

Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

III. Abhandlung:

Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins

von

J. Herzig und M. Hauser.

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

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

Durch die vorstehende Arbeit ist das von Reisch constatierte abnorme Verhalten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins bei der weiteren Alkylierung vollkommen aufgeklärt, indem die Analogie zwischen diesem und dem Diäther des Phloroglucins hergestellt wurde. Eine weitere Verschiedenheit lag noch in dem Verhalten der Homologen des Phloroglucins bei der Ätherifizierung überhaupt. Während Phloroglucin und Monomethylphloroglucin beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure Mono- und Diäther liefern, war es bisher nicht gelungen, bei den höheren Homologen einen Diäther zu erlangen. Diese Lücke konnten wir dadurch ausfüllen, dass wir nachgewiesen haben, dass bei energischer Einwirkung von Äthylalkohol und Salzsäure auf das Dimethylphloroglucin der Diäthyläther erhalten werden kann. Der Diäther zeigt dann wieder das Verhalten der bis jetzt bekannt gewordenen analogen Verbindungen, indem er sich mit Kali und Jodalkyl glatt in den Triäther umwandeln lässt. Von dieser Thatsache ausgehend, haben wir eine energische Alkylierung des Trimethylphloroglucins versucht, ohne aber ein anderes Resultat als die

bisherigen Autoren zu erzielen. Wir konnten im Gegentheile nachweisen, dass trotz energischer Behandlung neben dem Monoäther noch immer freies Phloroglucin vorhanden war.

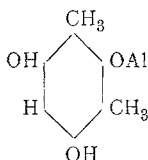
Versucht man nun, diese Beobachtungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu erklären, so muss vorerst mit der Thatsache gerechnet werden, dass ein principieller Unterschied zwischen den Hydroxylgruppen des Phloroglucins beim Alkylieren mittels Alkohol und Säure nicht mehr angenommen werden kann, seitdem Herzig und Kaserer¹ mit Methylalkohol und Salzsäure den Phloroglucintrimethyläther direct aus Phloroglucin erhalten haben. Wohl aber kann man die Abnahme der Alkylierbarkeit mit der zunehmenden Zahl der bereits alkylierten Hydroxylgruppen deutlich nachweisen. Allerdings ist dieser Einfluss hauptsächlich erst bei der Bildung der Triäther wahrnehmbar, da sich gewöhnlich Diäther und nur unter ganz bestimmten Bedingungen Monoäther bilden, und es sei hier in dieser Beziehung auf die nachfolgende Abhandlung hingewiesen.

Bei den Homologen des Phloroglucins käme außerdem noch die Behinderung durch die in der Orthostellung befindliche Methylgruppe in Betracht. Auch hier lässt sich mit der ansteigenden Zahl der Gruppen eine deutlich wahrnehmbare Abnahme der Alkylierbarkeit beobachten. Das Monomethylphloroglucin liefert noch relativ leicht den Diäther, das Dimethylderivat nur noch sehr schwierig, und beim Trimethylphloroglucin konnte bisher nicht nur kein Diäther erhalten werden, sondern es war auch immer etwas freies, nicht ätherificiertes Product vorhanden. Die sterische Hinderung durch die Methylgruppe scheint aber in ihrer Wirkung von dem Einflusse der bereits alkylierten Hydroxylgruppen übertroffen zu werden. Dafür spricht die relativ leichte Bildung des Monoäthers beim Trimethylphloroglucin, obwohl hier jede Hydroxylgruppe durch je zwei orthoständige Methylgruppen sterisch behindert ist.

Aus der räumlichen Betrachtungsweise folgt für die verschiedenen Äther der homologen Phloroglucine eine ganz

¹ Monatshefte für Chemie, XXI.

bestimmte Stellung der Alkylgruppen, insoferne als einzelne Configurationen, wie z. B.



ausgeschlossen sind.

Es sei hier nur erwähnt, dass in den Fällen, wo der Stellungsnachweis bisher gelungen ist, sich eine vollkommene Übereinstimmung mit dem oben Dargelegten ergab.

