

Über das 1, 3, 5-Triamido-2, 4, 6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin

von

H. Weidel und F. Wenzel.

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

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

Nachdem die Hydrolyse der symmetrischen Triamido-benzole in so glatter Weise zu den Homologen des Phloroglucins geführt hat, so haben wir auch versucht, vom Trinitromesitylen ausgehend zum Trimethylphloroglucin zu gelangen, welches O. Margulies¹ gelegentlich der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf das Phloroglucin neben Pentamethylphloroglucin und biscundärem Tetramethylphloroglucin erhalten hat.

Es scheint jedoch, dass die Bildung des Trimethylphloroglucins bei der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf das Phloroglucin nicht unter allen Umständen erfolgt; denn A. Spitzer² hat bei der Wiederholung der Versuche von Margulies das Trimethylphloroglucin nicht erhalten, sondern statt dessen einen Körper, den er nach den Analysenresultaten als Tetramethylphloroglucin anspricht.³

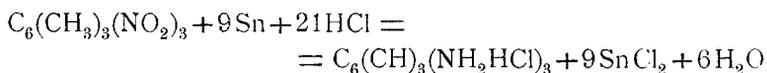
Allerdings schien es von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dass sich die Gewinnung des Trimethylphloroglucins aus dem Trinitromesitylen werde realisiren lassen, da

¹ Monatshefte, 9, 1046.

² Monatshefte, 11, 105.

³ Spitzer gibt für dieses Tetramethylphloroglucin weder einen Schmelzpunkt an, noch hat er untersucht, ob dasselbe mit Jodwasserstoff Jodmethyl abspaltet, und es könnte nach der Darstellung wohl möglich sein, dass Spitzer den Monomethyläther des Trimethylphloroglucins, den wir in der Folge beschreiben werden, in Händen gehabt hat.

Ladenburg¹ angibt, dass diese Verbindung bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Rücksubstitution Diamidomesitylen liefert. Wir haben dessen ungeachtet versucht, die Darstellung des Triamidomesitylens nach der gebräuchlichen Methode vorzunehmen und haben eine grössere Menge der Trinitroverbindung nach den Angaben von Fittig² aus reinem Mesitylen dargestellt. Die Verbindung besass den Schmelzpunkt von 232° C. Die Reduction wurde in der Weise durchgeführt, dass im Sinne der Gleichung:



Zinn und Salzsäure auf das Trinitromesitylen einwirken gelassen wurden. Beim ersten Versuche hat sich gezeigt, dass ein Theil des Nitroproductes unverändert blieb. Die Ursache dürfte in dem Umstande liegen, dass dasselbe von der Salzsäure nur schwierig benetzt wird. Die späteren Darstellungen haben wir daher nach folgendem Recepte durchgeführt:

Je 50 g Trinitromesitylen, welche mit 100 *cm*³ Eisessig durchfeuchtet sind, werden in einem geräumigen Kolben mit 230 g Zinnspänen und 500 *cm*³ Salzsäure (33procentig) behandelt. Da die Reaction sehr langsam eintritt, ist es vortheilhaft, anfänglich schwach zu erwärmen. Nach einiger Zeit beginnt eine äusserst stürmische Einwirkung, die Nitroverbindung verschwindet allmähig, und die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an. Sowie die Wasserstoffentwicklung nachzulassen beginnt, erwärmt man so lange, bis alles Zinn gelöst ist. Nach dem Erkalten scheidet die Lösung beim Einstellen in Eiswasser eine aus feinen, silberglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse aus, die, wie wir gleich vorausschicken wollen, die Zinndoppelverbindung des salzsauren Triamidomesitylens darstellt. Diese Ausscheidung wurde auf der Pumpe von dem in Lösung befindlichen Zinnchlorür durch Absaugen getrennt. Die Doppelverbindung wurde in circa

¹ Ann. 179, 176.

² Ann. 141, 134.

2·5 l kalten Wassers gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelzinn ablaufende Flüssigkeit ist völlig farblos, färbt sich aber bei Einwirkung von Luft bald hellgelb, und deshalb ist es nothwendig, die Lösung direct in gut schliessende, vorher mit Kohlensäure gefüllte Flaschen zu filtriren. Das Filtrat haben wir, nebst den Waschwässern, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure im Vacuum abdestillirt. Der Destillationsrückstand stellt eine aus weissen Krystallnadeln bestehende Masse dar, die von einer gelben Lauge durchtränkt ist. Da das Triamidomesitylenchlorhydrat in concentrirter Salzsäure in der Kälte nahezu unlöslich ist, so gelang es durch Waschen mit derselben die Lauge zu entfernen und sofort fast reines salzsaures Triamidomesitylen in einer Ausbeute von 65—70% zu gewinnen.

