1888.

² Monatsheft für Chemie, 1890, 117.

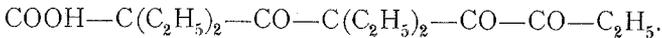
erhalten; ausserdem ist es mir gelungen, die Bildung einer kleinen Menge von Diäthylmalonsäure nachzuweisen.

Für das Pentaäthylphloroglucin ist nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel kaum eine andere Constitution denkbar, als die durch die Formel

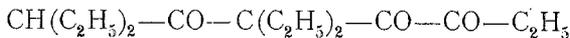


ausgedrückte.

Es ist naheliegend anzunehmen, dass der Sauerstoff sich zunächst an der Stelle der doppelten Bindung im Molekül anlagert und eine Sprengung derselben bewirkt; dazu genügen zwei Atome Sauerstoff, und es würde ein Körper zurückbleiben von folgender Formel:

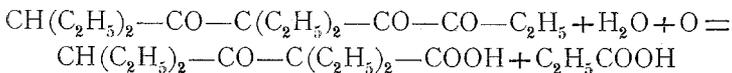


Diese Säure dürfte, da sie ein Carbonyl in der β Stellung zum Carboxyl enthält, ebensowenig beständig sein wie die freie Acetessigsäure: wie diese in Kohlensäure und Aceton, so würde die von mir supponirte Triketonsäure in CO_2 und das Triketon

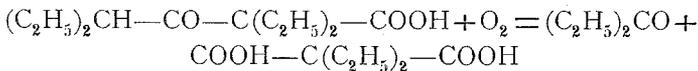


zerfallen.

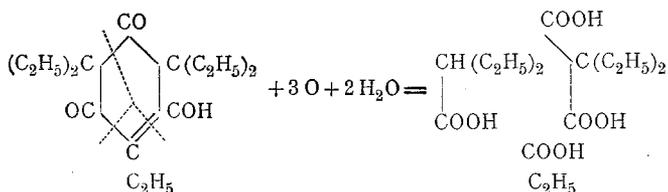
Durch die combinirte Wirkung von Wasser und Sauerstoff würde weiterhin aus dem Triketon Propionsäure und Tetraäthylacetessigsäure entstehen; letztere endlich muss durch spontanen Zerfall zur Bildung von Tetraäthylaceton und Kohlensäure Anlass geben.



Die Entstehung der Diäthylmalonsäure aus der intermediär gebildeten Tetraäthylacetessigsäure anzunehmen, etwa im Sinne der nachfolgenden Gleichung



ist nicht ohneweiters gestattet, solange nicht nachgewiesen ist, dass Acetessigsäure oder einer ihrer Ester in analoger Weise, das heisst zu Formaldehyd und Malonsäure oder einer Malonäthersäure zu zerfallen vermag. Als ganz unmöglich darf eine derartige Spaltung jedoch nicht angesehen werden; wenn auch die Acetessigsäure eines solchen Zerfalles nicht fähig sein sollte, so ist dasselbe für eine tetraalkylirte Acetessigsäure a priori nicht auszuschliessen. Wenn man die Bildung der Diäthylmalonsäure nicht in der angedeuteten Art, sondern im Sinne des nachfolgenden Schema's



erklärt, sollte man das Auftreten von Diäthyllessigsäure neben Propionsäure erwarten. In der That konnten aus den flüchtigen Säuren Silbersalzfraktionen erhalten werden, deren Metallgehalt auf die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure, als Propionsäure ist, hindeuten.

Die Menge dieser Säure war anscheinend sehr gering, darum ist es mir nicht gelungen, die Fractionirung bis zur vollständigen Trennung dieser vermuthlichen Capronsäure von Propionsäure durchzuführen. Grössere Mengen von Diäthyllessigsäure sind auch kaum zu erwarten im Hinblick auf die äusserst geringen Quantitäten der gebildeten Diäthylmalonsäure.

Tetraäthylaceton.

