

Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins

von

R. Reisch.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1899.)

Durch die schönen Untersuchungen von Herzig und Zeisel¹ über die Einwirkung von Äthyljodid und Kali auf das Phloroglucin, welchen sich die Abhandlung Ulrich's² anschliesst, sowie durch die von Margulies³ und Spitzer⁴ ausgeführten Arbeiten über die Einwirkung von Methyljodid auf das Phloroglucin ist das Verhalten desselben bei dieser Reaction in umfassender Weise zur Anschauung gebracht worden. Da auch die wahren Äther von Will und Albrecht,⁵ Will⁶ und Pollak⁷ dargestellt und der Alkylierung zugeführt worden sind, so war eine Reihe von Thatsachen gegeben, aus welcher sich gewisse Gesetzmässigkeiten entnehmen liessen.

Nachdem es mittlerweile Weidel⁸ und Weidel und Wenzel⁹ gelungen war, homologe Phloroglucine und deren Äther darzustellen, war es von Interesse, zu untersuchen, ob sich diese Verbindungen bei einer analogen Behandlung auch

¹ Monatshefte für Chemie, *9*, 217, 882; *10*, 735; *14*, 376.

² Monatshefte für Chemie, *13*, 245.

³ Monatshefte für Chemie, *9*, 1045; *10*, 459.

⁴ Monatshefte für Chemie, *11*, 104, 287.

⁵ Berl. Ber., XVII, 2107.

⁶ Berl. Ber., XXI, 603.

⁷ Monatshefte für Chemie, *18*, 745.

⁸ Monatshefte für Chemie, *19*, 223.

⁹ Monatshefte für Chemie, *19*, 236, 249.

in analoger Weise verhalten würden. Ich habe daher die Einwirkung von Methyljodid und Natriummethylat auf Mono-, Di- und Trimethylphloroglucin, die Monomethyläther dieser Verbindungen und den Dimethyläther des Monomethylphloroglucins vorgenommen. Bevor ich jedoch auf die Schilderung des experimentellen Verhaltens der einzelnen Verbindungen eingehe, will ich über die allgemeinen Ergebnisse meiner Untersuchungen mit Rücksicht auf die eben erwähnten Arbeiten über das Phloroglucin berichten.

Allgemeiner Theil.

Sowohl Herzig und Zeisel, als Margulies¹ und Spitzer haben bei der Einwirkung von Alkyljodiden ausschliesslich biscundäre und gänzlich secundäre Verbindungen gewonnen; und zwar erhielten sie biscundäres Tetra- und Pentaalkylphloroglucin, beziehungsweise wahre Äther dieser Verbindungen und das secundäre Hexaalkylphloroglucin. Diese Körper sind eingehend untersucht worden, und es hat sich ergeben, dass ihnen die Constitution von Keto- oder Ketophenolverbindungen zukommt. In denselben sind mindestens zwei Carbonylgruppen vorhanden und sämtliche Wasserstoffatome der secundären Kohlenstoffatome durch Alkyl ersetzt.

Die von Weidel und Wenzel auf einem ganz anderen Wege dargestellten alkylirten Phloroglucine gehören einem anderen Typus an. Sie sind als wahre Homologe des Phloroglucins anzusehen; denn sie liefern wahre Äther, andererseits vermögen sie aber auch in tautomerer Form zu reagieren, indem sie, wie ich gefunden habe, Pseudoäther bilden.

Man konnte vielleicht erwarten, dass sich andere Ketoformen werden gewinnen lassen, wenn man von diesen Verbindungen ausgeht, welche schon Alkylreste an Kohlenstoff gebunden enthalten. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass ausschliesslich dieselben secundären und biscundären Verbindungen gebildet werden, wie aus dem Phloroglucin selbst. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass ich auch bei

¹ Bezüglich des angeblichen Trimethylphloroglucins, das Margulies beschreibt, vergleiche die weiter unten folgende Besprechung des Tetramethylphloroglucins.

Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse der Phloroglucine und der Alkylierungsmittel stets dieselben Körper erhielt, scheint es, dass nur solche Ketoformen alkylirter Phloroglucine durch Einwirkung von Alkyljodid in alkalischer Lösung sich bilden können, ja vielleicht überhaupt existenzfähig sind, welche mindestens zwei Carbonylgruppen enthalten, und in deren Methylengruppen sämtliche Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind.