Da die Lösungen von Triamidomesitylenchlorhydrat sich beim Erwärmen gelb färben, so haben wir die Reinigung der Substanz dadurch vorgenommen, dass die kalt gesättigte, wässrige, filtrirte Lösung durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure gefällt wurde. Die auf diese Art abgeschiedene Verbindung ist von rein weisser Farbe und stellt nach dem Absaugen und Trocknen eine glanzlose, weisse Krystallmasse dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus dünnen, farblosen Blättchen besteht, welche von siedendem Alkohol und von heisser concentrirter Salzsäure nur in sehr geringer Quantität gelöst werden. Auch die alkoholische Lösung färbt sich beim Kochen gelblich. Beim Erhitzen wird das Triamidomesitylenchlorhydrat allmählig zersetzt, ohne zu schmelzen.

Die im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden, mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_3$ gerechneten übereinstimmenden Werthe:

- I. 0·2493 g Substanz gaben 0·3581 g Kohlensäure und 0·1526 g Wasser.
- II. 0·1955 g Substanz lieferten bei $B = 733·5$ und $t = 17^\circ$ $23·4 \text{ cm}^3$ Stickstoff.
- III. 0·1819 g Substanz gaben 0·2823 g Chlorsilber, entsprechend 0·0698 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_3$
C	39·18	—	—	39·34
H	6·80	—	—	6·55
N	—	15·03	—	15·37
Cl	—	—	38·40	38·79

Triamidotrimethylbenzol (Triamidomesitylen).

Wird die gesättigte wässrige Lösung des salzsauren Triamidomesitylens mit concentrirter Kalilauge oder mit Natriumcarbonat versetzt, so findet unter schwacher Ammoniakentwicklung Gelbfärbung der Flüssigkeit statt. Die alkalische Lösung gibt beim Schütteln mit Äther geringe Quantitäten einer Substanz ab, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form einer sehr bald dunkelgelb werdenden, theilweise krystallinischen Masse hinterbleibt. Bei den vorgenommenen Reinigungsversuchen wurde allmählig die ganze Masse zersetzt. Die mit kohlen-saurem Natron versetzte Lösung des Triamidomesitylens färbt sich übrigens bei längerem Stehen intensiv roth. Da auf diesem Wege das Triamidomesitylen nicht zu erhalten war, so haben wir versucht, durch Verreiben der trockenen salzsauren Verbindung mit einer concentrirten, in Eis gekühlten Natronlauge die Base in Freiheit zu setzen. Thatsächlich findet dabei, ohne dass Ammoniakentwicklung auftreten würde, die Abscheidung einer weissen, krystallinischen Masse statt. Dieselbe haben wir rasch auf ein Saugfilter gebracht, mit kleinen Quantitäten Eiswasser gewaschen, dann sofort auf eine Thonplatte gestrichen und im Vacuumexsiccator trocknen gelassen. Diese Vorsicht ist unbedingt nothwendig, weil sich die Base bei Gegenwart von Feuchtigkeit an der Luft sehr rasch gelb färbt. Die getrocknete Rohausscheidung wurde nun zur Entfernung des noch vorhandenen Natrons aus Xylol umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt die Base in der Siedehitze leicht auf; die Lösung besitzt eine lichtgelbe Farbe und scheidet beim Erkalten die Substanz in schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die wir zu ihrer vollständigen Reinigung

nochmals aus Xylol umkrystallisirt haben. So dargestellt bildet das Triamidomesitylen eine glanzlose, schwach gelblich gefärbte, lockere Masse, die unter dem Mikroskop deutlich krystallisirt erscheint, indem sie aus feinen Nadeln besteht, die vielfach zu kugeligen Drusen verwachsen sind. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 117—119° C. gefunden. Die Verbindung ist ziemlich luftempfindlich, und daher ist es uns nicht gelungen, dieselbe von weisser Farbe zu erhalten. Das Triamidomesitylen ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Die Lösungen färben sich bald gelb. Benzol und Ligroin lösen es kaum, und auch Äther und Essigäther nehmen in der Wärme nur geringe Quantitäten auf.

Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_6(CH_3)_3(NH_2)_3$ gerechnet werden konnte.

