

Über eine neue Synthese des Phloroglucins

von

E. Flesch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. December 1897.)

Vor einigen Jahren hat J. Pollak¹ gelegentlich einer Untersuchung über die Amidoderivate des Phloroglucins die Thatsache constatirt, dass das Diäthylamidomonooxybenzol beim Kochen mit Wasser zerfällt, und neben Äthylamin in nahezu quantitativer Ausbeute Phloroglucin liefert. Bald darauf hat K. Oettinger² im hiesigen Laboratorium versucht, die Hydrolyse des Triamidophenols vorzunehmen, um so zu einem Phentetrol zu gelangen. Durch anhaltende Behandlung der salzsauren Verbindung des 1, 2, 3, 5-Triamidophenols mit siedendem Wasser unter Ausschluss von Luft findet jedoch nur eine Auswechslung von zwei Amidogruppen durch Hydroxyl statt, und daher hat Oettinger zunächst ein Trioxyamidobenzol $C_6H_2(NH_2)(OH)_3$ erhalten, welches seine Amidogruppe erst bei energischer Behandlung mit Wasser durch Hydroxyl ersetzen lässt. Die Reaction findet bei einer Temperatur, welche zwischen 150 bis 160° C. liegt, statt. Die Ausbeute an 1, 2, 3, 5-Phentetrol bei diesen Versuchen war, wenn man die mühevollte Reinigung in Berücksichtigung zieht, eine zufriedenstellende.

Im weiteren Verfolg dieser interessanten Umwandlung hat A. Pfob³ versucht, durch Wassereinwirkung aus dem 2-Metoxy-4-Amidophenol den 2-Methyläther des Oxyhydrochinons darzustellen. Bei der Siedetemperatur des Wassers findet auch hier eine Hydrolyse nicht statt, und erfolgt erst bei Temperaturen

¹ Monatshefte für Chemie, XIV, 401.

² Monatshefte für Chemie, XVI, 248 und 256.

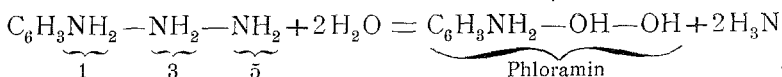
³ Monatshefte für Chemie, XVIII, 476.

von 150—160° C. Die Ausbeuten an 2-Methoxy-Hydrochinon waren jedoch gering, da eine vollständige Auswechslung der Amidogruppen, wie sie bei den Versuchen von Pollak und Oettinger erzielt wurden, nicht herbeigeführt werden konnte.

Im letzten Hefte der Berliner Berichte, Pag. 3568, veröffentlicht Herr Jakob Mayer eine Notiz über »die Umwandlung von Aminin in Phenole,« und zeigt, dass beim Erhitzen von Metaphenylendiamin mit verdünnter Salzsäure, 20% iger Schwefelsäure, Lösungen von Chlorzink und dergleichen, bei Temperaturen von 160—250° Resorcin gebildet wird. Paraphenylendiamin lieferte Hydrochinon, aus Orthoamidophenol liess sich Brenzcatechin bilden. Am Schlusse seiner Mittheilung hebt er hervor, dass diese Reactionen die Umkehrung der langbekannten Überführung von Phenolen in die entsprechenden Amine durch Ammoniak darstellt. Dabei erwähnt er auffallender Weise die im hiesigen Laboratorium von Pollak, Oettinger und Pfoß ausgeführten Arbeiten, die ja doch viel früher dasselbe Ergebniss geliefert haben, nicht.

Die Mittheilung Mayer's bemüssigt mich aber, die Resultate einer Untersuchung, die ich vor längerer Zeit begonnen habe, zu veröffentlichen, und zwar beabsichtige ich, die Hydrolyse der Triamidobenzole durchzuführen, und habe zunächst das symmetrische Triamidobenzol in dieser Richtung untersucht.

Bei der Ähnlichkeit dieses Körpers mit dem 1, 2, 3, 5-Triamidophenol war mit Rücksicht auf die Resultate Oettinger's zu erwarten, dass dasselbe zunächst im Sinne der Gleichung



Phloramin liefert, welches dann weiter Phloroglucin bilden könnte. Die Versuche haben nun gezeigt, dass der Ersatz der Amidogruppen im symmetrischen Triamidobenzol durch Hydroxyl mit ausserordentlicher Leichtigkeit vollständig erfolgt, und dass dadurch in quantitativer Ausbeute Phloroglucin erhalten wird, ohne dass die Bildung von Zwischenproducten stattfinden würde.

Ich will nun in den folgenden Blättern die Resultate meiner Versuche und die dabei eingehaltenen Bedingungen genau beschreiben.

