

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine

von

J. Herzig und J. Pollak.

II. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine

von

Karl Rohm.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1900.)

Das Studium der Chlor- und Bromderivate des Phloroglucins durch Zincke und seine Schüler¹ hat sehr interessante, für die Constitution dieser Verbindungen wichtige Beobachtungen zu Tage gefördert. In dem Momente, als man die Darstellung der homologen Phloroglucine kennen gelernt hatte, war es ziemlich naheliegend, auch die Halogenderivate dieser Verbindungen genauer zu untersuchen. In der That hat Schneider² nachweisen können, dass die Einwirkung von Chlor auf die Phloroglucine bei Anwesenheit von Tetrachlorkohlenstoff ziemlich normal verläuft, insoferne als er aus Mono-, Di- und -Trimethylphloroglucin Pentachlormonomethyl-, Tetrachlordimethyl- und Trichlortrimethylphloroglucin erhalten hat. Diese Verbindungen ließen sich durch Reduction in Dichlormonomethyl-, Monochlordimethyl- und Trimethylphloroglucin umwandeln, so dass also Triketohexamethylenderivate

¹ Zincke und Kegel, B. XXII, 1467 und B. XXIII, 1706.

² M. XX, 403.

entstanden waren, welche sich bei der Reduction in Chlorderivate der tertiären Phloroglucine überführen ließen.

Bei der Bromierung in Eisessig waren bisher beim Phloroglucin und seinen Derivaten nur Tribromproducte hergestellt worden, welche sich allen Reactionen zufolge vom Phloroglucin als Trioxybenzol ableiten. Dasselbe Resultat konnte bei den homologen Phloroglucinen mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden. In seiner mit großem experimentellem Geschick ausgeführten Arbeit über die Filixsäure hat Böhm¹ in der That aus dem Monomethylphloroglucin nur ein Dibromproduct erhalten.

Von diesem Gesichtspunkte aus war beim Trimethylphloroglucin unter gleichen Versuchsbedingungen gar keine Kernsubstitution zu erwarten und es war daher sehr interessant und merkwürdig, dass Böhm bei dem aus der Filixsäure erhaltenen Trimethylphloroglucin die Bildung eines Tribromderivates beobachten konnte. Er hat dieser Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_{11}O_3Br_3$ zuerkannt, so dass hier eine theilweise Addition und theilweise Substitution von Brom stattgefunden hätte. Thatsächlich will er auch beim Hinzutropfen des Broms zu einer Suspension des Trimethylphloroglucins in Chloroform vorerst ein Verschwinden des Broms ohne jede Entwicklung weißer Dämpfe beobachtet haben.

Da die Auffassung Böhms in diesem Punkte ziemlich unwahrscheinlich schien und außerdem die Identität der homologen Phloroglucine aus der Filixsäure mit den synthetischen Verbindungen noch immer mit einer gewissen Reserve ausgesprochen war, so habe ich das systematische Studium der Einwirkung des Broms auf die homologen Phloroglucine in Eisessiglösung unternommen und will hier über die einschlägigen Versuche berichten.

Das Resultat meiner Untersuchung ist, kurz gesagt, Folgendes: Bei der Bromierung des Mono- und Dimethylphloroglucins in Eisessig bilden sich ganz normale Bromderivate der tertiären Form der Phloroglucine. Beim Trimethylphloroglucin konnte eine Addition von Brom nicht constatirt werden.

¹ A. 302, 171.

Hingegen deuten alle Thatsachen darauf hin, dass hier die Bildung eines Tribromtrimethyltriketo-hexamethylens vorliegt. Außerdem scheint mir durch meine vergleichenden Versuche die Identität der Körper aus der Filixsäure mit den synthetisch erhaltenen homologen Phloroglucinen vollkommen sichergestellt.

