

## Über die Einwirkung von Alkalien auf bromirte Phloroglucinderivate

von

**J. Herzig und J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. November 1894.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns nachgewiesen,<sup>1</sup> dass Tribromphloroglucin mit verdünnten Alkalien schon bei Wasserbadtemperatur sich unter Abgabe des gesamten Broms zersetzt und hat sich das Studium dieser Reaction vorbehalten. Diese in Aussicht gestellte Arbeit konnte erst in der letzten Zeit in Angriff genommen werden, und auch heute können wir nur über Resultate berichten, die damit in losem Zusammenhange stehen. Es handelt sich nämlich um Versuche, die mit den Bromderivaten der echten Äther des Phloroglucins angestellt wurden und welche nachweisen sollten, dass die oben erwähnte Reaction nur zwischen Alkalien und solchen Phloroglucinderivaten statthabe, welche ganz oder theilweise in die secundäre Form übergehen können. In der That hat sich, wie vorausgesehen, gezeigt, dass sowohl Tribromdiäthyl-, als Tribromtriäthylphloroglucin gegen Alkalien vollkommen resistent sind und dass man daher mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten kann, dass der Zersetzung des Tribromphloroglucins die Umwandlung in Tribromtriketohexamethylen vorausgehen muss.

Wir wollen nun zur Beschreibung der von uns dargestellten Verbindungen und ihrer Reactionen übergehen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 1885, S. 884.

Die Darstellung der echten Phloroglucinäther betreffend, haben wir den Angaben von Will und Albrecht<sup>1</sup> bis auf einen Punkt nichts hinzuzufügen. Die genannten Autoren geben nämlich die Ausbeute an Diäthylphloroglucin nicht an, während wir gefunden haben, dass im Maximum nur die Hälfte des vorhandenen Phloroglucins in das Diäthylderivat umgewandelt wurde. Die andere Hälfte findet sich in der Lauge nicht als Phloroglucin, sondern als Diphloroglucin oder sogenanntes Phloroglucid<sup>2</sup> vor. Diese Thatsache hat uns eine sehr einfache und quantitative Darstellungsweise des Phloroglucids an die Hand gegeben, welcher Umstand für das Studium dieses interessanten Körpers sehr wichtig ist. Wir werden übrigens auf diese Verhältnisse noch zu sprechen kommen.

### Tribromdiäthylphloroglucin.

Reines Diäthylphloroglucin wurde mit 8 Atomen Brom in essigsaurer Lösung in der Kälte behandelt. Die Bromirung geht sehr glatt vor sich, und ist am Ende ein deutlicher Überschuss von Brom zu constatiren. Die Substanz wurde aus der Lösung in Eisessig mit Wasser gefällt und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt der Körper in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 62—64° besitzen.

Die Analysen dieses Körpers ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·2880 g vacuumtrockener Substanz ergaben 0·3039 g Kohlensäure und 0·0685 g Wasser.
- II. 0·4006 g vacuumtrockener Substanz ergaben 0·5400 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C . . . . .	28·77	—	28·68
H . . . . .	2·64	—	2·62
Br . . . . .	—	57·36	57·20

<sup>1</sup> Berl. Ber., XVII, 2098.

<sup>2</sup> Letztere Bezeichnung finden wir mit Rücksicht auf das Diresorcin und andere Diphenylderivate bezeichnender. In der Folge werden wir daher nur den Namen Phloroglucid anwenden.

Die Substanz wurde mit concentrirter Natronlauge sechs Stunden gekocht und dann mit Kohlensäure ausgefällt. Die ausgeschiedene Substanz erwies sich als ganz reines Tribromdiäthylphloroglucin vom Schmelzpunkt 63—65°. In Lösung gegangen war nur eine minimale Spur, und ebenso war die Reaction auf Bromwasserstoff fast nicht zu bemerken.