- I. 0·2846 g Substanz gaben 0·6825 g Kohlensäure und 0·2326 g Wasser.
 II. 0·2656 g Substanz lieferten bei $B = 748\cdot7$ mm und $t = 19^\circ$ $59\cdot0$ cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

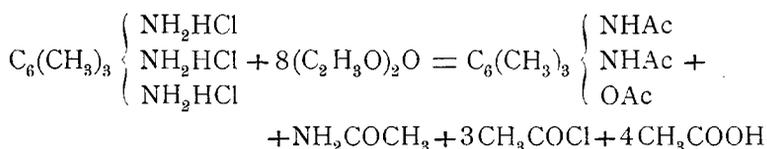
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_3(NH_2)_3$
C	65·40	—	65·45
H	9·08	—	9·09
N	—	25·15	25·45

Das Amidoprodukt, welches Ladenburg bei der Reduction seines Trinitromesitylens erhalten hat und welches als Diamidomesitylen erkannt wurde, zeigt den Schmelzpunkt von 89—90°. Dasselbe ist daher bestimmt verschieden von der Verbindung, die wir erhalten haben.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Um das Triamidomesitylen näher zu charakterisiren, haben wir versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Triamidomesitylenchlorhydrat eine Acetylverbindung darzustellen, um dieselbe weiters auch vergleichen zu können mit

jener, die Ladenburg aus dem Reducionsproducte seines Trinitromesitylens erhalten hat. Die Untersuchung des Acetylproductes hat nun gezeigt, dass dasselbe nicht mehr als unmittelbares Derivat des Triamidomesitylens zu betrachten ist, vielmehr ergeben, dass letztere Substanz im Sinne der Gleichung



in das Triacetylderivat des Oxydiamidotrimethylbenzols übergegangen ist.

Bei längerem Erhitzen des Triamidomesitylenchlorhydrates mit der 15—20fachen Menge Essigsäureanhydrid auf den Siedepunkt desselben tritt unter gleichzeitiger Bildung von Chloracetyl allmählig Auflösung ein. Nach etwa 3 Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und die Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Man erhält so einen gelblichweissen, krystallinisch erstarrenden Rückstand, der, um alles Essigsäureanhydrid zu entfernen, mit Essigäther gewaschen wurde. Die Reinigung dieses Productes ist ziemlich mühevoll, da eine schwer krystallisierende, niedrig schmelzende Substanz (α) dem Körper anhaftet. Das Acetylproduct wird zunächst in siedendem Benzol aufgenommen, eventuell mit Thierkohle entfärbt. Beim Abkühlen dieser Lösung scheiden sich lange, glänzende, farblose Nadeln ab, die in der Regel einen Schmelzpunkt um 200° C. besitzen. Die Mutterlaugen von dieser Substanz geben beim weiteren Verdunsten Krystalle, die sich schon zwischen 160—170° C. verflüssigen. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist durch die Verunreinigung, welche vorhin mit (α) bezeichnet wurde, bedingt. Die niederschmelzenden Partien haben wir nun mit siedendem Wasser behandelt. Die Lösung erfolgt erst bei längerem Kochen. Beim Auskühlen, vorweg aber beim Concentriren, scheiden sich aus der Flüssigkeit kleine, sandige Krystallkörner aus, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen wie die Hauptpartie (200° C.). Die von den Krystallen abgegossene Lösung liefert beim weiteren Abdunsten eine kleine Menge einer dicklichen, fast farblosen Masse, die erst nach längerer Zeit erstarrte. Auf eine

nähere Untersuchung derselben sind wir nicht eingegangen. Die verschiedenen Krystallfractionen, welche den gleichen Schmelzpunkt ($200-203^\circ$) besaßen, wurden vereint und nunmehr aus siedendem Xylol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Acetylproduct beim Abkühlen in langen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $204-205^\circ$ C. (uncorr.) zeigten.

Eine mit wenig Wasser verdünnte alkoholische Lösung bildet beim Stehen über Schwefelsäure kleine, lebhaft glänzende Krystallprismen, die Herr Hofrath v. Lang so freundlich war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 1.0945 : 1 : 1.5444$.