Das Pentaäthylphloroglucin wurde in Portionen von circa 12 *gr* in einen Literkolben gebracht, welcher, mit Sauerstoff gefüllt und verkorkt, theils dem zerstreuten Tageslichte, theils dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Obwohl nach zwei bis drei Tagen bereits saurer Geruch bemerkbar war, dauerte es doch 4—6 Wochen, bis die Substanz vollständig ölig wurde und beim Erkalten nicht mehr erstarrte. In diesem Zustande wurde das Gesamtproduct in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausge-

schüttelt, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Diese Operation bezweckte eine Trennung der gebildeten indifferenten Körper von den sauren und dem unverändert gebliebenen Pentaäthylphloroglucin, welches als Natriumverbindung in die alkalische Lösung geht.

Die ätherische Schichte hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers ein röthlichgelbes Öl, welches zum grössten Theile mit Wasserdampf flüchtig war; mit dem Thermometer destillirt gab es eine Hauptfraction von 200° — 205° C. (uncorr.) von deutlichem, nicht unangenehmen Geruch, welche das Tetraäthylaceton enthielt. Die Elementaranalyse gab erst befriedigende Zahlen, nachdem diese Fraction, mit methylalkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, nach Abdestilliren des Methylalkohols abermals mit Wasserdampf übergetrieben, von der wässerigen Schichte abgehoben und getrocknet war. Das auf diese Art erhaltene Product war auch beinahe farblos. Die Elementaranalyse ergab nunmehr:

- I. 0.1762 g Substanz lieferten 0.4985 g CO_2 und 0.2044 g H_2O .
 II. 0.1962 g » » 0.5595 g CO_2 » 0.2301 g H_2O .

In hundert Theilen:

Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$
I.	II.	
C. . . . 77.12	77.58	77.62
H. . . . 12.88	13.03	12.96

Tetraäthylaceton geht mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Das Fractioniren wurde bis 260° C. fortgesetzt, ohne dass es mehr als einige Tropfen Destillat gab. Der Destillationsrückstand war dunkler gefärbt und dicklich. Eine orientirende Analyse wies auf einen sauerstoffreicheren Körper hin. In Kali unlöslich, gibt er mit alkoholischem Kali Rothfärbung, welche für einige Orthodiketone charakteristisch ist. Mit Phenylhydrazin konnte keine krystallinische Verbindung erhalten werden; der diesbezügliche Versuch liess mich überhaupt im Zweifel, ob eine Phenylhydrazinverbindung entstand. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat wurde auch bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre kein stickstoffhaltiges Product er-

halten. Sich selbst überlassen, scheint der Körper neuerdings Sauerstoff aufzunehmen; denn nach einiger Zeit war wieder saurer Geruch bemerkbar und konnte das oben erwähnte Keton und flüchtige Fettsäure nachgewiesen werden.

Die sauren Oxydationsproducte.

Die alkalischen Flüssigkeiten, welche die bei der Oxydation gebildeten sauren Zerfallsproducte und unverändertes Pentaäthylphloroglucin enthielten, gaben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine krystallinische Ausscheidung von Letzterem. (Das wiedergewonnene Pentaäthylphloroglucin, durch seinen Schmelzpunkt identificirt, wurde neuerdings in der angegebenen Weise oxydirt.) Das Filtrat hievon musste die Säuren enthalten. Es wurde der Destillation unterworfen und ging auch wirklich saures Destillat über. Dieses Letztere, genau neutralisirt — Phenolphthalein als Indicator — dann wieder partiell mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab in Form von wässrigem Destillat vier Fractionen, von denen weniger das Silbersalz der ersten als das der letzten Fraction auf Propionsäure stimmten.

I. Fraction: 0·1653 g Silbersalz lieferten 0·0969 Ag, entsprechend 58·62 % Ag.

IV. Fraction: 0·3948 g Silbersalz lieferten 0·2368 Ag, entsprechend 59·98 % Ag, berechnet für propionsaures Silber 59·66 % Ag.

