

# Über das Methylphloroglucin

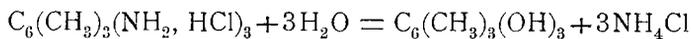
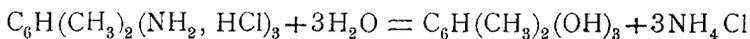
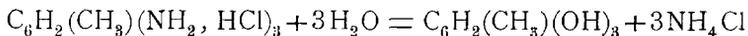
von

H. Weidel,

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1898.)

Wie in jüngster Zeit berichtet wurde,<sup>1</sup> lässt sich die Salzsäureverbindung des sym. Triamidobenzols durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100° C. nahezu quantitativ in Phloroglucin überführen. Durch Anwendung dieser Reaction auf die sym. Triamidoprodukte der Homologen des Benzols konnte erwartet werden, dass dabei die Bildung der bis nun nicht bekannten Homologen des Phloroglucins stattfindet, da voraussichtlich das 2, 4, 6-Triamido-Toluol, das 2, 4, 6-Triamido-*m*-Xylol und das Triamidomesitylen in Form der Salzsäureverbindungen bei der Hydrolyse auch Chlorammonium abspalten und im Sinne der Gleichungen



in sym. Trioxyproducte der homologen Benzole übergehen werden.

Diese Voraussetzungen haben durch die Versuche völlige Bestätigung erfahren und ich will in den folgenden Mittheilungen über die Darstellung und Eigenschaften der homologen Phloroglucine berichten und mit dem 1-Methyl-2, 4, 6-Trioxybenzol (Methylphloroglucin) beginnen.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 755.

Das Triamidotoluol habe ich für die ersten Versuche aus 2,4,6-Trinitrotoluol, welches nach der Methode von Hepp<sup>1</sup> gereinigt war, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt; später wurde das käufliche, von der chemischen Fabrik in Griesheim bei Frankfurt bezogene Trinitrotoluol direct verarbeitet. Je 50 g desselben wurden mit 245 g Zinn und 500 *cm*<sup>3</sup> Salzsäure (33procentig) reducirt. Nach beendeter Einwirkung wurde der etwas verdünnten Lösung 150 g Chlorammonium zugegeben, um zwei Drittel der verwendeten Zinnmenge in die Doppelverbindung ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zu verwandeln und hierauf soweit eingedampft, dass das Ganze nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die dickliche, röthlichgelb gefärbte Lauge, welche mittelst der Pumpe von den Krystallen abgesaugt war, wurde neuerdings concentrirt. Schliesslich wurde sowohl die Salzmasse, als auch die letzten zähflüssigen Mutterlaugen mit Alkohol (4—5 *l*) in der Kälte extrahirt. Dabei findet Lösung der Zinndoppelverbindung des Triamidotoluolchlorhydrates statt, während das Zinnchlorür-Chlorammonium ( $\text{SnCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ) ungelöst zurückbleibt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde in einer grösseren Menge Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelzinn ablaufende, nahezu farblose Filtrat liefert nach dem Abdestilliren im Vacuum einen gelblichgrau gefärbten, krystallinischen Rückstand, der durch längeres Erhitzen im Vacuum auf 100° C. von der anhaftenden Salzsäure befreit wird. Die Lösung von je 150 g dieses nicht weiter gereinigten Productes in 6 *l* Wasser, aus welchen durch Auskochen vorerst die Luft ausgetrieben war, wurde unter Rückfluss circa 30 Stunden im Sieden erhalten.<sup>2</sup> Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit im Vacuum auf beiläufig  $\frac{3}{4}$  *l* abdestillirt. Da das Methylphloroglucin im Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, so kann eine Abscheidung und Trennung

---

<sup>1</sup> Ann. der Chem. und Pharm. 215, 344.