I. Monomethylphloroglucin.

5 g Monomethylphloroglucin werden mit 30 bis 35 cm^3 Eisessig angerührt und dann langsam die in 20 cm^3 Eisessig vertheilte, theoretisch für die Bildung eines Dibromderivates erforderliche Menge Brom nebst einem kleinen Überschuss (im ganzen 12 g) unter Umschütteln hinzugefügt, wobei jede Erwärmung vermieden werden muss. Dann wird in Wasser geschüttet, wobei das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln ausfällt. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden. Wenn man mit Thierkohle kocht und am Heißfilter filtriert, so fällt das Bromproduct sofort in lichtbraunen Nadeln aus, welche einen unscharfen Schmelzpunkt von 112 bis 115° zeigen, und zwar tritt beim Schmelzen starke Braunfärbung und Zersetzung ein. Das in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Bromderivat krystallisiert aus Benzol in feinen, lichtbraunen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt von 132° bis 134° zeigen. Die Angaben, die Böhm bezüglich des aus Wasser umkrystallisierten Dibrommonomethylphloroglucins macht, sind folgende: »Das Bromid schmilzt krystallwasserhältig unscharf bei 120 bis 125°, krystallwasserfrei hingegen bei langsamem Erhitzen sehr scharf bei 137°, bei 132° wieder krystallinisch erstarrend«.

Mit Rücksicht auf die Differenz, die zwischen den Angaben Böhms und dem von mir gefundenen Schmelzpunkte liegt, wurde das aus Benzol umkrystallisierte Product, welches bei 132 bis 134° schmilzt, nochmals aus Wasser umkrystallisiert; es zeigte abermals unter starker Bräunung den Schmelzpunkt 110 bis 112°

¹ A. 302, 179.

Das durch Umkrystallisieren aus Wasser gewonnene Product enthält drei Molecüle Krystallwasser. Der Versuch, die Krystallwasserbestimmung durch Trocknen bei 100° vorzunehmen, misslang. Es war zwar eine Gewichtsabnahme zu bemerken, doch konnte keine Constanz erreicht werden. Auch trat nach einiger Zeit Braunfärbung ein, so dass anzunehmen ist, dass das Bromproduct sich bei 100° langsam zersetzt.

Der Versuch wurde mit besserem Erfolge im Vacuum wiederholt.

0·5268 g Substanz verloren 0·0806 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OH)_3+3H_2O$
H ₂ O	15·30	15·34

Da die Bromverbindung ein wenig zersetzlich schien, und deshalb nie rein weiß zu erhalten war, wurde auf die Analyse derselben verzichtet, zumal da in der Acetylverbindung ein schön krystallisiertes Derivat vorlag.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknete Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid durch einstündiges Kochen acetyliert. Der Schmelzpunkt des rohen, nach dem Eingießen in Wasser erhaltenen Productes war 151°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 166°.

Die vorgenommenen Analysen stimmen auf das zu erwartende Triacetyldibrommonomethylphloroglucin.

Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

- I. 0·2012 g Substanz gaben 0·2735 g Kohlensäure und 0·0502 g Wasser.
 II. 0·4198 g Substanz gaben 0·3691 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6Br_2CH_3(OC_2H_5O)_3$
	I	II	
C	37·07	—	36·79
H	2·77	—	2·83
Br	—	37·41	37·73

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von Anhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Mit Rücksicht darauf, dass beim Tribromphloroglucin durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung des Broms hervorgerufen wird, war es interessant zu beobachten, ob und wie weit diese Reaction auch beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins vor sich geht.

Es hat sich in der That gezeigt, dass auch hier durch verdünnte Alkalien eine Abspaltung von Brom stattfindet und wurden je nach der Menge und Concentration der verwendeten Kalilauge und je nach der Zeitdauer des Erhitzens folgende Resultate erzielt:

- a) Beim Bromproduct 47·80, respective 48·08% Brom statt 53·69%;
- b) beim Acetylproduct desselben 31·27 und 33·34% statt 37·73%.

Daraus geht hervor, dass beide Bromatome abgespalten werden, dass aber die Abspaltung nicht so glatt und quantitativ vor sich geht, wie beim Tribromphloroglucin.

Die bei dieser Reaction, sowie bei der Einwirkung von Natriumäthylat auftretenden Zersetzungsproducte konnten nicht in reinem Zustande isoliert werden.

Reduction des Bromproductes.

Nach dem von M. Schneider¹ angegebenen Verfahren wurden 1·8 g Dibrommonomethylphloroglucin zu reducirern versucht.