Das symmetrische Triamidobenzol habe ich aus dem käuflichen symmetrischen Trinitrobenzol dargestellt. Da jedoch die Handelsware neben symmetrischen Trinitrobenzol andere Nitroproducte, vornehmlich Dinitrobenzol enthält, habe ich dasselbe nach der Methode von Hepp¹ in die Anilindoppelverbindung übergeführt. Das aus dieser Doppelverbindung durch Salzsäure abgeschiedene Trinitrobenzol zeigte nach dem Umkrystallisiren alle angegebenen Eigenschaften und besass den Schmelzpunkt von 121° C.

Die Amidirung des gereinigten Präparates wurde mit Hilfe von Zinn und Salzsäure conform den Angaben Heintzel's² durchgeführt.

Für die Darstellung des Triamidoproduces im Grossen empfiehlt es sich, die Lösung nach der Reduction im Vacuum abzudestilliren, um den Überschuss von Salzsäure zu entfernen.

Bei Verwendung von 100 g Trinitrobenzol, 400 g Zinn und der entsprechenden Salzsäure erhielt ich einen Destillationsrückstand, der in 10 l Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte wasserhelle Lösung destillirt man wieder im partiellen Wasserstoff-Vacuum zur Trockene ein. Der Rückstand bildet — vorausgesetzt, dass in die Destillationsgefässe, solange dieselben warm waren, keine Luft eingedrungen ist — eine weisse krystallinische Masse, die von Wasser leicht und fast farblos gelöst wird.

Durch das Eindampfen der Lösung im Vacuum erhält man selbstverständlich viel bessere Ausbeuten der Salzsäureverbindung des Triamidobenzols, weil man auch die Waschwässer des Schwefelzinn-Niederschlages verwerthen kann, was nach der sonst gebräuchlichen Methode der Abscheidung der höher amidirten Phenole und Benzole (fällen durch concentrirte Salzsäure) nicht möglich ist.

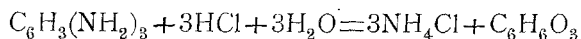
Das so gewonnene salzsaure Triamidobenzol habe ich im Vacuum über Kalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, um alle freie Säure zu verflüchtigen.

¹ Annalen der Chemie und Pharm. 215, S. 346 und 356.

² Journal für prakt. Chemie, 1867, 1.

Zersetzung des Triamidobenzols durch Wasser.

Wie Eingangs bemerkt, spaltet eine wässrige Lösung von symmetrischem Triamidobenzol beim anhaltenden Kochen im Sinne der Gleichung



Salmiak ab und bildet Phloroglucin.

Zur Durchführung dieser Reaction habe ich je 50 g der im Vacuum getrockneten Substanz in 2—5 l Wasser (aus welcher vorher alle Luft durch Kochen ausgetrieben und welches im Wasserstoffstrom erkalten gelassen wurde) aufgelöst. Um Luft-einwirkung vollständig fernzuhalten, wird durch den Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung ist, während des Erhitzens, das acht Stunden andauern muss, ein schwacher Wasserstoffstrom durchgeleitet. Im Verlaufe des Kochens tritt eine auffällige Veränderung eigentlich nicht ein. Die Lösung des salzsauren Triamidobenzols, die anfangs schwach gelblich gefärbt war, nimmt nach der angegebenen Zeit einen schwach bräunlichgelben Farbenton an.

Die Flüssigkeit zeigt nun nicht mehr die Eisenreaction des Triamidobenzols, sondern gibt eine rein violette Farbe auf Zusatz von Eisenchlorid. Auch beobachtet man, dass nach beendetem Erhitzen die Flüssigkeit, bei Zusatz von Kali erwärmt, lebhaft Ammoniak entwickelt. Nach der Einwirkung destillirt man etwa dreiviertel des Wassers im Vacuum ab. Beim Abkühlen dieser concentrirten Flüssigkeit scheiden sich gelblichgrau gefärbte Krystallblättchen ab, die sofort als Phloroglucin zu erkennen waren. Die von den Krystallen abgesaugte Lauge liefert beim Eindampfen im Vacuum neue Quantitäten desselben. Aus den letzten zur Trockene gebrachten Laugen endlich erhielt ich ein Gemenge dieses Körpers mit Chlorammonium. Die vereinten Rohausscheidungen liefern nach 2—3 maligem Umkrystallisiren aus verdünnten Alkohol und Entfärbung mit Thierkohle tadellos reines Phloroglucin. Um ein völlig farbloses krystallinisches Product zu erhalten, ist es nöthig, die wässrigen oder die verdünnt alkoholischen Lösungen im Vacuum abzudestilliren.

Die Ausbeute des Phloroglucins aus Triamidobenzol ist eine ausgezeichnete. Ich erhielt aus 50 g salzsauren Triamidobenzol 27 g reines krystallwasserhaltiges Product, was einer Ausbeute von 79⁰/₀ entspricht. Ich habe jedoch auch Ausbeuten bis zu 90⁰/₀ erzielt.