Manche Krystalle sind bloss Combinationen des vorherrschenden Prismas (110) mit dem Brachydoma (101), wobei untergeordnet auch das Makrodoma (011) auftritt. Andere Krystalle zeigten in der Prismenzone noch Flächen der Formen (010), (210), (230), (250); an einem Krystalle wurde auch eine Fläche der Form (525) beobachtet.«

Die Analyse der bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab:

- I. 0.2032 g Substanz gaben 0.4576 g Kohlensäure und 0.1276 g Wasser.
- II. 0.2049 g Substanz gaben bei $B = 733.8$ mm und $t = 19^\circ$ 19.1 cm³ Stickstoff.
- III. 0.3117 g Substanz gaben bei $B = 752.9$ mm und $t = 19^\circ$ 28.0 cm³ Stickstoff.
- IV. 0.2762 g Substanz lieferte Essigsäure, welche zur Neutralisation 28.8 cm³ $\frac{1}{10}$ KOH verbrauchte, entsprechend 0.1238 g COCH_3 .

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{OAc}(\text{NHAc})_2$
	I	II	III	IV	
C	61.41	—	—	—	61.64
H	6.97	—	—	—	6.84
N	—	10.33	10.23	—	9.59
COCH_3 . . .	—	—	—	44.84	44.18

Unser Acetylproduct unterscheidet sich wesentlich von jenem, welches das Diamidomesitylen liefert. Während unsere Verbindung bei 204—205°, ohne Zersetzung zu erleiden, schmilzt, verflüssigt sich das Acetyldiamidomesitylen, welches Ladenburg beschrieben hat, erst über 300°.

Diamidooxymesitylenchlorhydrat.

Dass die beschriebene Acetylverbindung wirklich das Triacetylderivat des Diamidooxymesitylens darstellt, beweist der Umstand, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salzsäure Essigsäure abspaltet und ein krystallinisches Chlorhydrat liefert, welches verschieden von der Salzsäureverbindung des Triamidomesitylens ist und bei der Analyse Zahlen gab, aus welchen die Formel $C_6(CH_3)_3OH(NH_2HCl)_2$ abgeleitet werden konnte.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

- I. 0·2013 g Substanz gaben 0·3313 g Kohlensäure und 0·1199 g Wasser.
- II. 0·2093 g Substanz gaben 0·2507 g Chlorsilber.
- III. 0·2446 g Substanz gaben 25·6 cm^3 Stickstoff bei 20·5° C. und 752·5 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_6(CH_3)_3OH(NH_2HCl)_2$
C	44·88	—	—	45·18
H	6·61	—	—	6·69
Cl	—	29·63	—	29·71
N	—	—	11·85	11·71

Die Darstellung des Diamidooxytrimethylbenzolchlorhydrates aus der vorher beschriebenen Acetylverbindung wird durch Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligt. Dabei löst sich dasselbe langsam auf. Sowie in der abdestillirenden Flüssigkeit keine Essigsäure mehr nachweisbar ist, lässt man erkalten und leitet in die Lösung gasförmige Salzsäure ein. Schon während des Einleitens des Gases beginnt

die Abscheidung von kleinen, glitzernden Krystallnadeln, die beendet ist, sowie Sättigung eingetreten ist. Nach dem Absaugen und Trocknen dieser Ausscheidung auf einer Thonplatte erhält man die Substanz von rein weisser Farbe. Aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt die Verbindung bei längerem Stehen in grossen, glasglänzenden Nadeln aus, die wesentlich leichter in Wasser löslich sind als das Triamidomesitylenchlorhydrat. Die wässrige Lösung dieses Körpers färbt sich bald gelb. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Triamidomesitylenchlorhydrat das Acetylderivat des Diamidooxymesitylens entsteht, beweist, dass in ersterer Verbindung eine Amidogruppe sehr leicht abspaltbar ist, und es wäre daher immerhin möglich, dass Ladenburg eine zu grosse Quantität Zinn bei der Reduction in Anwendung gebracht hat, wodurch möglicherweise die Abspaltung dieser labilen Amidogruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff eingetreten ist. Dadurch könnte die Entstehung des Diamidomesitylens aus dem Trinitromesitylen erklärt werden. Es ist uns aber nicht gelungen, bei Anwendung selbst eines sehr bedeutenden Zinnüberschusses das Diamidomesitylen bei der Reduction der Trinitroverbindung zu erhalten. Wir müssen dazu bemerken, dass wir allerdings nicht sicher sind, die Mengenverhältnisse, wie sie Ladenburg eingehalten hat, getroffen zu haben, da er über dieselben keine Angaben gemacht hat.

Einwirkung von Wasser auf das Triamidomesitylenchlorhydrat.