In eine in der Kälte stark übersättigte Lösung von Zinnchlorür in 30 *cm*³ einer im Verhältnisse 1:5 verdünnten Essigsäure wird unter Abkühlung die feingepulverte Substanz eingetragen, 6 Stunden stehen gelassen, abfiltriert und gut mit Wasser gewaschen. Der Rückstand (1·3 g) hatte nach dem

¹ M. XX, 407.

Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt von ungefähr 112° , welcher dem des krystallwasserhaltigen Bromproductes des Monomethylphloroglucins entspricht, so dass also anzunehmen war, dass keine Veränderung eingetreten sei. Um dies zu constatieren, wurde die Substanz im Vacuum getrocknet und dann acetyliert. Der Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Productes (1.2 g) war 165° , was mit dem Schmelzpunkte des Triacetyldibrommonomethylphloroglucins vollständig übereinstimmt.

Es ist also keine Reduction des Dibrommonomethylphloroglucins eingetreten und es hat sich somit als ein echtes Substitutionsproduct des Monomethylphloroglucins nach Art des Tribromphloroglucins und des Dichlormonomethylphloroglucins erwiesen.

II. Dimethylphloroglucin.

10 g Dimethylphloroglucin wurden in 35 cm^3 Eisessig gelöst und dann die auf 1 Molecül berechnete Menge Brom (11 g) unter Umschütteln langsam unter Vermeidung von Erwärmung zugesetzt; das Brom war in 20 cm^3 Eisessig gelöst. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich das Bromproduct in feinen, braunen Nadeln aus.

Auch hier wurde, aus demselben Grunde wie beim Bromproducte des Monomethylphloroglucins, auf die Analyse verzichtet.

Acetylproduct.

Im Vacuum getrocknetes Monobromdimethylphloroglucin wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ebenso wie das Bromproduct des Monomethylphloroglucins acetyliert. Nach dem Eingießen in Wasser schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 166° lag. Derselbe wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168° constant gefunden.

Die mit diesem Producte vorgenommenen Analysen gaben Resultate, die auf ein Triacetylmonobromdimethylphloroglucin stimmen.

Die Substanz wurde vor der Analyse bei 100° zur Gewichtsconstanz gebracht.

- I. 0·2284 g Substanz gaben 0·3922 g Kohlensäure und 0·0830 g Wasser.
 II. 0·5199 g Substanz gaben 0·2740 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6Br(CH_3)_2 \cdot (OC_2H_3O)_3$
C	46·83	—	46·80
H	4·04	—	4·18
Br	—	22·43	22·28

Einwirkung verdünnter Alkalien.

Die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Kalilauge wurde hier unter Anwendung der Verhältnisse, die beim Monomethylphloroglucin die besten Resultate gegeben hatten, bloß beim Acetylproduct versucht.

Ich erhielt an Stelle der theoretisch erforderlichen 22·28% bloß 20·59% Brom.

Aus diesem Resultate kann man entnehmen, dass auch beim Monobromdimethylphloroglucin das Brom durch Alkalien abgespalten werden kann. Die Zersetzungsproducte konnten jedoch hier ebensowenig wie beim Monomethylphloroglucin isoliert werden.

III. Trimethylphloroglucin.

Wie bereits erwähnt, wäre beim Trimethylphloroglucin, falls sich dasselbe bei der Bromierung in Eisessig analog dem Monomethylphloroglucin, welches ein Dibromderivat, und dem Dimethylphloroglucin, welches ein Monobromderivat gibt, verhalten würde, gar keine Bromsubstitution zu erwarten. Indessen gibt Böhm¹ an, dass sich auch das Trimethylphloroglucin bromieren lässt, indem drei Bromatome in dasselbe eintreten. Dasselbe Resultat konnte auch ich bei meinen einschlägigen Versuchen beobachten.

Vor der Bromierung wurde das Trimethylphloroglucin, welches mit drei Moleculen Krystallwasser krystallisiert, im Vacuum von demselben befreit und das verwendete Brom vorher sorgfältig getrocknet.

¹ L. c.