Ein Einfluss der schon vorhandenen Methylgruppen auf die Entstehung der Reactionsproducte hat sich allerdings geltend gemacht. So lieferte das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschliesslich das gleichfalls symmetrisch constituirte Hexamethylphloroglucin, wiewohl ich bei den einzelnen Versuchen Natriummethylat und Jodmethyl in verschiedenen Mengenverhältnissen auf das Phloroglucin einwirken liess. Die an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haftenden Methylgruppen des Dimethylphloroglucins bewirkten die Bildung von Tetramethylphloroglucin neben überwiegenden Mengen von Hexamethylphloroglucin, während das Monomethylphloroglucin, analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen neben einander lieferte.

In Betreff der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Diäther des Phloroglucins haben die Arbeiten von Will und Albrecht ergeben, dass bei derselben nicht nur die bereits vorhandenen Alkoxygruppen erhalten bleiben, sondern auch der neu eintretende Alkylrest ätherartig gebunden wird, indem wahre Trialkyläther gebildet werden. Bei der von J. Pollak vorgenommenen Äthylirung des Monoäthyläthers des Phloroglucins hat es sich indess gezeigt, dass wohl die Alkoxygruppe bestehen bleibt, dass aber die bei der Alkylierung hinzukommenden Reste an den Kohlenstoff treten.

In ähnlicher Weise konnte ich bei den von mir untersuchten Monoäthern feststellen, dass die Methoxygruppen nicht umgelagert wurden und eine Kohlenstoffbindung der neu eintretenden Alkyle stattfand, wobei sich die Monoäther des Tetra- und Pentamethylphloroglucins bildeten. Der Dimethylphloroglucinmonomethyläther weicht von diesem Verhalten insoferne ab, als er neben den erwähnten Äthern auch das biscundäre

Tetramethylphloroglucin lieferte, eine Verbindung also, welche keine Methylgruppe mehr ätherartig gebunden enthält. In diesem Falle müssen wir annehmen, dass entweder eine Umlagerung der Gruppe $C(OCH_3) = C(CH_3)$ in $CO-C(CH_3)_2$ stattgefunden hat, oder dass ein Theil des Äthers zunächst durch die Einwirkung des Natriummethylates verseift worden ist und die weitere Reaction sich mit dem auf diese Weise gebildeten Dimethylphloroglucin abgespielt hat.

Aus den Reactionsproducten des Dimethyläthers des Monomethylphloroglucins konnte leider eine einheitliche Verbindung nicht isolirt werden. Doch geht aus den Analysen des Gemenges hervor, dass wenigstens in einem Theile des Dimethyläthers das hinzukommende Alkyl an den Sauerstoff tritt, ein Verhalten, welches dem der Diäther des Phloroglucins selbst entspricht.

Experimenteller Theil.

I. Trimethylphloroglucin.

Die methylalkoholische Lösung des Trimethylphloroglucins (1 Molekül) wurde mit Natriummethylat¹ (12 Moleküle) vermischt und hierauf die dem angewandten Natrium entsprechende Menge Jodmethyl (12 Moleküle) allmählig zugesetzt. Das Reactionsgemenge wurde so lange im Wasserbade gekocht, bis die Lösung neutral war. Hierauf wurde der Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nachdem die wässrige Lösung mit Kalilauge versetzt worden war, um die in Kali löslichen Verbindungen von den darin unlöslichen zu trennen, wurde sie mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende Krystallmasse wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei fast Alles bei 130° C. (uncorr.) unter 22 *mm* Druck überging. Das schnell erstarrende Destillat wurde schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Aus der Lösung schieden sich beim langsamen Abdunsten grosse, gut ausgebildete, farblose Nadeln ab, die Herr Hofrath v. Lang so liebenswürdig war, einer

¹ Das Natriummethylat wurde jedesmal durch Auflösen von Natrium in absolutem Methylalkohol frisch bereitet und in Lösung verwendet.

krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören in das monoklinische System und haben die Elemente:

$$a : b : c = 0.8862 : 1 : 0.4063$$

$$ac = 96^\circ 27'.$$

Sie sind Combinationen der Flächen 100, 010, 110, 120, 101. Hiebei sind die Fläche 010 und die Z-Axe parallele Dimension.«

Die Verbrennung zeigte, dass diese Verbindung als Hexamethylphloroglucin $[C_6(CH_3)_6O_3]$ anzusehen ist.