Bei einer anderen Darstellung wurden auf diesem Wege als erste und zweite Fraction Säuren erhalten, deren Silbersalz beiläufig den Metallgehalt des valeriansauren und buttersauren Silbers zeigten. Ich glaube jedoch, dass hier ein Gemenge von Diäthyllessigsäure und Propionsäure vorlag, war aber der geringen Menge wegen nicht im Stande, die Richtigkeit dieser Vermuthung etwa durch systematisches Umkrystallisiren dieser Salze zu erweisen. Der saure Rückstand der Destillation wurde, um zu erfahren, ob auch fixe Säuren vorhanden wären, mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisirte Substanz, welche aus Wasser, dann aus Benzol umkrystallisirt, gestreifte rhombische Tafeln bildete, die, auf Filtrirpapier gebracht, an der Luft kreidig wurden

und zerfielen. Dass die vorliegende Säure wirklich die vermuthete Diäthylmalonsäure war, darauf weisen sowohl die Kohlensäureabspaltung, welche bei circa 170° nahezu quantitativ vor sich ging, sowie der Schmelzpunkt 125° C. (der der Diäthylmalonsäure liegt bei 121° C.) und die Calciumbestimmung im schwerlöslichen Kalksalze der fixen Säure hin. Allerdings musste die Kohlensäureabspaltung, sowie die Analyse des Calciumsalzes mit einer geringeren Menge ausgeführt werden als zur vollständigen Sicherstellung meiner Folgerung wünschenswerth war.

0.0339 g Calciumsalz lieferten 0.0097 g CaO.

In hundert Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ca	20.43	20.20

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

In Erwartung der Oxydation des Pentaäthylphloroglucins durch Anwendung anderer Oxydationsmittel eine andere Richtung geben zu können und vielleicht eine grössere Menge von Diäthylmalonsäure zu erhalten, habe ich Pentaäthylphloroglucin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei einer Oxydation, die mit 2.5 g des Phloroglucinderivates ausgeführt wurde, erhielt ich neben flüchtiger Säure (wahrscheinlich Propionsäure) als Hauptproduct (circa 0.5 g) ein indifferentes, schweres Öl, dessen Analysen der Formel $C_{15}H_{26}O_3$ entsprachen. Als die Oxydation jedoch mit einer grösseren Menge von Pentaäthylphloroglucin unter denselben Umständen wiederholt wurde, erhielt ich neben flüchtigen Säuren und fixer Säure relativ viel Tetraäthylaceton und nur sehr wenig des dicken indifferenten Öles, dessen Analyse seiner geringen Menge wegen unterbleiben musste.

9.5 g Pentaäthylphloroglucin wurde in der gerade zureichenden Menge Kali gelöst und dann allmählig soviel Kaliumpermanganat in Lösung zugegeben, als theoretisch nach dem vermutheten Verlaufe der Oxydation zur Bildung von Tetraäthylaceton und Propionsäure nothwendig wäre. Die Reaction ging in der Kälte vor sich, verlief jedoch nicht glatt; denn im Reactionsproducte war noch unverändert gebliebenes Penta-

äthylphloroglucin vorhanden. Ohne den ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen, wurde der alkalische Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Mit den ersten wässerigen Antheilen ging ein Öl über vom Geruche des Tetraäthylacetons. Dasselbe lieferte, mit dem Thermometer destillirt, neben Tetraäthylaceton noch eine bedeutend höher siedende Fraction (275° — 285° C. uncorr.), welche dickflüssig und durch den Geruch vom Keton unterscheidbar war. Das für die Elementaranalyse verwendete, hochsiedende Product stammte von einer Darstellung aus 2·5 g Pentaäthylphloroglucin. Dieselbe ergab:

- I. 0·2013 g Substanz lieferten 0·5192 g CO_2 und 0·1873 g H_2O .
 II. 0·2392 g » » 0·6208 g CO_2 » 0·2222 g H_2O .

In hundert Theilen:

Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$
I.	II.	
C 70·34	70·78	70·83
H 10·33	10·32	10·24

Diese Zahlen würden am besten einer Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_3$ entsprechen und vermthe ich in diesem Körper das zu Anfang erwähnte Triketon, welchem dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Leider konnte wegen zu geringer Ausbeute die beabsichtigte Oxydation dieses Körpers, sowie die Spaltung mit Kali, welche genauere Aufschlüsse über die Constitution der Verbindung gegeben hätten, nicht vorgenommen werden.¹ Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte ausserdem noch flüchtige Säure und fixe Säure, scheint demnach der Luftoxydation analog zu verlaufen.

Schliesslich bitte ich Herrn Prof. Lieben an dieser Stelle meinen Dank für sein hilfreiches Entgegenkommen annehmen zu wollen.

¹ Mit Natriumbisulfit reagirt der Körper nicht; ebensowenig ist mit Phenylhydrazin ein krystallisirtes Reactionsproduct erhaltbar.