<sup>2</sup> Die Lösung des Amidoproduces, welches aus dem Griesheimer Trinitrotoluol dargestellt war, hat nach dieser Zeit eine dunkelbraunrothe Farbe angenommen, während bei Verwendung von ganz reinem Triamidotoluolchlorhydrat die Flüssigkeit nur eine schwach röthlichgelbe Farbe besitzt.

desselben vom Chlorammonium durch fractionirtes Krystallisiren nicht vorgenommen werden. Beim Schütteln mit Amylalkohol kann aber der Lösung das Methylphloroglucin vollständig entzogen werden. Das Lösungsvermögen desselben ist so gross, dass schon nach zweimaliger Extraction die wässrige Flüssigkeit entfärbt ist und keine Spahnreaction mehr zeigt.

Die amyalkoholische, braunroth gefärbte Lösung vermischt man nun mit wenig heissem Wasser und destillirt durch Einleiten eines Dampfstromes den Alkohol ab. Die in der Retorte zurückbleibende, dunkle, wässrige Flüssigkeit wird hierauf im Vacuum vollständig abdestillirt, wodurch das Methylphloroglucin in Form von graubraun gefärbten, krümlichen Krystallkrusten hinterbleibt. Dieselben werden nach dem Erkalten mit trockenem Äther übergossen. Das Methylphloroglucin ist in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich, während eine kleine Menge einer dunklen, klebrigen Masse zurückbleibt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten die Substanz in wesentlich hellerem Zustande und kann dieses Rohproduct zur Darstellung der Derivate direct Verwendung finden. Die völlige Reinigung des Methylphloroglucins ist aber ziemlich mühevoll und auch mit erheblichen Verlusten verbunden, da dasselbe in Lösung sehr luftempfindlich ist.

Das folgende Verfahren hat sich für die Reindarstellung als zweckmässig erwiesen.

Die verdünnte wässrige Lösung (1: 50) des durch Behandlung mit Äther vorgereinigten Methylphloroglucins wird mit Bleiessig so lange versetzt, als Bildung eines Niederschlages stattfindet und die rasch filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit wird in Flaschen, welche vorher mit Kohlensäure gefüllt waren, fliessen gelassen. Das Filtrat und die Waschwässer werden im Vacuum soweit abdestillirt, bis die Abscheidung eines Krystallmehles in der Flüssigkeit beginnt. Nach dem Erkalten wird die Masse sofort in einen Vacuumexsiccator eingebracht und so lange stehen gelassen, bis sie zu einem dicken Brei geworden ist. Die ausgeschiedenen feinen Krystallnadeln, welche nicht selten zu Krusten verwachsen sind, werden von den gelblichbraunen

Laugen durch Absaugen getrennt und nochmals aus luftfreiem Wasser umkrystallisirt.

Durch Auflösen der Substanz in Essigäther und Eintropfen von Xylol in diese Lösung, bis der Eintritt einer bleibenden Trübung erfolgt, scheidet sich endlich das reine Methylphloroglucin beim längeren Stehen in feinen, weissen, glanzlosen, krystallwasserfreien Nadeln ab, die beim Erhitzen zwischen  $170^{\circ}$  und  $180^{\circ}$  C. braungelb werden und sich bei  $214$ — $216^{\circ}$  C. (uncorr.) verflüssigen. Diesen hohen Schmelzpunkt zeigen nur ganz reine Präparate, während Methylphloroglucin, das nicht genügend oft umkrystallisirt wurde, meist bei  $205$ — $210^{\circ}$  C. schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther schon in der Kälte leicht löslich, Eisessig nimmt es in der Wärme in reichlichen Mengen auf, siedendes Xylol löst nur geringe Quantitäten, in Benzol und Ligroin ist die Substanz unlöslich.

Die wässrige Lösung des Methylphloroglucins ist weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig, noch durch Silbernitrat fällbar. Eine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung reducirt Silbersalze schon in der Kälte.