Durch Wasser wird das salzsaure Triamidomesitylen in ausserordentlich glatter Weise unter Abspaltung von Chlorammonium in Trimethylphloroglucin verwandelt und verläuft demnach diese Hydrolyse in demselben Sinne, wie die der Triamidverbindungen des Benzols, Toluols und Metaxylois.

Man führt diese Spaltung am zweckmässigsten in folgender Weise durch:

Je 50 g des reinen Triamidomesitylenchlorhydrates, welche in circa 5 l luftfreien Wassers gelöst sind, kocht man, während

man einen schwachen Kohlensäurestrom durchleitet, circa 14 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung hat nach dieser Zeit keine Farbenänderung erfahren und gibt beim Schütteln mit Äther eine reichliche Quantität einer krystallisirenden Substanz an denselben ab. Man destillirt nun die Flüssigkeit im Vacuum ab. Sowie die angegebene Menge auf circa 1 l gebracht ist, beginnt schon in der Wärme die Abscheidung einer schwach gelblichroth gefärbten krystallinischen Masse, die nach dem Erkalten von der gelb gefärbten Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Mutterlaugen lieferten in der Regel bei weiterer Concentration noch eine geringe Quantität des krystallisirten Productes. Um den letzten Rest von Triamidomesitylen, welches sich der Zersetzung entzogen hatte, zugute zu bringen, werden die Mutterlaugen, welche stark chlorammoniumhältig sind, neuerdings in 2—3 l luftfreien Wassers gelöst und wieder durch einige Zeit (10 Stunden) gekocht. Nach dem Einengen im Vacuum wird durch diese zweite Hydrolyse in der Regel noch eine kleine Quantität des Oxyproductes gewonnen. Die letzten Reste desselben werden aus den Laugen mit Hilfe von Äther ausgeschüttelt.

Die vereinten Rohausscheidungen werden zu ihrer Reinigung zunächst aus Eisessig umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt die Substanz in der Siedehitze auf und scheidet beim Erkalten feine, asbestartige, schwach gelblichweiss gefärbte Nadeln ab, die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Letztere liefern beim partiellen Abdampfen weitere Mengen der Substanz. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation ist das Trimethylphloroglucin fast rein und wird schliesslich noch aus Xylol oder aus Wasser umkrystallisirt. Aus Xylol, in dem die Substanz nur in der Siedehitze löslich ist, erhält man nach dem Erkalten das Trimethylphloroglucin krystallwasserfrei in Form von feinen, farblosen Nadeln, die schwachen Seidenglanz besitzen und den Schmelzpunkt 184° C. zeigen. Aus Wasser, in welchem die Substanz nur beim Kochen in grösseren Mengen löslich ist, krystallisirt beim längeren Stehen krystallwasserhaltiges Trimethylphloroglucin. Dasselbe bildet gut entwickelte, dünne Nadeln, die prismatischen Habitus zeigen. Auch die luft-

trockene Substanz zeigt, da vorher Verflüchtigung des Krystallwassers eintritt, den früher angegebenen Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.).

Die wässrige Lösung des Trimethylphloroglucins gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction, welche bald verblasst; bei weiterem Zusatz wird die Lösung braunviolett, überschüssiges Eisenchlorid endlich gibt eine grauviolette Fällung, die allmählig graubraun wird. Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein, beim Erwärmen erfolgt Abscheidung von Silber; die Reduction desselben geht schon in der Kälte vor sich, wenn Ammoniak gegenwärtig ist. Besonders hervorzuheben ist der Umstand, dass das Trimethylphloroglucin keine Spanreaction zu geben vermag und dass es einen schwach bitteren Geschmack besitzt. Die Verbindung ist in Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigäther schon in der Kälte löslich, Benzol und Petroläther nehmen die Substanz selbst beim anhaltenden Kochen nur spurenweise auf.

Dass unser aus dem Triamidomesitylen gewonnenes Product mit dem von O. Margulies beschriebenen identisch ist, geht aus dem Schmelzpunkt und den übereinstimmenden Eigenschaften hervor.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_3(OH)_3$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

- I. 0·2670 g Substanz gaben 0·6274 g Kohlensäure und 0·1716 g Wasser.
 II. 0·1673 g Substanz gaben 0·3911 g Kohlensäure und 0·1109 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6(CH_3)_3(OH)_3$
C	64·08	63·76	64·24
H	7·13	7·37	7·14

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass in dem lufttrockenen, aus Wasser krystallisirten Trimethylphloroglucin drei Moleküle Wasser enthalten sind.

