

# Über Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids

von

**J. Herzig.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

Bei Gelegenheit des Studiums des später zu beschreibenden Acetylphloroglucids konnte ich die Beobachtung machen, dass beim Verseifen desselben sowohl mit Kalilauge, als auch mit Schwefelsäure unter Umständen ein gelbes Product erhalten wird, welches sein Entstehen offenbar einer Condensation des Phloroglucids mit Essigsäure verdankt.

Mit Hilfe der neuerdings publicirten Acetylbestimmungsmethode von Wenzel<sup>1</sup> habe ich es nun versucht, mir Klarheit über die Art der Condensation zu verschaffen, und habe zu diesem Behufe das Studium des Acetylphloroglucids und gleichzeitig auch das des Acetylphloroglucins begonnen.

Was nun das Acetylphloroglucin betrifft, so hat es sich gezeigt, dass man je nach der Concentration der Schwefelsäure und nach der Art des Erhitzens bei der Bestimmung eine grössere oder geringere Einbusse an Essigsäure erleidet. Dabei bildet sich immer mehr oder weniger von dem gelben Condensationsproduct.

Eine systematische Untersuchung führte zu dem Resultat, dass beim Erhitzen im Wasserbade mit einer Schwefelsäure von der Concentration 1 Volumen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Volumen  $\text{H}_2\text{O}$ , während einer Stunde die ganze theoretisch geforderte Menge Essigsäure erhalten wird.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

Dabei bildet sich aber auch gar kein gelbes Condensationsproduct.

0·529 g vacuumtrockener Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 63·6 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_3$
$C_2H_3O \dots$	51·7	51·1

Wählt man die Säure stärker und erhitzt höher als auf Wasserbadtemperatur, so erhält man weniger Essigsäure, und gleichzeitig kann man die Bildung des gelben Körpers constatiren. Die Grenze wird erreicht bei einer Concentration von 2 Volumen  $H_2SO_4$ :1 Volumen  $H_2O$  und bei einer Temperatur von 130—140° während einer Stunde (Versuch I). Der Versuch II wurde mit einer Concentration von 4 Volumen  $H_2S_4O$ : 1 Volumen  $H_2O$  angestellt, wobei 2 Stunden auf 140—150° erhitzt wurde.

- I. 0·3270 g vacuumtrockener Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 33·1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -normaler KOH.
- II. 0·3475 g vacuumtrockener Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 34·8 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$ -normaler KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$2(C_6H_3(OC_2H_3O)_3)$	
	I	II	$6C_2H_3O$	$5C_2H_3O$
$C_2H_3O \dots$	43·5	43·1	51·1	42·6

Beide Versuche ergaben, wie man sieht, fast das gleiche Resultat und zeigen, dass auf je zwei Moleküle Acetylphloroglucin ein Molekül Essigsäure zur Condensation verwendet wird.

Mit Rücksicht darauf, dass ich bisher weder die Condensationsproducte selbst, noch irgend ein Derivat derselben schön krystallisirt erhalten konnte, habe ich mich bestrebt, das Gesetz dieser Condensation auf dem Wege der Acetylbestimmung so sicher und bestimmt als möglich nachzuweisen. Zu diesem Zwecke habe ich das Studium der Acetylderivate des Di- und Monoäthylphloroglucins in Angriff genommen, zumal hier die

theoretisch verlangten Differenzen noch grösser sein müssten als beim Acetylphloroglucin selbst.

Das

### Acetyldiäthylphloroglucin

habe ich selbst aus Diäthylphloroglucin dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in Form schöner, langer, weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt  $54-55^\circ$  besitzen. Die Acetylbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

A. Concentration 1 Volumen  $H_2SO_4$ : 2 Volumen  $H_2O$ . Wasserbadtemperatur, 2 Stunden.

I. 0·3264 g vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen  $14\cdot25\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

B. Concentration 2 Volumen  $H_2SO_4$ : 1 Volumen  $H_2O$ .  $130-140^\circ$ , 2 Stunden.

II. 0·5083 g vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen  $11\cdot8\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

III. 0·6145 g vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen  $14\cdot95\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden			$2[C_6H_3(OC_2H_5)_2(OC_2H_3O)]$	
	I	II	III	$2C_2H_3O$	$1C_2H_3O$
$C_2H_3O \dots$	18·79	9·98	10·46	19·3	9·6

Diese Versuche stimmen in ihren Resultaten mit den Beobachtungen beim Acetylphloroglucin vollkommen überein, so dass auch hier auf zwei Moleküle Phloroglucin ein Molekül Essigsäure bei der Condensation entfällt. In der That konnte ich bei den Versuchen II und III die Bildung eines gelben Körpers beobachten, während die Substanz bei Versuch I fast farblos blieb und aus Diäthylphloroglucin bestand.

Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei der Untersuchung des

### Monoäthylacetylphloroglucins.

Dieses Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Dr. J. Pollak, der es auch zuerst dargestellt hat.<sup>1</sup>

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

0.5035 g vacuumtrockener Substanz verbrauchten bei der Concentration 2 Volumen  $H_2SO_4$  : 1 Volumen  $H_2O$ . (130 -- 140°), 3 Stunden, 31.6  $cm^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2 [C_6H_3(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2]$	
	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$	$\underbrace{4C_2H_3O}$	$\underbrace{3C_2H_3O}$
$C_2H_3O \dots$	26.98	36.13	27.09

Die Condensation der Phloroglucinderivate mit Essigsäure wäre also in der einen Richtung vollkommen eindeutig und klar festgestellt. Es entsteht nun die Frage, ob ausser dieser Condensation der beiden Phloroglucinmoleküle mit Essigsäure nicht noch eine Anhydridbindung zwischen den beiden Phloroglucinresten selbst vor sich ginge. Dies scheint nun allerdings nach den bisher vorliegenden Analysen des gelben Körpers aus Phloroglucin in der That der Fall zu sein. Ich möchte aber jetzt diesen Resultaten noch keinen endgiltigen Werth beimessen, weil fürs Erste diese Körper nur amorph erhalten werden konnten und sie ausserdem nur in saurer Lösung beständig sind, während sie sich in alkalischer oder neutraler Lösung zu zersetzen scheinen.

Ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Anhydridbindung ist durch den Umstand gegeben, dass bei der Zersetzung des Condensationsproductes aus Phloroglucin mit Alkalien niemals Phloroglucin erhalten wurde. Man erhält dabei einen Körper, welcher dem äusseren Habitus nach als Phloroglucid betrachtet werden könnte. Die Identität beider Körper ist sehr wahrscheinlich, sie ist aber noch nicht ganz sicher festgestellt worden.

Als Typus dieser Verbindungen wäre daher die Condensation zweier Phloroglucinreste mittelst einer Essigsäuregruppe und ausserdem eine Anhydridisirung innerhalb der beiden Phloroglucinreste zu betrachten. Da nun im Phloroglucid eine Anhydridisirung bereits stattgefunden hat, so müsste man von diesem Gesichtspunkte aus erwarten, dass beim Phloroglucid die eventuelle Condensation derart vor sich geht, dass nur ein Molekül mit einem Moleküle Essigsäure reagirt. Es würde aber aus diesem Umstande noch keineswegs die Identität der

beiden Condensationsproducte aus Phloroglucin und Phloroglucid, folgen da sich dieselben ja in der Art der Condensation oder Anhydrisation unterscheiden können.

Ein genaues Studium des Acetylphloroglucids hat nun das Resultat ergeben, dass die Condensation in der That so vor sich geht, wie vorauszusehen war.

Diese Untersuchung hat aber ausserdem bis zur Evidenz gezeigt, dass das Phloroglucid keineswegs ein einfaches Anhydrid des Phloroglucins darstellt, insofern als es fünf Hydroxyle besitzen muss. Es muss also dementsprechend zwischen den beiden Phloroglucinresten Kohlenstoffbindung angenommen werden. Dies ist um so interessanter, als nach den bisherigen Beobachtungen anderer Forscher das Phloroglucid jedenfalls kein Diphenylderivat hätte sein sollen.

Das verwendete Phloroglucid wurde aus Phloroglucin mit concentrirter Salzsäure dargestellt und zeigte alle Eigenschafren desselben. Es wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und die mit Wasser ausgeschiedene Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylproduct fällt aus heissem Alkohol, wenn die Lösung concentrirt ist, ölig, erstarrt aber sehr bald zu kleinen körnigen Nadeln. Wenn die Lösung verdünnter ist, fällt der Körper sofort krystallinisch aus.

Der Schmelzpunkt liegt constant bei  $105-107^{\circ}$  C. uncorrectirt.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

- I.  $0.1977\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben  $0.4290\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0830\text{ g}$  Wasser.
- II.  $0.1919\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben  $0.4179\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0844\text{ g}$  Wasser.
- III.  $0.2364\text{ g}$  bei  $100^{\circ}$  getrockneter Substanz gaben  $0.5140\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0993\text{ g}$  Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C . . . . .	59.18	59.39	59.31
H . . . . .	4.67	4.88	4.67

Diese Daten können, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, über die Zahl der Acetylgruppen keinen Aufschluss geben. Es verlangen nämlich:

	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_5$
C . . . . .	59·70	59·45
H . . . . .	4·48	4·50

Mit überschüssigen Alkalien lässt sich das Acetylphloroglucid verseifen, und man erhält das Phloroglucid wieder zurück. Die Zahl der Acetylgruppen lässt sich aber auf diesem Wege nicht bestimmen.