Eisenchlorid färbt das Methylphloroglucin noch bei grosser Verdünnung blauviolett; die Farbe geht rasch in braunviolett über, verblasst aber erst bei längerem Stehen. Lösungen der Substanz, welche Spuren von Natriumcarbonat, Ammoniak oder Alkalien enthalten, färben sich bei Zutritt von Luft schon nach kurzer Zeit gelb und werden schliesslich braun. Gleich dem Phloroglucin hat das Methylphloroglucin die Eigenschaft, einen mit Salzsäure durchfeuchteten Fichtenspahn rothviolett zu färben. Bei gleicher Concentration scheint es, dass die Intensität der Farbreaction des letzteren grösser ist als die des ersteren. Das Methylphloroglucin hat einen süsslichen, hinterher stark bitteren Geschmack.

Die Analysen der im Vacuum bei  $100^{\circ}$  C. zur Gewichtconstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, aus welchen die Formel  $C_7H_8O_3$  gerechnet werden konnte.

- I.  $0.2686$  g Substanz gaben  $0.5922$  g Kohlensäure und  $0.1332$  g Wasser.

II. 0·2838 g Substanz gaben 0·6261 g Kohlensäure und 0·1476 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C . . . . .	60·13	60·16	60·00
H . . . . .	5·51	5·77	5·71

Die Bildung des Methylphloroglucins aus dem sym. Triamidotoluolchlorhydrat verläuft sehr glatt, ohne dass die Entstehung von Nebenproducten eintritt und man erhält nach den beschriebenen Verfahren befriedigende Ausbeuten, welche 80% bis 87% der theoretischen betragen.

Das Methylphloroglucin ist in seinem Verhalten dem Phloroglucin völlig analog und vermag so wie dieses sowohl als dreiwertiges Phenol, als auch als Keton zu reagiren, seine Reactionsfähigkeit scheint jedoch grösser zu sein als die des Phloroglucins.

Ich will nun in dieser ersten Mittheilung über einige Reactionen, durch welche diese Ähnlichkeit erhärtet wird, berichten, behalte mir aber die Bearbeitung des Methylphloroglucins für die nächste Zeit vor.

### Triacetyl-Methylphloroglucin.

Beim längeren Erhitzen des Methylphloroglucin mit der acht- bis zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf 138° C. löst sich die Substanz und bildet eine Acetylverbindung, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum in Form einer bräunlichgefärbten, zähflüssigen Masse hinterbleibt. Die ätherische Lösung dieses Rückstandes, welche vorerst mit Thierkohle entfärbt, dann mit einer verdünnten Sodaauslösung ausgeschüttelt wurde, liefert nach dem Abdunsten des Äthers einen fast farblosen Syrup, der beim Stehen nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren der von der Mutterlauge durch Abpressen befreiten Krystalle aus siedendem Ligroin konnte die Verbindung in reinem Zustande erhalten werden. Dieselbe bildet eine blendend

weisse, schwach fettig glänzende, lockere Krystallmasse, welche aus mikroskopisch zarten, farblosen, meist büschelförmig angeordneten Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei  $52^{\circ}$  C. (uncorr.). Das Acetylproduct ist auch in Alkohol, Essigäther und Benzol sehr leicht in der Wärme löslich. Bei Behandlung mit heissem Wasser schmilzt es und löst sich beim Kochen in geringer Menge auf.

Die Verbrennung der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab die folgenden Resultate:

0·2809 g Substanz gaben 0·6056 g Kohlensäure und 0·1355 g Wasser.

In 100 Theilen:

C . . . . .	58·86
H . . . . .	5·35

Da diese Zahlen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sowohl auf das Di-, als auch auf das Triacetyl-Methylphloroglucin stimmen, so musste eine directe Bestimmung der eingetretenen Acetylreste vorgenommen werden.<sup>1</sup> Dieselbe erwies unzweifelhaft, dass die vorliegende Verbindung als ein Triacetylproduct anzusprechen ist.

Die Bestimmung ergab:

0·2269 g Substanz gaben Essigsäure, welche  $25\cdot5\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normale Kalilauge neutralisirte, entsprechend 0·10965 g Acetyl.