10 g fein verriebenes Trimethylphloroglucin werden in 50 cm^3 Eisessig aufgenommen und dazu die für drei Moleküle berechnete Menge Brom nebst einem kleinen Überschusse (29 g) in 30 cm^3 Eisessig gelöst, langsam unter Umschütteln zugesetzt, wobei darauf zu sehen ist, dass keine Erwärmung eintritt. Wenn man die Lösung im Vacuum über Kalk stehen lässt, so fallen nach längerer Zeit sehr schön ausgebildete, schwach grünlich gefärbte Krystalle aus. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man feine, weiße Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

Herr Hofrath v. Lang, der die Liebenswürdigkeit hatte, die Messung der direct aus Eisessig ausgefallenen Krystalle vorzunehmen, berichtet über ihre Krystallform Folgendes:

»Die Krystalle, welche in das monokline System gehören, sind lange Prismen (110), deren stumpfe Seitenkanten durch die Flächen (100) gerade abgeschnitten sind, während die spitzen Kanten durch die Flächen des Prismas (120) zugespitzt werden. Hierbei sind die Flächen (100) schmal, die Flächen (120) aber gar nur haarbreit. Die Enden der Prismen sind durch die Flächen (001), (201), (011) gebildet. Da alle Flächen gut spiegeln, konnten die krystallographischen Elemente mit Sicherheit ermittelt werden. Dieselben sind:

$$a : b : c = 0.9911 : 1 : 1.5732$$

$$ac = 107^\circ 57' \llcorner.$$

Bei dem Versuche, durch theilweises Abdestillieren des Eisessigs das noch gelöste Bromproduct zu erhalten, färbte sich die Lösung rasch dunkel und es schied sich im Vacuum eine sehr geringe Menge eines dunkelgefärbten, schmierigen Körpers aus. Auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol bleibt ein ziemlich beträchtlicher Theil des Bromproductes in der Lauge zurück und lässt sich daraus nur schlecht wiedergewinnen.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2156 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2089 g Kohlensäure und 0.0399 g Wasser.
- II. 0.4226 g Substanz gaben 0.5854 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	a) $C_9H_{11}Br_3O_3$	b) $C_9H_9Br_3O_3$
C	26·43	—	26·53	26·66
H	2·05	—	2·70	2·22
Br.....	—	58·95	58·97	59·26

Wie aus dieser Zusammenstellung ersehen werden kann, sind die geforderten Zahlen für den Brom- und Kohlenstoffgehalt bei der Formel von Böhm (a) und der von mir aufgestellten (b) nahezu gleich. Eine größere Differenz ergibt sich beim Gehalte an Wasserstoff und hier stimmen auch die analytischen Daten mit der von mir aufgestellten Formel besser überein.

Entsprechend seiner Annahme, dass beim Bromieren des Trimethylphloroglucins theils Addition und theils Substitution des Broms eintritt, will Böhm die Beobachtung gemacht haben, dass anfänglich das zugesetzte Brom verbraucht wird, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff erkennbar wäre. Diese Beobachtung kann ich aber nicht bestätigen. Es trat vielmehr sofort beim Hinzufügen des Broms zu der essigsäuren Lösung des Trimethylphloroglucins eine ziemlich heftige Entwicklung von weißen Dämpfen auf.

Zur genaueren Constatierung meiner Beobachtung wurde ein Bromierungsversuch in Tetrachlorkohlenstoff auf folgende Weise durchgeführt:

6·6 g vollständig im Vacuum getrockneten Trimethylphloroglucins wurden in einer Schütteflasche in 30 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff vertheilt, das vorher gut getrocknete Brom wurde in ein Tropfglas eingewogen und dann tropfenweise zu der Tetrachlorkohlenstofflösung hinzugefügt. Die Addition zweier Bromatome würde 6·28 g Brom verlangen. Es war indessen schon bei Zusatz von 0·4 g Brom ein deutliches Rauchen wahrnehmbar, welches bei 1·3 g Brom sehr stark wurde. Bei weiterem Hinzufügen von Brom gieng die Gasentwicklung geradezu stürmisch vor sich.

Spricht schon diese Thatsache gegen die Auffassung von Böhm, so zeigt außerdem das Tribromtrimethylphloroglucin

bei allen mit demselben vorgenommenen Versuchen in Bezug auf alle drei Bromatome ein vollständig gleichartiges Verhalten, was wieder nur mit der Constitution als Triketotribromderivat in Übereinstimmung zu bringen ist.

Reduction.

