

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VIII. Abhandlung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

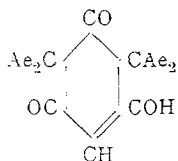
(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1893.)

Die Constitution des Tetraäthylphloroglucins.

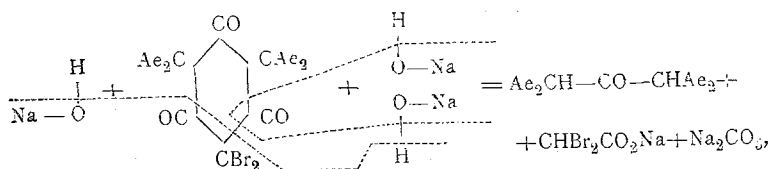
Das Dibromtetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{20}Br_2O_3$, wird, wie wir gelegentlich früher gezeigt haben,¹ durch kochende Alkalilauge theilweise in Bromtetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{21}BrO_3$, theilweise in andere bisher noch nicht untersuchte Producte übergeführt. Das genauere Studium dieser Reaction, über dessen Ergebnisse wir im Folgenden berichten, hat zur Bestimmung der bisher noch nicht ermittelten Vertheilung der Äthylgruppen im Moleküle des Dibromtetraäthylphloroglucins und somit auch des zugehörigen Monobromids und des Tetraäthylphloroglucins selbst geführt.

Wir haben nun gefunden, dass ausser dem erwähnten Bromtetraäthylphloroglucin durch die Einwirkung des Alkali auf das Dibromid ziemlich glatt und leicht symmetrisches Tetraäthylaceton, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle CH-CO-CH \langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$, Oxalsäure und Kohlensäure entstehen. Dadurch erscheint die bereits in der bezogenen Abhandlung von uns bevorzugte Formel des Tetraäthylphloroglucins

¹ Monatshefte für Chemie, X, 761.



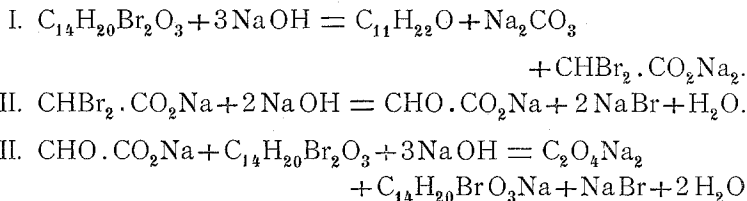
vollkommen sichergestellt. Die durch Aufnahme der Elemente des Alkali bewirkte Spaltung des Dibromids lässt sich dann in ihrer ersten Phase durch das nachfolgende Schema veranschaulichen:



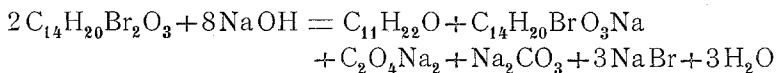
d. h. es sollte Dibromessigsäure, Tetraäthylaceton und Kohlensäure entstehen. Dabei mag unerörtert bleiben, ob einem derartigen vollständigen Zerfalle des Moleküls die Bildung der leicht zersetzlichen Ketonsäure $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CAe}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CAe}_2 \cdot \text{COOH}$ vorangeht, welche weiterhin durch das Alkali in Dibromessigsäure u. s. w. zerlegt würde, oder ob nicht vielleicht das äthylirte Aceton und Dibrommalonsäure die ersten Spaltungsproducte sind, von welchen die Letztere unter den Versuchsbedingungen in Dibromessigsäure und Kohlensäure zerfiel. Denn für jede dieser Annahmen lässt sich die eine oder die andere Analogie ins Treffen führen, aber für keine ein zwingender Grund beibringen.