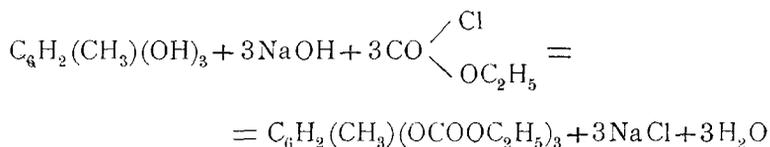
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_3$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_2$
$\text{CH}_3\text{-Co}$ . . .	48·32	48·49	38·39
C . . . . .	58·86	58·64	58·92
H . . . . .	5·35	5·26	5·35

<sup>1</sup> Bei der nach der von F. Wenzel (Monatshefte für Chemie, XVIII, 659) beschriebenen Methode vorgenommenen Acetylbestimmung musste zur Verseifung verdünnte Schwefelsäure (1:2) in Verwendung gezogen werden, weil bei Einwirkung concentrirter Säure aus dem Acetylproducte ein gelbgefärbtes Condensationsproduct gebildet wird und daher richtige Werthe nicht erhalten werden.

**Trikohlensäureester.**

Bei Behandlung des Methylphloroglucin mit Ätznatron und Chlorkohlensäureester findet, vorausgesetzt, dass die Mengen der Reagentien der Gleichung



gemäss in Anwendung gekommen sind, Ersatz der Hydroxylwasserstoffe des Methylphloroglucins durch den Rest  $\text{OCOOC}_2\text{H}_5$  statt und bildet sich der Methylphloroglucin-Trikohlensäureester. Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen.

5 g getrocknetes, reines Methylphloroglucin wird in 20  $\text{cm}^3$  Wasser, dem 5.4 g Natronhydroxyd (81%) zugegeben war, gelöst. Hierauf werden in die gut gekühlte Flüssigkeit unter fortwährendem Schütteln 12 g Chlorkohlensäureester allmählig eingetröpfelt. Das sich abscheidende schwere, gelblich gefärbte Öl wird von der neutral reagirenden wässerigen Lösung mittelst Äther getrennt. Nach dem Abdunsten erhält man eine dicke Flüssigkeit, die im Vacuum getrocknet und hierauf destillirt wurde.

Der Methylphloroglucin-Trikohlensäureester siedet bei 17 mm, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 245—248° C. und bildet nach wiederholter Rectification ein dickes, farb- und geruchloses Öl, welches selbst beim Abkühlen auf —20° C. nicht krystallisirt.

Die Analyse und die Äthoxylbestimmung ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OCOOC}_2\text{H}_5)_3$  gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0.3015 g Substanz gaben 0.5954 g Kohlensäure und 0.1558 g Wasser.
- II. 0.1844 g Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0.3674 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

		Gefunden	
		I	II
C . . . . .	53·85	—	
H . . . . .	5·74	—	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	—		36·58
Berechnet für			
	<u>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub></u>	<u>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)(OCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub></u>	
C . . . . .	53·93	54·92	
H . . . . .	5·61	5·63	
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . .	37·92	31·69	

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass das Methylphloroglucin bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester als dreiwertiges Phenol in Reaction tritt.

### Methylphloroglucin- $\alpha$ -Monomethyläther.

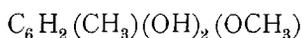
Während des Einleitens von gasförmiger Salzsäure in die durch Eiswasser gekühlte Lösung von (1 Theil) trockenem Methylphloroglucin in absolutem Methylalkohol (10 Theile) findet Abscheidung von kleinen, prächtig glänzenden Krystallblättchen statt, die, sowie Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff eingetreten ist, sich so vermehrt haben, dass die Masse breiig geworden ist. Diese von der gelblichbraun gefärbten Flüssigkeit (*a*) abgesaugte Abscheidung ist offenbar ein Additionsproduct<sup>1</sup> des Methylphloroglucinmonomethyläthers mit Chlorwasserstoff. Dasselbe löst sich in siedendem Benzol unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Um die letzten Spuren derselben zu entfernen, habe ich die erkaltete Lösung mit Wasser, dem etwas Natriumcarbonat zugesetzt war, gewaschen und habe nach dem Abdunsten des Benzols den Monomethyläther als gelbbraune, krystallinische Masse erhalten, die zu

<sup>1</sup> Es gelang mir nicht, dieses Additionsproduct in reinem Zustande zu erhalten, da ein theilweiser Zerfall desselben schon beim Trocknen eintritt. Lösungsmittel, wie Äther, Benzol u. dergl. nehmen die Substanz in der Kälte nicht auf, beim Erwärmen tritt Lösung, beziehungsweise Zersetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein.

ihrer völligen Reinigung zunächst im Vacuum destillirt wurde. Bei dem Drucke von 20 *mm* geht die Substanz zwischen 195° und 198° C. vollständig über.