Ätherificierung von Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin erscheint befähigt, einen Diäthyläther zu liefern, wenn auch hiezu eine sehr andauernde und kräftige Einwirkung von Alkohol und Salzsäure nöthig ist. Dabei wird ein Gemisch von Mono- und Diäther erhalten, deren Trennung in vollkommener Weise gelang. Die beiden Körper waren bisher unbekannt. Es soll daher die Art und Weise ihrer Darstellung, ihre Eigenschaften und theilweise auch ihr Verhalten näher besprochen werden.

Das Dimethylphloroglucin wurde in absolutem Alkohol mit Salzsäure behandelt, und zwar wurde dreimal mit Gas in der Kälte gesättigt, dann längere Zeit (12 Stunden) stehen gelassen und später unter Einleiten von Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Endlich wurde der Alkohol im Vacuum abdestilliert und der Rückstand nach der bei Ätherificierungen üblichen Methode aufgearbeitet. Es wurde in Äther aufgenommen und bis zur neutralen Reaction mit Sodalösung gewaschen. Dann wurde der Äther abdestilliert und der Destillationsrückstand einer fractionierten Krystallisation unterworfen, wodurch die Trennung der beiden vorhandenen Äther so ziemlich gelang. Da dieser Weg umständlich und mühevoll war, wurde die Trennung der beiden Körper durch Wasserdampfdestillation versucht, weil zu erwarten stand, der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins werde sich so verhalten, wie der einzige bisher bekannte Diäthyläther der Phloroglucine, der Phloroglucindiäthyläther. In der That zeigte sich

der Diäther mit Wasserdämpfen flüchtig und konnte so vom Monoäther leicht und vollständig getrennt werden. Die Ausbeuten, welche bei der Operation erzielt wurden, können als ganz gute bezeichnet werden. In einem Falle wurden aus 18 g Dimethylphloroglucin 17.4 g Rohproduct und daraus 4 g analysenreinen Diäthers und 7.4 g reinen Monoäthers erhalten.

Wenn man das Rohproduct mit Wasserdämpfen destilliert, geht der Diäther über und scheidet sich im Wasser, in dem er nur wenig löslich ist, in rein weißen, blätterigen Krystallen aus. Der Monoäther bleibt im Destillationskolben theils in Wasser gelöst, theils als Öl ausgeschieden zurück und wird der Flüssigkeit mit Äther entzogen. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vacuum destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 230° bei 30 mm, von 193° bei 18 mm und 185° bei 13 mm Druck. Das Destillat wurde aus Chloroform krystallisiert und der Äther in Form eines fast weißen Krystallpulvers vom Schmelzpunkte 134° (uncorr.) erhalten. Der Körper, welcher als Analogon des bekannten Monomethyläthers weiter nur wenig Interesse hat, wurde in vacuumtrockenem Zustande durch Äthoxylbestimmungen charakterisiert.

I. 0.1887 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2372 g Jodsilber.

II. 0.2121 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2714 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.		
OC ₂ H ₅	24.06	24.47		24.73

Der Diäthyläther des Dimethylphloroglucins, welcher nach der Wasserdampfdestillation, so weit er ungelöst war, vom Wasser abfiltriert wurde, war analysenrein. Um Schmelzpunktconstanz zu constatieren, wurde aus 40- bis 50%₀-Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde der Körper in Form farbloser, 2 bis 5 cm langer Nadeln erhalten. Überhaupt ist der vorliegende Diäthyläther durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Er konnte aus Äther in großen, durchsichtigen, sechseckigen Platten und auch in abgestumpften Pyramiden von ziemlichen Dimensionen erhalten werden.

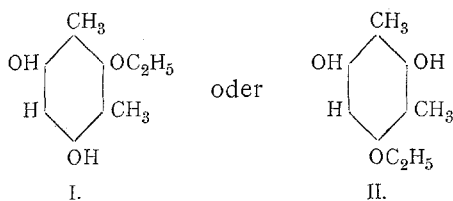
In allen Modificationen zeigt der Körper bei 100° (uncorr.) einen scharfen Schmelzpunkt. Zur Charakterisierung wurden, nachdem im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, Verbrennungen und Äthoxylbestimmungen vorgenommen, welche mit der erwarteten Formel $C_6 \cdot OH \cdot (OC_2H_5)_2 (CH_3)_2 H$ genügend übereinstimmen.