Während das Dibrommonomethylphloroglucin bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure nicht verändert wird, zeigt das Tribromtrimethylphloroglucin ein Verhalten, welches dem des von Schneider hergestellten Trichlortrimethylphloroglucins vollständig analog ist. Das Tribromtrimethylphloroglucin wird nämlich bei der Reduction mit Zinnchlorür und Essigsäure ebenfalls zu Trimethylphloroglucin reducirt, was aus folgendem Versuche hervorgeht.

Zu einer in der Kälte stark übersättigten Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Essigsäure (1:5) wurde das feingepulverte Tribromtrimethylphloroglucin langsam unter Kühlung zugesetzt und das Ganze 12 Stunden stehen gelassen. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Extract so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende mit Schwefelwasserstoff keine Zinnreaction mehr gab. Hierauf wurde der Äther abdestillirt und es fielen kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 179 bis 181° aus. Dadurch war die Reduction zu Trimethylphloroglucin erwiesen. Die Identität der Krystalle mit Trimethylphloroglucin wurde übrigens außerdem durch Überführung in das Bromproduct vom Schmelzpunkte 87° bis 88° constatirt.

Einwirkung verdünnter Alkalien.

In weiterer Verfolgung der beim Monomethyl- und Dimethylphloroglucin vorgenommenen Versuche wurde auch beim Bromproducte des Trimethylphloroglucins die Einwirkung von verdünnter alkoholischer Lauge versucht. Es hat sich herausgestellt, dass die Zersetzung bereits in der Kälte vollständig quantitativ vor sich geht.

0.5071 g trockenen Trimethylphloroglucins wurden in Alkohol in der Kälte vollständig gelöst. Zu dieser alkoholischen

Lösung kam ein starker Überschuss einer 9procentigen halogenfreien Kalilauge. Es trat beim Hinzufügen der Lauge eine dunkelbraune Färbung auf, die jedoch sofort einer rein gelben Platz machte. Schon in diesem Stadium lässt sich eine bedeutende Menge Bromkalium in der Lösung nachweisen. Die Lösung wurde aber zur größeren Vorsicht 5 Stunden stehen gelassen, stark mit Wasser verdünnt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Brom gefällt.

Es wurden 0·6998 g Bromsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6Br_3(CH_3)_3O_3$
Br.....	58·72	59·26

Es ist also eine vollständige Abspaltung aller drei Bromatome eingetreten.

Die Untersuchung der bei dieser glatten Reaction auftretenden Zersetzungsproducte soll fortgesetzt werden.

Acetylierung.

Alle bisher beschriebenen Reactionen deuten darauf hin, dass das Tribromtrimethylphloroglucin eine Triketoverbindung ist und man konnte daher demzufolge ein Acetylderivat desselben nicht erwarten.

In der That lässt sich in der Kälte auch bei längerer Einwirkung keine Bildung eines Acetylderivates nachweisen.

5 g Tribromtrimethylphloroglucin wurden in einem Kolben mit 50 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, worauf nach einiger Zeit Lösung eintrat. Nach 2 Stunden wurden 10 cm^3 der Lösung in Wasser gegossen und dies nach je einer Stunde mit je 10 cm^3 der Lösung wiederholt. Es trat in allen fünf Partien schnell Krystallisation ein und hatten dieselben folgende Schmelzpunkte:

I. 85°, II. 86 bis 88°, III. 87°, IV. 86 bis 87°, V. 87 bis 88°.

Alle diese Partien wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie dann den Schmelzpunkt 87 bis 88° hatten.

Anders verhält es sich, wenn man in der Hitze arbeitet. Es tritt in diesem Falle vollständige Entbromung ein und man gelangt zu dem von Weidel und Wenzel¹ beschriebenen Triacetyltrimethylphloroglucin.

5 g Tribromtrimethylphloroglucin wurden mit 50 cm³ Essigsäureanhydrid ohne Anwendung von Natriumacetat 4 Stunden lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach längerer Zeit scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 161 bis 162° hat. Die Krystalle erwiesen sich bei einem quantitativ durchgeführten Versuche als bromfrei.