Das nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Phloroglucin bildet farblose Tafeln. Die mässig concentrirte Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine prächtig blauviolette Farbenreaction, die auf Zugabe von kohlen-saurem Natron verschwindet. Die Krystalle werden von concentrirter Schwefelsäure in mässiger Wärme aufgenommen, und geben eine absolut farblose Lösung. Diese Reaction spricht für die ausserordentliche Reinheit des Präparates, da unreines Phloroglucin durch Schwefelsäure meist mit dunkelgelber, dunkelbrauner oder braunrother Farbe gelöst wird. Selbstverständlich erleidet diese Lösung auf Zusatz von Essigsäureanhydrid keine Veränderung.

Der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten wasserfreien Phloroglucins wurde zu 210—212° C. gefunden.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparates ergab Zahlen, welche die Identität des Phloroglucins zweifellos feststellen.

0.1794 g Substanz gaben 0.3746 Kohlensäure und 0.0728 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
	$C_6H_6O_3$
• C	57.14
H	4.76

Die Krystallwasserbestimmung ergab einen Werth, der mit der aus der Formel $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ gerechneten in völliger Übereinstimmung steht.

1.8805 Substanz verloren bei 100° C. 0.4186 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet
Wasser	22.22

Barth und Schreder¹ haben bekanntlich durch directe Hydroxylierung des Resorcins das Phloroglucin zuerst synthetisch

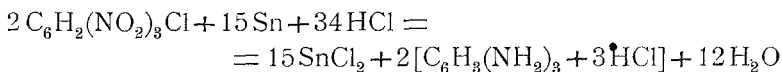
¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 417.

dargestellt. Diese Methode, welche auch zur technischen Gewinnung desselben Anwendung findet, hat den Nachtheil, dass die Reindarstellung ziemlich mühevoll und verlustbringend ist, da die Trennung des Diresorcins, welches neben Phloroglucin beim Verschmelzen des Resorcins mit Ätznatron entsteht, nur sehr schwierig durchzuführen ist.

Die Gewinnung des Phloroglucins aus dem Triamidobenzol dagegen gestaltet sich ausserordentlich einfach, da Nebenproducte überhaupt nicht gebildet werden, und überdies hat sie noch den Vorzug, dass das Ausschütteln von Flüssigkeiten mit Äther umgangen ist, und daher dürfte dieses Verfahren wohl das zweckmässigste und einfachste sein, um grössere Mengen Phloroglucin darzustellen.

Anschliessend an diese Versuche, habe ich, um die Darstellung des symmetrischen Trinitrobenzols zu umgehen, getrachtet, von der Pikrinsäure ausgehend, zum Phloroglucin zu gelangen. Dieses Vorhaben hat sich in überraschend einfacher Weise zur Ausführung bringen lassen.

Pikrinsäure wurde zunächst in der von Klemm¹ angegebenen Weise in Pikrylchlorid verwandelt ($C_6H_2(NO_2)_3Cl$). Dieses Chlorid lässt bei Einwirkung von Wasserstoff, der aus Zinn und Salzsäure entwickelt wird, das Chlor rücksostituieren, und bildet im Sinne der Gleichung:



in vorzüglichen Ausbeuten salzsaures Triamidobenzol; nur ein sehr kleiner Theil des Pikrylsäurechlorids wird dabei offenbar in Folge partiellen Austausches von Chlor durch Hydroxyl in Triamidophenol verwandelt.

Die Reduction wird in derselben Weise durchgeführt wie die des Trinitrobenzols. Beim Übergiessen des Gemenges von Zinn und Pikrylchlorid mit concentrirter Salzsäure tritt anfänglich keine Reaction ein. Erwärmt schmilzt das Chlorid, und endlich kommt ein Moment, wo eine stürmisch verlaufende Reaction sich einstellt. Die Aufarbeitung dieser Reaktionsmassen

¹ Journal für prakt. Chemie, I, 150.

wird nun in der früher bei der Darstellung des Triamidobenzols beschriebenen Weise durchgeführt, ebenso die Hydrolyse auch in derselben Art wie früher vorgenommen wird. Die kleinen Beimischungen von Triamidophenol werden beim anhaltenden Kochen gefällt und bilden humöse Flocken, von welchen filtrirt wird.

Die erzielten Ausbeuten waren in jeder Hinsicht zufriedenstellend.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf symmetrisches Triamidobenzol.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Triamidobenzol seine Amidogruppen gegen Hydroxyl vertauschen lässt, liess vermuthen, dass auch bei Einwirkung anderer Agentien ein partieller oder vollständiger Austritt der Amidogruppe erfolgt.