Das farblose Rectificat erstarrt sehr bald und wird nach wiederholten Destillationen schliesslich aus siedendem Xylol umkrystallisirt. Aus diesen Lösungsmittel scheiden sich beim Abkühlen farblose, glänzende, dünne Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften und den constanten, bei 124° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzen. Die mit (a) bezeichnete Lauge enthält auch eine kleine Menge des Methyläthers, der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylalkohols im Vacuum als braunes, bald krystallinisch werdendes Öl hinterblieb.

Die ätherische Lösung wird ebenfalls mit Wasser und Soda behandelt und liefert nach dem Abdunsten unreinen Methylphloroglucinmonomethyläther, welcher, entsprechend gereinigt, den früher angegebenen Schmelzpunkt von 124° zeigte. Der Monomethyläther ist auch in Alkohol und Essigäther leicht löslich, Wasser und Ligroin lösen ihn nur beim Kochen in geringen Mengen auf. Die wässrige Lösung desselben gibt keine Eisen- und keine Spahnreaction. Aus den Zahlen, welche bei der Analyse und Methoxylbestimmung erhalten wurden, ergibt sich, dass die Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt ist. Für diese Bestimmungen wurde die Substanz im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

- I. 0·2828 g Substanz gaben 0·6451 g Kohlensäure und 0·1620 g Wasser.  
 II. 0·2524 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3833 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C. . . . .	62·21	—	62·33
H. . . . .	6·36	—	6·49
OCH <sub>3</sub> . . . .	—	20·09	20·12.

### Methylphloroglucin- $\alpha$ -Dimethyläther.

Wird die mit Chlorwasserstoff gesättigte methylalkoholische Lösung des Methylphloroglucins oder des Monomethyläthers erwärmt, so löst sich das ausgeschiedene, früher erwähnte Additionsproduct und findet bei mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit die Bildung des Dimethyläthers statt. Es ist, um gute Ausbeuten zu erzielen, nothwendig, das Einleiten von Salzsäure und das Erwärmen zu wiederholen. Nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum bleibt eine theilweise krystallisirende, syrupöse Masse zurück. Die ätherische, mit soda-hältigem Wasser gewaschene Lösung gibt nach dem Abdunsten einen Rückstand, der im Vacuum bei dem Drucke von 20 *mm* zwischen 174° und 198° C. unzersetzt destillirt. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wird, nachdem es erstarrt ist, in siedendem Benzol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich die Hauptmenge des noch vorhandenen Monomethyläthers ab. Der Verdunstungsrückstand der Mutterlauge siedet nun bei 20 *mm* zwischen 176° und 184° C. und erstarrt beim Stehen butterartig. Die Lösung derselben in Xylol scheidet auf Zugabe von Ligroin (gleiches Volum) bei längerem Verweilen in einer Kältemischung (—10°) den letzten Rest des Monomethyläthers ab. Die abgossene Flüssigkeit trübt sich bei weiterer Zugabe von Ligroin (4—5 Volumen) und es bilden sich nach einiger Zeit (bei —10°) reichliche Mengen von Krystallflocken, die nach dem Absaugen und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Der so dargestellte Methylphloroglucin-Dimethyläther bildet eine rein weisse, lockere, glanzlose Masse, die aus feinen, mikroskopischen Nadeln besteht. Er siedet bei 20 *mm* Druck bei 178—180° C. und schmilzt bei 60—61° C. (uncorr.). Er ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Xylol leicht, in Ligroin und heissem Wasser kaum löslich.