- I. 0·2005 g Substanz gaben 0·5011 g Kohlensäure und 0·1573 g Wasser.
 II. 0·1993 g Substanz gaben 0·4987 g Kohlensäure und 0·1510 g Wasser.
 III. 0·1692 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3733 g Jodsilber.
 IV. 0·2054 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4535 g Jodsilber.

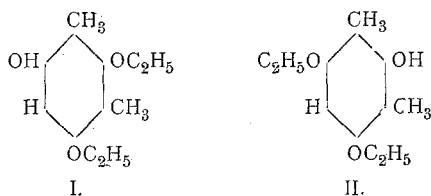
In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	68·16	68·24	—	—	68·57
H	8·73	8·48	—	—	8·57
OC_2H_5	—	—	42·26	42·16	42·85

Der Diäthyläther wurde zum näheren Studium seiner Eigenschaften einigen Reactionen unterworfen. Doch gelang es nur theilweise, die Constitution des Körpers aufzuklären. Sowohl beim Di-, als auch beim Monoäthyläther des Dimethylphloroglucins sind zwei Isomere denkbar. Der Monoäthyläther könnte die Configuration



besitzen, während beim Diäther nachstehende Stellungen denkbar erscheinen:



Mit Rücksicht auf das früher Gesagte sind die Formeln I in beiden Fällen sehr unwahrscheinlich. Eine experimentelle Bestätigung der Formeln II soll versucht werden.¹

Beim Dimethylphloroglucindiäthyläther wurde zunächst die Darstellung eines Oxims versucht, um zu sehen, ob die Nichtätherificierbarkeit der dritten Hydroxylgruppe sich hier durch den Nachweis der Ketonatur erklären ließe. Doch konnte ein Oxim in alkalischer Lösung nicht erhalten werden. Der zur Reaction verwendete Äther wurde quantitativ unverändert zurückgewonnen.

Andererseits gelang es durch Alkylierung mit Kali und Jodalkyl, die dritte Hydroxylgruppe als solche in Form eines wahren Triäthers nachzuweisen.

Alkylierung des Dimethylphloroglucindiäthyläthers.

Der Diäther wurde mit Kali und Jodalkyl behandelt, um zu sehen, ob thatsächlich, wie Reisch für Monomethylphloroglucindiäther angibt, auch hier Pseudoäther entstehen. Wir können diese Angabe nicht bestätigen, sondern haben gefunden, dass im vorliegenden Falle, wie Will auch für den Phloroglucindiäthyläther angibt, ein wahrer Triäther sich bildet.

Auf ein Molecül Diäther sind je zwei Molecüle Kaliumhydroxyd und Jodäthyl in Anwendung gebracht worden. Es wurde bis zur neutralen Reaction gekocht und dann der Alkohol abdestilliert. Bei der weiteren Behandlung des Rückstandes zeigte es sich, dass nur ein alkaliumlöslicher Körper vorlag. Derselbe schießt aus Äther in prachtvollen Krystallen an, zeigt nach zweimaligem Fällen aus alkoholischer Lösung den Schmelzpunkt 59° (uncorr.) und rein weißes, fein krystallinisches Aussehen. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz stimmten eindeutig auf den Triäthyläther des Dimethylphloroglucins.

- I. 0·1991 g Substanz gaben 0·5141 g Kohlensäure und 0·1688 g Wasser.
- II. 0·1495 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4231 g Jodsilber.
- III. 0·1513 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4298 g Jodsilber.