Diese Bestimmung lässt sich aber ganz leicht nach der Wenzel'schen Methode vornehmen. Dabei konnte aber ausserdem noch constatirt werden, dass bei der Bildung des gelben Körpers aus Acetylphloroglucid sich ein Phloroglucidrest mit einem Molekül Essigsäure condensirt.

Die Resultate bei den Acetylbestimmungen waren folgende:

A. Concentration 1 Volumen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 3 Volumen  $\text{H}_2\text{O}$ . Wasserbadtemperatur, 2 Stunden.

- I. 0·3463 g bei 100° getrockneter Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 39·4  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.
- II. 0·2900 g bei 100° getrockneter Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 32·6  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

B. Concentration 2 Volumen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Volumen  $\text{H}_2\text{O}$ . 120—130°, 1 Stunde.

- III. 0·4230 g bei 100° getrockneter Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 38·3  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

C. Concentration 3 Volumen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1 Volumen  $\text{H}_2\text{O}$ . 120—150°, 2 Stunden.

- IV. 0·3945 g bei 100° getrockneter Substanz neutralisirt nach dem Verseifen 35·2  $\text{cm}^3$   $\frac{1}{10}$ -normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden				$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_5$	
	I	II	III	IV	$5\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$	$4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . . . . .	48·9	48·4	38·9	38·3	48·4	38·7
					27*	

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass das Verseifungsproduct bei I und II Phloroglucid, bei III und IV das gelbe Condensationsproduct war.

Wir haben also bei der Condensation das Resultat constatiren können, welches wir mit Rücksicht auf die Erfahrungen beim Phloroglucin erwarten durften. Andererseits erlaubt die Thatsache, dass fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid nachgewiesen werden können, directe Schlüsse auf die Constitution desselben. In letzter Zeit habe ich auch ein Äthylderivat des Phloroglucids dargestellt, und will ich das Studium desselben noch weiter verfolgen, um die Art der Kohlenstoffbindung im Phloroglucid vollkommen aufklären zu können.

---

Die Condensation des Phloroglucins mit sauren Radicalen bei Gegenwart von Schwefelsäure lässt sich, wie mir vorläufige Versuche gezeigt haben, sehr leicht variiren. Ähnlich wie Essigsäure reagiren Monobromessigsäure und Glycolsäure, wenn auch vielleicht nicht so quantitativ. Benzoylphloroglucin lieferte bis jetzt ein negatives Resultat. Ich werde diese Combinationen weiter verfolgen, um dabei möglicherweise Derivate zu erhalten, welche besser zu studiren sind als die bisher erhaltenen Condensationsproducte.

Es ergibt sich aber auch die Nothwendigkeit, andere Producte in den Kreis unserer Beobachtungen zu ziehen. Es sind dies das Triphloroglucin und das Triresorcin von Hesse.<sup>1</sup> Diese Körper wurden erhalten durch Behandeln von Phloroglucin, respective Resorcin mit Salzsäure, welche mit Essigsäure verdünnt worden war. Ein directer Beweis dafür, dass bei der Bildung dieses Körpers die Essigsäure nicht betheilig ist, ist von Hesse nicht geführt worden. Nachdem nun das Triphloroglucin in gewisser Beziehung eine grosse Ähnlichkeit mit meinem Condensationsproduct zeigt, gedenke ich diesen Körper neuerdings zu untersuchen, um vielleicht doch einen Essigsäurerest constatiren zu können. Dabei verhehle ich mir die Schwierigkeiten eines derartigen Nachweises speciell beim

---

<sup>1</sup> Ann. Ch. Pharm., 276, S. 336 und 289, S. 61.

Phloroglucin keineswegs, da ja Phloroglucin selbst bei vielen Reactionen Essigsäure als Zersetzungsproduct liefert. Die Entscheidung wird sich auch viel leichter beim Triresorcin treffen lassen, zumal dasselbe nach Hesse fast durchwegs krystallisirte Derivate liefert. Das Studium dieses Körpers will ich auch vorerst in Angriff nehmen und ersuche, das in dieser Mittheilung in Kürze skizzirte Arbeitsgebiet mir für einige Zeit zu überlassen.