0.2314 g Substanz ergaben 0.5816 g Kohlensäure und 0.1750 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.55	68.57
H	8.40	8.57

Dass die Substanz secundäres Hexamethylphloroglucin ist, ging daraus hervor, dass eine Methoxylbestimmung ein negatives Resultat hatte. Auch in ihrem übrigen Verhalten zeigte dieselbe vollständige Identität mit dem von Margulies und Spitzer beschriebenen Hexamethylphloroglucin.

Neben diesem Körper entstanden nur so geringe Mengen einer in Kali löslichen Verbindung, dass eine Untersuchung derselben nicht ausgeführt werden konnte. Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, habe ich einen Versuch gemacht, bei welchem ich nur je drei Moleküle Natriummethylat und Jodmethyl auf ein Molekül Trimethylphloroglucin wirken liess. Aber auch in diesem Falle erhielt ich nahezu als ausschliessliches Reactionsproduct Hexamethylphloroglucin. Diese quantitative Bildungsweise des Hexamethylphloroglucins aus dem Trimethylphloroglucin dürfte daher für eine Darstellung desselben die beste Methode sein.

II. Dimethylphloroglucin.

Das Dimethylphloroglucin (1 Molekül) wurde in gleicher Weise, wie oben für das Trimethylphloroglucin angegeben, mit

Natriummethylat (6 Moleküle) und Methyljodid (6 Moleküle) behandelt. Beim Ausäthern der alkalischen Lösung erhielt ich wieder Hexamethylphloroglucin, welches nur durch Spuren von dem Äther des Tetramethylphloroglucins verunreinigt war; und zwar betrug die Menge des ersteren ungefähr die Hälfte des Ausgangsmateriales. Die übrigen Reactionsproducte waren in der alkalischen Lösung geblieben. Zur Gewinnung derselben wurde die Flüssigkeit angesäuert und sodann mit Äther extrahirt. Der ätherische Auszug wurde durch Schütteln mit schwefeliger Säure vom Jode befreit. Nach dem Abdestilliren hinterblieb eine syrupöse Masse, welche nach einiger Zeit zu einem Krystallmagma erstarrte. Dasselbe wurde mit kaltem Benzol behandelt, um die dicklichen Laugen zu entfernen. Die abgessaugten Krystalle habe ich aus Xylol so lange umkrystallisirt, bis keine ölige Ausscheidung mehr eintrat. Schliesslich wurde die Verbindung in zarten Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt $187-188^{\circ}$ C. (uncorr.) besaßen. Durch die Verbrennung erweist sich dieselbe als

Tetramethylphloroglucin.

0·2086 g Substanz ergaben 0·5089 g Kohlensäure und 0·1448 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_4(OH)O_2$
C	66·53	65·93
H	7·71	7·69

Eine Methoxylbestimmung zeigte, dass eine ätherartig gebundene Methylgruppe nicht vorhanden ist.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit jener, welche Spitzer bei der Methylierung des Phloroglucins erhalten hat, und deren Constitution er auf Grund der Spaltung, die dieselbe mit Salzsäure erleidet, in unwiderleglicher Weise festgestellt hat. Obzwar Spitzer für sein Tetramethylphloroglucin einen Schmelzpunkt nicht angegeben hat, so geht doch aus seiner Arbeit die Identität mit meiner Substanz einerseits hervor; andererseits dürfte sie identisch sein mit jener Verbindung, welche Margulies als Trimethylphloroglucin bezeichnet hat.

Der letztere Umstand wird von Spitzer¹ ausdrücklich hervorgehoben. Eine endgiltige Entscheidung darüber, ob das von Margulies gewonnene Product als Tri- oder Tetramethylphloroglucin aufzufassen ist, konnte bei dem Umstande, dass der Schmelzpunkt des Trimethylphloroglucins 184° C. (Weidel und Wenzel,² R. Boehm³) und der des Tetramethylphloroglucins 187—188° C. sehr nahe liegen, die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper in Benzol keine auffallende Differenzen zeigen, überdies weder von Margulies, noch von Spitzer weitere Eigenschaften angegeben werden, nicht getroffen werden.