¹ Den Monomethyläther des Dimethylphloroglucins betreffend ist dies thatsächlich seither geschehen. Siehe C. Bosse, Monatshefte für Chemie, XXI.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	70·42	—	—	70·58
H	9·42	—	—	9·24
OC ₂ H ₅ . . .	—	54·20	54·39	56·72

Die schlechten Äthoxylzahlen sind nicht auffallend. Es ist schon lange bekannt, dass die Zeisel'sche Methode bei hochäthoxylierten Körpern der Phloroglucinreihe keine sehr scharfen Zahlen gibt, ohne dass aber der Grund dieser Erscheinung aufgeklärt wäre. Deswegen sah sich auch seinerzeit J. Pollak,¹ als er den Diäthyläther des Phloroglucins darstellte, genöthigt, sich mit einem Minus von 2% an Äthoxyl zufrieden zu geben. Warum bei dem Diäther so auffallend gute Resultate erzielt wurden, konnte natürlich auch nicht festgestellt werden. Trotzdem aber der beim Triäthyläther gefundene Äthoxylgehalt mit dem theoretischen um 2·5% differiert, ist die Analyse bei dem in unserem Falle statthabenden großen Unterschiede zwischen Di- und Triäther als Gruppenbestimmung ganz eindeutig. Wir können also dem vorliegenden Körper ohne alle Bedenken die Constitution eines wahren Triäthers des Dimethylphloroglucins zuschreiben.

Ob die im vorstehenden geschilderte Ätherificierbarkeit des Dimethylphloroglucins durch Äthylalkohol auch gegen Methylalkohol dieselbe ist und ob man die entsprechende Reihe der Methylkörper wird erhalten können, muss unentschieden bleiben. Doch wie immer die diesbezüglichen Untersuchungen ausfallen werden, an den experimentell gefundenen Thatsachen und den daran geknüpften theoretischen Erörterungen können sie nichts ändern.

Ätherificierung des Trimethylphloroglucins.

Dadurch, dass sich ein echter Diäther des Dimethylphloroglucins darstellbar zeigte, mussten auch die Angaben über

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.

die Ätherificierbarkeit des Trimethylphloroglucins unsicher erscheinen und daher einer Controle unterzogen werden.

Das Trimethylphloroglucin wurde also mit Alkohol und Salzsäure so behandelt, wie beim Dimethylphloroglucin beschrieben wurde. Das Reactionsproduct wurde nach der üblichen Methode aufgearbeitet und dann wiederholt einer fractionierten Krystallisation unterworfen, ohne dass es gelang, zwei Körper zu isolieren. Erst als alle aus der verdünnt alkoholischen Lösung erhaltenen Krystallfractionen vereinigt zur weiteren Reinigung in Chloroform gelöst werden sollten, gelang die Abscheidung einer geringen Menge eines zweiten Körpers, welcher jedoch nicht der gesuchte Diäther, sondern unverändertes Trimethylphloroglucin war. Es war nämlich nicht die gesammte Substanzmenge in Chloroform löslich; vielmehr hinterblieb trotz anhaltenden Kochens ein Product, welches sich bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure äthoxylfrei erwies und durch den Schmelzpunkt als Trimethylphloroglucin erkannt wurde.

Der Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins wurde aus Chloroform als weißes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 130° (uncorr.) erhalten. Die Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen ermittelt.

- I. 0·2053 g Substanz gaben 0·5051 g Kohlensäure und 0·1556 g Wasser.
 II. 0·2135 g Substanz gaben 0·2489 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67·10	—	67·35
H	8·42	—	8·17
OC ₂ H ₅	—	22·32	22·96

Bromierung des Trimethylphloroglucinmonoäthyläthers.

Da Rohm¹ vor ganz kurzer Zeit gefunden hat, dass der einzige bis dahin bekannte Äther des Trimethylphloroglucins,

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

der Monomethyläther, gegen Brom schon in der Kälte unter Abspaltung von Methoxyl reagiert, schien es von Interesse, das Verhalten des Monoäthyläthers nach dieser Richtung zu prüfen. In der That spaltet auch dieser Äthoxyl ab und gibt ein Bromproduct, welches mit Jodwasserstoffsäure kein Jodalkyl bildet. Der Körper wurde nach dem Aussehen seiner Krystalle aus essigsaurer und absolutalkoholischer Lösung, sowie am Schmelzpunkte, der constant bei 88° lag, als das von Böhm und Rohm dargestellte Bromproduct des Trimethylphloroglucins erkannt.

Dargestellt und gereinigt wurde das Product so, wie es Rohm beim Monomethyläther beschrieben hat. Die Frage nach dem Mechanismus der Reaction muss vorläufig auch hier offen bleiben.