Obzwar schon aus diesem Umstande und aus dem Schmelzpunkte hervorgeht, dass sich das Acetylproduct des Trimethylphloroglucins gebildet hat, wurde zur sicheren Constatierung eine Elementaranalyse dieses Productes vorgenommen, welche folgendes Ergebnis lieferte:

0.1896 g Substanz gaben 0.4235 g Kohlensäure und 0.1064 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OC_2H_3O)_3$
C	60.92	61.22
H	6.23	6.12

Wenn man bloß 1 Stunde erhitzt, so erhält man nach dem Eingießen in Wasser keine Krystalle, sondern es scheidet sich eine zähe Masse aus, aus der man aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol das Product vom Schmelzpunkte 161 bis 162° bekommen kann.

Das Verhalten des Tribromtrimethylphloroglucins beim Acetylieren erinnert an die Beobachtung von Herzig und Zeisel beim Dibromtetraäthylphloroglucin, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Monobromacetyltetraäthylphloroglucin liefert. In beiden Fällen wird genau so viel Brom abgespalten, als zur Bildung des Acetylderivates nothwendig erscheint. Nicht unerwähnt soll bleiben, dass die Reaction sich

¹ M. XX, 264.

auch sehr glatt und einfach erklären lässt, wenn man sowohl das Tribromtrimethyl-, als auch das Dibromtetraäthylphloroglucin nach Benedikt als Bromoxylderivate auffasst.

Über den Mechanismus der Reaction zwischen Bromproduct und Anhydrid will ich mich jetzt noch nicht äußern, da verschiedene Möglichkeiten vorliegen, welche experimentell erst geprüft werden müssten.

IV. Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.

Im Hinblick darauf, dass sich das Trimethylphloroglucin bei der Bromierung wie eine Triketoverbindung verhalten hat, war es von Interesse, die Einwirkung von Brom auf den bereits bekannten, von Weidel und Wenzel¹ hergestellten Monomethyläther desselben zu studieren. Es wäre zu erwarten gewesen, dass eine Dibromverbindung entsteht. Indessen ergab sich die für die Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen bis jetzt einzig dastehende Thatsache, dass beim Bromieren des Monomethyläthers des Trimethylphloroglucins die Methylgruppe abgespalten wird, trotzdem sich die Flüssigkeit absolut nicht erwärmt hat und sogar unter Kühlung gearbeitet wurde. Man erhält als Reactionsproduct das bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins selbst beschriebene Tribromtrimethylphloroglucin.

10 g des Äthers wurden in 70 *cm*³ Eisessig mit etwas mehr als der für drei Moleküle berechneten Menge Brom (27 g), in 30 *cm*³ Eisessig gelöst, unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr langsam unter Kühlung versetzt, die Lösung hierauf im Vacuum über Kalk stehen gelassen. Es fielen Krystalle aus, die in ihrem äußeren Ansehen vollständig den bei der Bromierung des Trimethylphloroglucins erhaltenen glichen. Der Schmelzpunkt derselben war 86°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 87 bis 88°.

Die Vermuthung, dass man es hier mit dem bereits bekannten Tribromtrimethylphloroglucin zu thun habe, wurde durch die mit diesem Producte vorgenommene Brombestimmung vollkommen bestätigt.

¹ M. XX, 264.

0·4776 g Substanz gaben 0·6627 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		a) $C_9H_9O_3Br_3$	b) $C_{10}H_{12}O_3Br_3$
Br.	59·05	59·26	47·06

Eine Methoxylbestimmung, die mit 0·1876 g dieses Bromproductes vorgenommen wurde, verlief vollkommen negativ.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich aus 5·14 g Äther im ganzen 9·91 g Tribromtrimethylphloroglucin, was einer Ausbeute von 86·6% des verwendeten Äthers entspricht.

Die für die Erklärung dieser Reaction naheliegende Annahme, dass die sich bei der Substitution entwickelnde Bromwasserstoffsäure verseifend wirkt, ist meiner Ansicht nach nicht gut anwendbar, zumal da man bisher bei den zahlreichen Bromierungsversuchen der Alkyläther des Phloroglucins und seiner Homologen derartige Verseifungen nicht beobachten konnte. Es scheint nicht unmöglich, dass die Abspaltung von Bromalkyl ohne Mithilfe der Bromwasserstoffsäure vor sich geht und dass in diesem Falle gerade primär Bromaddition stattfindet. Die Deutung dieses Vorganges muss einer späteren Zeit vorbehalten bleiben, da weitere Versuche wegen Mangels an Material nicht angestellt werden konnten.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank auszusprechen.