Es ist klar, dass die Dibromessigsäure sich in dem — einen Überschuss von Alkali enthaltenden — Reaktionsgemische nicht unverändert erhalten kann, sondern, wofern nicht ein den Verlauf der Reaction modificirendes Moment vorhanden ist, sich durch die Glyoxylsäure hindurch in Oxalsäure und Glycolsäure umwandeln muss. Ein solches Moment macht sich nun in der That geltend. Es ist die neben der Spaltung eines Theiles des Dibromids sich vollziehende Reduction eines anderen Theiles zu Monobromid. Als Reductionsmittel wirkt, indem sie vollständig in Oxalsäure übergeht, in der alkalischen Flüssigkeit ohne Zweifel die intermediär entstandene Glyoxylsäure

Der ganze Process ist daher in den nachstehenden einzelnen Phasen zu denken:



und die Qualität und Quantität der Endproducte muss, wenn obige Erklärung richtig ist, der resultirenden Gleichung



entsprechen, oder es sollen aus je 100 Theilen Dibromtetraäthylphloroglucin 21·47 Theile $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$, 40 Theile $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrO}_3$, 18·5 Theile $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ und 13·4 Theile Na_2CO_3 erhalten werden. Die von uns durch den Versuch ermittelten Mengen der Reactionsproducte kommen den berechneten Werthen so nahe, dass wir annehmen dürfen, dass andere als die oben angedeuteten Reactionen sich nur in untergeordnetem Betrage nebenher abspielen.

14·58 g $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_3$ wurden mit 100 cm^3 einer Natronlauge, welche in je 1 cm^3 0·0886 g NaOH und 0·0025 g Na_2CO_3 enthielt, eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, während — wie auch bei der nachfolgenden Destillation — der Kolbeninhalt vor Zutritt des atmosphärischen CO_2 durch Natronkalk geschützt war. Das Dibromid färbte sich, nachdem es geschmolzen war, bald bräunlich und verwandelte sich im Verlaufe der Operation in ein leichtes, fast farbloses Öl. Als das Kochen eingestellt wurde, war der wässrige Theil der Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt.

Nach dem Erkalten wurde zur Hälfte abdestillirt, das im Destillate aufschwimmende Öl sorgfältig abgehoben und der im übergegangenen Wasser gelöste Antheil desselben in bekannter Weise durch eine Reihe von Destillationen möglichst vollständig abgeschieden und mit der Hauptmenge der öligen

Substanz vereinigt. Im feuchten Zustande gewogen, betrug die Menge dieses Productes 2.67 g oder 18.3% vom Gewichte des angewandten Dibromids. Bei einer Darstellung in grösserem Massstabe wurde das nebenher entstehende Monobromtetraäthylphloroglucin, solange seine Menge dies lohnend erscheinen liess, immer wieder ins Dibromid übergeführt und dieses in vorbeschriebener Weise weiter verarbeitet. Wir vermochten so — allerdings mühevoll — circa 20 g des getrockneten öligen Productes zu gewinnen, welche der fractionirten Destillation unterworfen wurden. Wir erhielten so neben einer kleinen Menge einer flüchtigen Substanz von etwas verschiedenem Geruche und einem kleinen, schwach bromhaltigen Nachlaufe weitaus die grösste Menge des Productes als vollkommen farbloses, angenehm riechendes und constant siedendes Öl, welches sich nach der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ zusammengesetzt erwies.

0.2336 g Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.6618 g CO_2 und $0.2754\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$
C	77.23	77.64
H	13.10	12.94

Die Verbindung siedete unter einem Drucke von 738.5 mm (auf 0° reducirt) bei 204.9 — 205.9° (wobei 4.90° als Correctur für den herausragenden Faden mit eingerechnet sind).

Der Körper ist nach Geruch, Siedepunkt und sonstigen Eigenschaften identisch mit dem von C. Ulrich¹ durch Oxydation von Pentaäthylphloroglucin mittelst freien Sauerstoffs erhaltenen Producte gleicher Zusammensetzung. Wiewohl auch wir kein Oxim und kein gut charakterisirtes Phenylhydrazon daraus darzustellen vermochten, lässt sich aus der Art der Entstehung der Verbindung in unserem wie in Ulrich's Falle doch mit Sicherheit schliessen, dass sie aus symmetrischem Tetraäthylaceton besteht.