### Tribromtriäthylphloroglucin.

Wurde genau so dargestellt wie das entsprechende Derivat des Diäthylphloroglucins. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Eisessig und wurde daher aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. Sie fällt aus diesem Lösungsmittel in Form schöner weisser Nadeln aus, welche den constanten Schmelzpunkt 102—104° besitzen. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

- I. 0·2579 g vacuumtrocken gaben 0·3067 g Kohlensäure und 0·0702 g Wasser.  
 II. 0·2631 g vacuumtrocken gaben 0·3080 g Kohlensäure und 0·0761 g Wasser.  
 III. 0·5313 g vacuumtrocken gaben 0·6645 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6Br_3(OC_2H_5)_3$
	I.	II.	III.	
C . . . . .	32·43	31·92	—	32·25
H . . . . .	3·02	3·21	—	3·36
Br . . . . .	—	—	53·20	53·61

Genau so wie beim Tribromdiäthylphloroglucin hat sich auch hier gezeigt, dass die Substanz gegen Kali absolut widerstandsfähig ist. Mit der zehnfachen Menge alkoholischen Kalis am Wasserbad fünf Stunden erhitzt, war fast keine Bromreaction zu constatiren, und die ausgeschiedene Substanz zeigte wie früher den Schmelzpunkt 102—104°.

Eine theoretisch sehr interessante Umwandlung erleidet das Tribromtriäthylphloroglucin bei der Einwirkung von alkoholischem Kali im Rohr bei 140°, aber ohne dass sich Bromwasserstoff abspaltet. Ein Theil des Rohrinhaltes ist nämlich dann in Kali löslich, und aus dieser Lösung lässt sich mit

Kohlensäure ein Körper ausfällen, der ganz die Eigenschaften des Tribromdiäthylphloroglucins besitzt, bei 63—65° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen geliefert hat:

0·2432 *g* vacuumtrocken gaben 0·2543 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(OH)(OC_2H_5)_2$
C . . . . .	28·51	28·68
H . . . . .	2·63	2·62

Es hat also hier eine Verseifung eines Äthoxyls stattgefunden, und es ist immerhin sehr bemerkenswerth, dass gerade das Hydroxyl, welches sich bei der Esterification unterschieden wie ein Phenolhydroxyl verhält, indem es sich nur mit Kali und Jodalkyl und nicht mit Alkohol und Säure ätherificiren lässt, in Bezug auf die Verseifung wieder wie ein Säurehydroxyl reagirt.

Wie man sieht, verhalten sich die bromirten echten Ätheres Phloroglucins ganz anders als das Phloroglucin selbst, und es erscheint daher der Schluss nicht sehr gewagt, dass diese Reaction überhaupt nur dem secundären Phloroglucin zukommt. Wir wollen nun zum Schlusse noch einige Worte über das Phloroglucid sagen.

### Phloroglucid.

Wie bereits erwähnt, ist uns bei der Darstellung des Diäthylphloroglucins die geringe Ausbeute aufgefallen, und wir glaubten, dass noch sehr viel unangegriffenes Phloroglucin in der Lauge enthalten sein müsse. Die in der Lauge vorhandene Substanz erwies sich aber als ein Körper, der bis jetzt immer nur bei solchen Gelegenheiten auftrat, wo ihn die betreffenden Forscher gar nicht erwartet haben. Es ist dies das Phloroglucid, wie folgende Analysen zeigen:

0·4948 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0653 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·19	13·34

0·2066 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4638 g Kohlensäure und 0·0834 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5$
C .....	61·22	61·53
H .....	4·48	4·27

Wir haben weiterhin gefunden, dass Phloroglucin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad fast quantitativ in Phloroglucid übergeht.

Einer gütigen privaten Mittheilung verdanken wir die Thatsache, dass auch Prof. Benedikt bei derselben Reaction Phloroglucid erhalten hat.

Durch diese bequeme Methode ist das Studium dieses nicht uninteressanten Körpers bedeutend erleichtert worden, und wir wollen uns in der Folge damit befassen. Diese Untersuchung dürfte sich ziemlich schwierig gestalten, und wir hoffen daher, dass uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit überlassen werde.