0·2218 g Substanz verloren bei 100°, 0·0545 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)_3 + 3H_2O$
H ₂ O	24·57	24·32

Die Bildung des Trimethylphloroglucin, nach dem beschriebenen Verfahren erfolgt in sehr glatter Weise, denn man erzielt 80—85% der theoretischen Ausbeute.

Auch die früher beschriebene Salzsäureverbindung des Diamido-Oxy-Trimethylbenzols gibt beim längeren Kochen mit Wasser in glatter Weise das Trimethylphloroglucin. Ein Versuch, den wir mit 5 g des Chlorhydrats durchgeführt haben, lieferte nahezu die theoretische Ausbeute an reinem, bei 184° C. schmelzenden Trimethylphloroglucin.

Margulies gibt an, dass eine alkoholische Lösung von Trimethylphloroglucin Brom unter Entfärbung aufnimmt und dass dadurch ein bei 90° schmelzendes Bromproduct entsteht. Wir haben diesen Versuch mit unserem Producte wiederholt und gefunden, dass die alkoholische Lösung Brom (1 Molekül) bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt und dass beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser die Ausscheidung einer bromhaltigen Masse erfolgt, welche theilweise krystallinische Structur zeigt. Diese Rohausscheidung ist jedoch kein einheitliches Product, denn abgesehen davon, dass in demselben eine ölige Substanz enthalten ist, wird dieselbe beim Umkrystallisiren aus Chloroform in zwei Verbindungen zerlegt, von welchen die eine allerdings bei circa 90° schmilzt, während die andere (Hauptproduct) einen Schmelzpunkt von über 250° zeigt. Auf eine nähere Untersuchung dieser Körper sind wir einstweilen nicht eingegangen. Hervorheben müssen wir aber auch noch, dass beim Umkrystallisiren des Bromproductes aus Alkohol totale Veränderung desselben eintritt, zumal man unter Abspaltung von Bromwasserstoff ölige Producte erhält.

Weiters hebt er die Fähigkeit des Trimethylphloroglucins ein Wasserstoffatom durch Metalle austauschen zu lassen hervor und zeigt durch die acidimetrische Bestimmung, dass thatsächlich ein Molekül der Verbindung durch ein Molekül

Ätznatron neutralisirt wird. Bei Wiederholung dieser Titrationsversuche mit unserem Präparat erzielten wir die folgenden Resultate:

- I. 0·0876 g Substanz verbrauchten 0·0184 g NaOH, entsprechend 0·01058 g Na.
 II. 0·0892 g Substanz verbrauchten 0·0192 g NaOH, entsprechend 0·01104 g Na.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
I II	$C_6(CH_3)_3(OH)_2ONa$
Na 12·09 12·39	12·10

Dadurch ist ein weiterer Beweis für die Identität unseres Productes mit dem von Margulies dargestellten Trimethylphloroglucin erbracht.

Acetyltrimethylphloroglucin.

Die Hydroxylwasserstoffe des Trimethylphloroglucins lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid sehr leicht durch den Acetylrest substituiren. Wir haben diese prächtig krystallisirende Verbindung hergestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethylphloroglucin (1 Theil) mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Nach dem Abdestilliren der fast ungefärbten Lösung erhielten wir einen weissen, krystallinischen Rückstand, der nach dem Durchfeuchten mit Äther abgesaugt wurde. Die Substanz ist in Benzol in der Hitze leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Abdunsten im Vacuumexsiccator in farblosen, durchsichtigen, grossen Krystallen, die Herr Hofrath v. Lang zu untersuchen so freundlich war. Er macht uns hierüber folgende Mittheilung:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0·7706 : 1 : 0·9824$, $ac = 100° 30'$.

Die Substanz krystallisirt in kurzen Prismen (110), deren stumpfe Seitenkanten durch die Fläche (100) tief abgestumpft sind. An den Enden der Prismen findet sich die Endfläche (001) und untergeordnet die Flächen der Hemipyramide (111). Die

Krystalle sind sehr schön ausgebildet, zeigen aber auf ihren Flächen immer Doppelbilder, was die genaue Bestimmung der Winkel hindert.

Die Acetylverbindung ist in Äther und Essigäther schwierig, leichter aber in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C. (uncorr.).