¹ Monatshefte für Chemie, 1892, 247.

Der alkalische Rückstand der Destillation der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit wurde mit kohlenstofffreiem Wasser auf 100 cm^3 gebracht (Lösung I), 10 cm^3 der Lösung I mit ausgekochtem Wasser auf 50 cm^3 verdünnt (Lösung II) und 20 cm^3 der Lösung II zur Bestimmung der Gesamttalkalinität in bekannter Weise mit Salzsäure, von welcher 1 cm^3 $0\cdot01236\text{ g}$ HCl enthielt, unter Anwendung von Phenolphthalein titirt. Es ergab sich ein Verbrauch von $14\cdot9\text{ cm}^3$ (a.). Zur Bestimmung der durch das NaOH in der Reactionsflüssigkeit bewirkten Alkalinität wurden 10 cm^3 der Lösung I in einen kleinen cubirten Stöpselcylinder gebracht, 20 cm^3 Chlorbariumlösung hinzugefügt, bis auf 50 cm^3 mit kohlenstofffreiem Wasser aufgefüllt (Lösung III) und ein aliquoter Theil der durch Stehen im geschlossenen Cylinder geklärten Flüssigkeit titirt. 20 cm^3 der Lösung III verbrauchten $9\cdot1\text{ cm}^3$ Salzsäure (b). $25\times0\cdot01236(a-b)$ ist jene Menge HCl, welche der in der Gesamtflüssigkeit nach Beendigung der Reaction vorhandenen Menge Na_2CO_3 äquivalent ist. So wurden $2\cdot6\text{ g}$ Na_2CO_3 gefunden, wovon $0\cdot25\text{ g}$ als in der verwendeten Natronlauge schon vor dem Versuche vorhanden abzuziehen sind. Durch die Wechselwirkung zwischen dem NaOH und der früher angegebenen Menge Dibromid wurden demnach $2\cdot35\text{ g}$ Na_2CO_3 gebildet, d. i. $16\cdot1\%$ vom Gewichte der Bromverbindung. Durch Titration des mit kohlenstofffreiem Wasser bei Luftabschluss gewaschenen BaCO_3 aus der Lösung III ergaben sich $15\cdot36\%$ Na_2CO_3 .

Die restlichen 80 cm^3 der Lösung I liessen auf Zusatz von Salzsäure Monobromtetraäthylphloroglucin¹ fallen, welches, abfiltrirt, gewaschen und lufttrocken gewogen, $5\cdot2\text{ g}$, aufs Ganze umgerechnet $6\cdot5\text{ g}$ oder $44\cdot5\%$ des angewandten Dibromids betrug.

Das Filtrat von Monobromid wurde schwach ammoniakalisch gemacht und in der Hitze mit reiner Chlorcalciumlösung gefällt. Der fein krystallinische weisse Niederschlag wog, bei 100° getrocknet, $1\cdot6\text{ g}$, aufs Ganze umgerechnet $2\cdot0\text{ g}$ oder $13\cdot72\%$ vom Gewichte des Dibromids. Bei einem zweiten in gleicher Weise durchgeführten Versuche wurden aus 100 Theilen

¹ Vergl. Herzig und Zeisel, Monatshefte für Chemie, 1889, 761.

Dibromid 14·6 Theile dieses Calciumsalzes gewonnen. Es erwies sich als Calciumoxalat.

0·3167 g des bei 100° getrockneten Calciumsalzes verloren bei 200° 0·0384 g und hinterliessen, bis zur Gewichtsconstanz über dem Gebläse geglüht, 0·1213 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$
Ca	27·36	27·40
H ₂ O	12·12	12·39.