Um diese Klarstellung in Zukunft zu ermöglichen, will ich die Eigenschaften des Tetramethylphloroglucins genauer präzisiren. Dasselbe krystallisirt aus einer siedenden Benzollösung in prächtig glänzenden Krystallnadeln. Es ist in absolutem Methylalkohol sehr leicht, in verdünntem etwas schwieriger löslich und krystallisirt daraus in flachen durchsichtigen Blättchen. Das Tetramethylphloroglucin unterscheidet sich von dem aus Triamidomesitylen synthetisch dargestellten Trimethylphloroglucin durch die Eisenreaction. Während ersteres in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und in wässriger Lösung eine schwach rothviolette Reaction mit Eisenchlorid liefert, bei weiterem Zusatz des Chlorides die Abscheidung eines Niederschlages jedoch nicht stattfindet, ist das Trimethylphloroglucin in heissem Wasser leicht löslich, und gibt die wässrige Lösung beim Versetzen mit Eisenchlorid eine rothviolette, bald verblassende Farbenreaction, die bei weiterem Zusatz braunviolett wird, und schliesslich durch überschüssiges Eisenchlorid eine reichliche grauviolette Fällung. Während endlich die wässrige Lösung des Trimethylphloroglucins bei Gegenwart von Ammoniak schon in der Kälte Silbernitrat reducirt, findet bei dem Tetramethylphloroglucin, welches in verdünntem Ammoniak, von dem es ziemlich leicht aufgenommen wird, gelöst ist, bei Zugabe von Silbernitrat selbst beim Erwärmen keine Reduction statt.

¹ Monatshefte für Chemie, *11*, 105.

² Monatshefte für Chemie, *19*, 258.

³ Ann. Ch. Ph., *302*, 181.

III. Methylphloroglucin.

Das auf gleiche Weise, wie die schon beschriebenen Homologen, behandelte Monomethylphloroglucin ergab ein Reactionsproduct, aus dessen Lösung nach dem Versetzen mit Alkali wieder Hexamethylphloroglucin in solcher Menge gewonnen werden konnte, dass dasselbe als Hauptproduct anzusehen ist. Doch entstanden auch hier beträchtliche Mengen von kalilöslichen Substanzen, welche durch Ausschütteln mit Äther aus der nach Entfernung des Hexamethylphloroglucins angesäuerten Lösung erhalten wurden. Durch Destillation im Vacuum erfuhren sie eine theilweise Reinigung. Hierauf wurde das Destillat in Benzol gelöst und die Lösung mit etwas Petroläther versetzt. Es schied sich ein Körper von dem Schmelzpunkte (187—188° C.) des schon erwähnten Tetramethylphloroglucins ab. Bei der Verbrennung erhielt ich Zahlen, die mit den für diese Verbindung berechneten übereinstimmen.

- I. 0·2142 g Substanz ergaben 0·5138 g Kohlensäure und 0·1433 g Wasser.
 II. 0·2074 g Substanz lieferten 0·5017 g Kohlensäure und 0·1376 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	65·42	65·97	65·93
H	7·44	7·37	7·69

Eine durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppe konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus den sehr concentrirten Mutterlaugen des Tetramethylphloroglucins krystallisirte ein Körper aus, der wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht in grösseren Mengen analysenrein erhalten werden konnte, in Folge seines Schmelzpunktes (116° C.), seiner Löslichkeitsverhältnisse und seiner Unbeständigkeit an der Luft aber wohl mit dem von Spitzer als Pentamethylphloroglucin bezeichneten, bei 114° C. schmelzenden Körper identisch sein dürfte.

IV. Trimethylphloroglucinmonomethyläther.

Der Monomethyläther des Trimethylphloroglucins (1 Moleküle) wurde, ganz ähnlich dem beim Trimethylphloroglucin

beschriebenen Verfahren, mit Natriummethylat (2 Moleküle) und Jodmethyl (2 Moleküle) behandelt, in der Erwartung, dass es gelingen werde, zum wahren Trimethyläther des Trimethylphloroglucins zu gelangen.