Die Verbrennung der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3110 g Substanz gaben 0·7011 g Kohlensäure und 0·1726 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OAc)_3$
C	61·48	61·22
H	6·17	6·12

Die geringe Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zwischen einer Di- und Triacetylverbindung forderten auch hier eine directe Acetylbestimmung. Dieselbe entschied, wie die folgenden Resultate zeigen, für das Triacetylderivat.

0·2441 g Substanz gaben eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation $24·8 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ Normalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·1066 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OAc)_3$
$COCH_3$. . .	43·69	43·84

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass sich das Trimethylphloroglucin gegen Essigsäureanhydrid genau so verhält wie das Phloroglucin und seine Homologen.

Kohlensäureäther.

Gleich dem Dimethylphloroglucin liefert das Trimethylphloroglucin bei der Behandlung mit Chlorkohlensäureäther unter allen Umständen ein Product, in welchem nur zwei

Hydroxylwasserstoffe durch den Rest COOC_2H_5 vertreten sind, auch dann, wenn man Ätznatron und Chlorkohlensäureäther in bedeutendem Übersusse in Anwendung bringt. Die Darstellung wurde conform der, welche beim Dimethylphloroglucin beschrieben wurde, durchgeführt. Nach dem Ausschütteln der Reaktionsmasse mit Äther erhält man eine Lösung, die nach dem Abdampfen die Verbindung in Form einer dickflüssigen, schwach gelblich gefärbten Masse hinterlässt. Durch Destillation im Vacuum kann die Substanz gereinigt werden. Sie siedet bei dem Drucke von 14 *mm* bei $230\text{--}232^\circ$ C. constant. Das Destillat bildet nach dem Erkalten eine zähe, durchsichtige Masse, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht krystallisirt, dabei aber erhärtet. Die letzten Spuren von färbenden Producten, welche der Kohlensäureäther noch enthielt, haben wir durch Behandlung der in absolutem Äther gelösten Verbindung mit getrockneter Thierkohle entfernt. Nach dem anhaltenden Trocknen des Verdunstungsrückstandes im Vacuum bei 100° wurde der Kohlensäureäther in fast farblosem Zustande erhalten. In Äther, Alkohol und Benzol ist er schon in der Kälte leicht löslich, Ligroin nimmt ihn erst in der Siedehitze auf. Auch aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt der Trimethylphloroglucindikohlensäureäther nicht, sondern scheidet sich beim Abdunsten in der beschriebenen Form wieder ab.

Bei der Analyse der im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werthe erhalten, die mit den aus der Formel $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{OH}(\text{OCOOC}_2\text{H}_5)_2$ berechneten in hinreichender Übereinstimmung stehen.

- I. 0·1877 g Substanz gaben 0·3952 g Kohlensäure und 0·1111 g Wasser.
 II. 0·2566 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·3731 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{OH}(\text{OCOOC}_2\text{H}_5)_2$
C	58·01	—	57·69
H	6·58	—	6·41
OC_2H_5	—	27·92	28·84

Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.

Wie schon aus dem Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen Chlorkohlensäureäther hervorgeht, ähnelt dasselbe dem Dimethylphloroglucin. Auch bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure konnten wir diese Übereinstimmung beobachten, denn auch das Trimethylphloroglucin liefert dabei nur ein monomethylirtes Product, gleichgiltig, ob man die Einwirkung länger oder kürzer, bei höherer oder niedriger Temperatur vorgenommen hat.

Die Bildung des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers erfolgt ausserordentlich glatt, wenn man in die methylalkoholische Lösung von Trimethylphloroglucin Salzsäure bis zur Sättigung einleitet (hiebei findet die Abscheidung einer krystallinischen Substanz nicht statt) und hierauf einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt eine krystallinische Masse. Die ätherische Lösung dieses Rückstandes wurde mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, um die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhielten wir eine dickflüssige, schwach gelbbraun gefärbte, bald krystallisirende Masse, die zur weiteren Reinigung im Vacuum destillirt wurde und bei einem Drucke von 20 *mm* zwischen 196—198° C. vollständig überging. Das Destillat erstarrt sehr bald und bildet dann eine strahlig krystallisirte Masse. Nach dem Umkrystallisiren derselben aus siedendem Benzol stellt der Trimethylphloroglucinmonomethyläther ein lockeres Haufwerk von farblosen, breiten Krystallnadeln dar, die zwischen 120—121° C. (uncorr.) schmelzen. Er ist in Alkohol und Essigäther leicht löslich, vom Wasser wird er nur in der Kochhitze aufgenommen und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in langen, farblosen, verfilzten Nadeln ab. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und bei reichlicherem Zusatz desselben je nach der Concentration einen grauweissen Niederschlag oder eine milchige Trübung.