Ich habe daher auf die Salzsäureverbindung des Triamidobenzols Essigsäureanhydrid einwirken lassen und erwartete zu Acetylverbindungen des Phloramins, beziehungsweise zu solchen des Diamidophenols zu gelangen. Die Versuche haben nun gezeigt, dass die Acetylrung je nach den Einwirkungstemperaturen in verschiedener Weise verläuft.

Wird 1 Theil salzsaures Triamidobenzol mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid so lange auf 138° erhitzt bis die anfänglich eintretende Acetylchlorid-Entwicklung ihr Ende erreicht hat, so ist die Masse vollständig gelöst und besitzt eine tief braungelbe Farbe. Wird nun der Überschuss des Anhydrids im Vacuum abdestillirt, so hinterbleibt eine harzige dunkelbraune Masse, welche den Geruch des Acetamids besitzt. Die alkoholische oder wässrige Lösung dieses Reactionsproductes liefert beim Entfärben und Abdunsten hellgelb gefärbte, nicht krystallisirende Substanzen, auf deren nähere Untersuchung ich nicht einging. Die Bildung des Acetamids aber beweist, dass wirklich durch Essigsäureanhydrid bei 138° eine partielle Abspaltung von Amidoresten eingetreten ist.

Erhitzt man das salzsaure Triamidobenzol mit der fünf- bis achtfachen Menge Essigsäureanhydrid im Wasserbade bis vollständige Lösung eingetreten ist und destillirt dann das Essigsäureanhydrid im Vacuum ab, so restirt ein hellgelb gefärbtes

zähflüssiges Product, welches beim Übergießen mit Alkohol nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Ausscheidung (*a*) wird durch Absaugen von der Mutterlauge (*b*) getrennt. Letztere liefert beim Eindunsten eine weitere Quantität von *a*. Die letzten Laugen trocknen zu einer harzigen stickstoffhaltigen gelben Masse ein. Die mit *a* bezeichneten Ausscheidungen können durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Schliesslich habe ich noch die Partien vom gleichen Schmelzpunkt nochmals aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Beim allmäligen Abdunsten dieser Lösung im Exsiccator bilden sich kleine schwach glänzende rhombische, rosettenförmig verwachsene weisse Blättchen, die im kalten Wasser kaum, leicht in heissem löslich sind. Die wässrige Lösung zeigt keine Eisenreaction. Äther und Benzol vermögen die Substanz kaum aufzunehmen. Die Verbindung hat den Schmelzpunkt 208° C. (uncorr.).

Die Analyse der im Vacuum zur Constanz gebrachten Substanz ergab die folgenden Werthe:

- I. 0·1898 g Substanz gaben 0·4020 g Kohlensäure und 0·1045 g Wasser
 II. 0·2644 g Substanz gaben 39·9 cm³ Stickstoff bei 740 mm und 17° C.

In 100 Theilen:

	I	II
C.....	57·75	—
H.....	6·11	—
N.....	—	17·03

Aus diesen Zahlen rechnet sich die Formel $C_6H_3(NHC_2H_3O)_3$. Dieselbe verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C.....	57·87	57·75
H.....	6·03	6·11
N.....	16·91	17·03

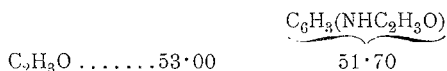
Demnach wäre die Verbindung als Triacetylproduct des Triamidobenzols anzusprechen.

Dass dies wirklich der Fall ist, beweist eine Acetylbestimmung, die ich nach der von Dr. Wenzel¹ beschriebenen Methode vorgenommen habe.

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII.

0·2494 g Substanz gaben 0·1337 g Essigsäureanhydrid.

Dies entspricht in 100 Theilen:



Das Triamidobenzol verhält sich demzufolge wesentlich anders als das 1,2,3,5-Triamidophenol, welches, wie Oettinger¹ gezeigt hat, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid als Hauptproduct die Hexaacetylverbindung liefert, neben welcher in untergeordneter Menge ein Tetra- und Triacetylproduct gebildet wird.

Die weitere Einführung von Acetylresten in das Triamidobenzol gelang nicht, da bei höheren Temperaturen oder bei zu langer Einwirkung des Essigsäureanhydrids unter theilweiser Bildung von Acetamid die früher erwähnten gelb gefärbten, nicht krystallisirenden Producte entstehen. Das Triacetylproduct ist die einzig fassbare Verbindung, zumal aus den mit *b* bezeichneten Mutterlaugen trotz vieler Versuche charakteristische Substanzen nicht abgeschieden werden konnten.

Schliesslich sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Weidel für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zu Theil werden liess, für die besondere Liebenswürdigkeit, mit der er mich während der Ausführung der vorliegenden Synthese durch Rath und That zu unterstützen die Güte hatte, auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

¹ Monatshefte für Chemie, XVI, 262.