Die Analyse und die Methoxylbestimmung zeigen, dass die durch Stehen im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz nach der Formel  $C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)_2$  zusammengesetzt ist.

I. 0·1685 g Substanz gaben 0·3980 g Kohlensäure und 0·1089 g Wasser.

II. 0·1632 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung  
0·4426 g Jodsilber.

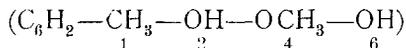
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C . . . . .	64·41	—	64·28
H . . . . .	7·18	—	7·14
OCH <sub>3</sub> . . . .	—	35·87	36·90

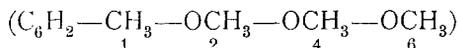
Das Methylphloroglucin kann zwei isomere Monomethyl-  
äther bilden, welche die Formeln



und



besitzen; ebenso können auch zwei Dimethyläther



und



existiren; welche Stellung die OCH<sub>3</sub>-Reste in den beschriebenen  
Methylphloroglucin-Mono- und Dimethyläther einnehmen, habe  
ich einstweilen nicht ermitteln können; ich werde aber in  
nächster Zeit hierüber berichten.

Das Verhalten des Phloroglucins und Methylphloroglucins  
bei der Esterification ist, wie aus den mitgetheilten Resultaten  
hervorgeht, wesentlich verschieden. Während erstere Verbind-  
ung bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure nach  
den Angaben von J. Pollak<sup>1</sup> vorweg den Dimethyläther bildet,  
liefert das Methylphloroglucin ausschliesslich den Monomethyl-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 357, 745.

äther und nur bei andauernder Behandlung der methylalkoholischen Lösung desselben mit Chlorwasserstoff kann auch ein Dimethyläther erhalten werden.

Weiters scheint das Auftreten des krystallisirten Salzsäure-Additionsproductes dafür zu sprechen, dass das Methylphloroglucin bei der Esterification als Ketoverbindung in Reaction tritt.

Das Methylphloroglucin ist gegen oxydirende Agentien ziemlich unbeständig und wird dasselbe bei

### **Einwirkung von schmelzendem Kali**

total zersetzt. Beim Verschmelzen desselben mit der sechs- bis zehnfachen Menge Ätzkali tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Unterbricht man das Erhitzen, sowie die Schaumbildung nachzulassen beginnt, so kann man der wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Schmelze mittelst Äther die Zersetzungsproducte entziehen. Nach dem Abdunsten erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche grosse Mengen von Essigsäure enthält; nach Verflüchtigung derselben bleibt eine minimale Quantität eines braungefärbten Rückstandes, in welchem etwas unzersetztes Methylphloroglucin, aber kein Phloroglucin enthalten ist.

Schliesslich will ich noch hervorheben, dass das Methylphloroglucin auch die Fähigkeit besitzt, bei der

### **Einwirkung von Hydroxylamin**

als Keton zu reagiren. Überträgt man die Vorschrift, welche A. Baeyer<sup>1</sup> für die Darstellung des Phloroglucintrioxims gegeben hat, auf das Methylphloroglucin, so erhält man beim Stehen der mit Kaliumcarbonat versetzten, abgekühlten Lösung des mit salzsaurem Hydroxylamin vermischten Methylphloroglucins schon nach einigen Stunden, eine Abscheidung von braungefärbten, amorphen Flocken. Nach dem Abfiltriren derselben krystallisiren aus der Flüssigkeit dunkle, kleine, harte Krystalle, welche, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen verpuffen.

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. XIX, 159.

Eine völlige Reinigung dieses Productes durch Umkry-  
stallisiren (aus Aceton) konnte ich einstweilen nicht erzielen  
und dies mag wohl auch der Grund sein, dass die Stickstoff-  
bestimmung einen Werth ( $18.75\%$ ) ergab, welcher in der Mitte  
liegt zwischen jenem, welcher für das Methylphloroglucin-  
Dioxim ( $16.47\%$  N.) und für das Trioxim ( $22.70\%$  N.) ge-  
rechnet ist.

---

Weitere Mittheilungen über das Methylphloroglucin behalte  
ich mir vor.

---