Die Analyse, vor Allem aber die Methoxylbestimmung zeigt, dass die Substanz nach der Formel $C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$

zusammengesetzt ist. Die Bestimmungen wurden mit der im Vacuum getrockneten Substanz durchgeführt.

I. 0·2363 g Substanz gaben 0·5684 g Kohlensäure und 0·1581 g Wasser.

II. 0·2204 g Substanz gaben 0·2814 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet $C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$
	I	II	
C	65·60	—	65·93
H	7·43	—	7·59
OCH ₃	—	16·85	17·03

Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen schmelzendes Kali.

Beim Erhitzen des Trimethylphloroglucins mit der fünf-fachen Menge von Ätzkali in einer Silberschale tritt schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur lebhafte Wasserstoff-entwicklung unter Aufschäumen ein. Die anfänglich gelb gefärbte Schmelze entfärbt sich immer mehr und mehr. Unterbricht man das Erhitzen in dem Momente, wo der Schaum einzusinken beginnt und löst die Masse in verdünnter Schwefelsäure auf, so können mittelst Äther der Lösung die Zersetzungsproducte entzogen werden. Schon während des Absättigens verflüchtigt sich Essigsäure, und auch die ätherische Lösung liefert nach dem Abdunsten eine stark sauer riechende Flüssigkeit. Nach dem Verjagen der Säure (Essigsäure) hinterbleibt eine äusserst geringe Menge eines braun gefärbten, zunächst amorphen Rückstandes, in welchem durch die Eisenreaction unverändertes Trimethylphloroglucin und nur durch die Spanreaction die Gegenwart von Phloroglucin nachgewiesen werden konnte. Der allergrösste Theil des Trimethylphloroglucins ist also beim Schmelzen mit Ätzkali unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure total zersetzt worden.

Versuche, die wir mit den Homologen des Phloroglucins ausgeführt haben, zeigen, dass diese Körper von ausserordent-

licher Reactionsfähigkeit sind, und wir wollen durch die eben gemachten Mittheilungen uns die Priorität für die weitere Untersuchung der Homologen des Phloroglucins sichern.

	Phloroglucin	Methylphloroglucin	Dimethylphloroglucin	Trimethylphloroglucin
Schmelzpunkt:	219°	214—216°	163°	184°
Löslichkeit:	3 1	2	1	4
Geschmack:	süss	bitter und süss	bitter	schwach bitter
Eisenreaction:	blauviolett	braunviolett	rothviolett	grauviolett und Niederschlag
Fichtenspahnreaction:	rothviolett	rothviolett	schwach rosenroth ²	keine Farbreaction
Verhalten gegen Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung:	gelber Niederschlag, der erst nach einiger Zeit dunkel wird	reducirt schon in der Kälte	reducirt schon in der Kälte	reducirt schon in der Kälte
Siedepunkt des Monomethyläthers:	—	196—198° (20 mm)	188° (21 mm)	196—198° (20 mm)
Schmelzpunkt des Monomethyläthers:	—	124°	100—101°	120—121°
Siedepunkt des Dimethyläthers:	172—175° (17 mm)	178—180° (20 mm)	—	—
Schmelzpunkt des Dimethyläthers:	36—38°	61—62°	—	—
Schmelzpunkt des Triacetylderivates:	104—106°	52°	123°	162°
Siedepunkt des Trikohlen säureäthers:	—	245—248° (17 mm)	—	—
Siedepunkt des Dikohlen säureäthers:	—	—	242—243° (16 mm)	230—232° (14 mm)

¹ Die Zahlen geben die Reihenfolge der Löslichkeit, so dass das Dimethylphloroglucin am leichtesten löslich ist.

² Mit concentrirter Lösung erscheint die Spahnreaction intensiv blauviolett.

Zum Schlusse wollen wir noch durch die vorstehende Zusammenstellung die Differenzen im Verhalten der homologen Phloroglucine besonders hervorheben. Die Reactionen wurden mit Lösungen von gleicher Concentration (0·15 g Substanz in 20 *cm*³ Wasser) ausgeführt.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen möchten wir noch die angenehme Pflicht erfüllen, Herrn Hofrath v. Lang für die freundliche Ausführung der krystallographischen Bestimmungen auch an dieser Stelle zu danken.