Indessen war das Reactionsproduct, welches in Kali unlöslich war und sich ölig abschied, nicht der erwartete Trimethyläther; statt dessen wurde in vorzüglicher Ausbeute ein, wie ich gleich anführen will, als Pentamethylphloroglucinmonomethyläther zu bezeichnender Körper gewonnen. Derselbe wird durch Ausschütteln mit Äther erhalten und kann durch wiederholte Destillation vollständig gereinigt werden. Diese Verbindung, welche in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, stellt eine dickliche Flüssigkeit dar, die eine schwach gelbliche Farbe und einen an Petersilie erinnernden Geruch besitzt. Sie siedet unter dem Drucke von 19 *mm* bei 139° C. (uncorr.). Beim Abkühlen wird der Äther zähflüssig, ohne jedoch zu erstarren. Aus den bei der Verbrennung gewonnenen Zahlen liess sich die Formel des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers $[C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2]$ berechnen.

0·1607 *g* Substanz lieferten 0·4030 *g* Kohlensäure und 0·1276 *g* Wasser.

In 100 Theilen.

	Gefunden	Berechnet
C	68·39	68·57
H	8·82	8·57

Dass diese Substanz als der Monomethyläther des Pentamethylphloroglucins zu bezeichnen ist, geht aus der nach der Zeisel'schen Methode vorgenommenen Methoxylbestimmung hervor.

I. 0·2299 *g* Substanz lieferten 0·3007 *g* Jodsilber.

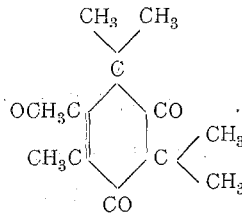
II. 0·4663 *g* Substanz lieferten 0·5960 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
OCH ₃	17·33	16·93	14·76

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Auffassung lieferte die Aufarbeitung der mit Jodwasserstoffsäure

entmethoxylierten Substanz. Dieselbe liess sich mit Äther extrahieren, und es konnte nach Entfernung des Jodes mit schwefeliger Säure (darauffolgendem Waschen mit Natriumbicarbonat) ein Product erhalten werden, welches nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt des Pentamethylphloroglucins (114° C.) zeigte. Durch die Bildung dieser Verbindung aus meiner Substanz ist der Beweis erbracht, dass derselben die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben ist:



Der Mehrgehalt an Methoxyl, den mein Äther ergeben hat, dürfte dadurch hervorgerufen worden sein, dass sich neben dem Pentamethylphloroglucinmonomethyläther noch geringe Spuren eines methoxylreicheren Äthers (Trimethylphloroglucin-trimethyläther) gebildet haben.

V. Dimethylphloroglucinmonomethyläther.

Der Äther (1 Molekül) wurde in gewöhnlicher Weise mit Natriummethylat (6 Moleküle) und Jodmethyl (6 Moleküle) behandelt. Nach beendeter Einwirkung habe ich den Überschuss des Methylalkohols und des Methyljodides abdestillirt. Der hinterbliebene, theilweise krystallinische Rückstand wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Dadurch konnten die in Kali unlöslichen Producte (*A*) von den darin löslichen (*B*) getrennt werden.

Untersuchung von *A*.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren eine ölige Masse, welche nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte. Durch Absaugen und Abpressen konnten die Krystalle (*a*) von der öligen Mutterlauge (*b*) fast

vollständig getrennt werden. Die Reinigung der mit *a* bezeichneten Masse gelingt ausserordentlich leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in grossen, durchsichtigen, farblosen, lebhaft glänzenden Krystalltafeln ab, die Herr Hofrath v. Lang krystallographisch untersucht hat. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die triklinen Krystalle sind Combinationen der Formen 001, 100, 110, 310, 010, 101, wobei die Flächen der Zone (100, 010) und in derselben die Fläche (100) vorherrschen.

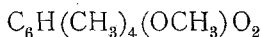
Elemente:

$$a : b : c = 1 : 0.9644 : 0.7039$$

$$\xi = 92^{\circ} 1', \eta = 79^{\circ} 6', \zeta = 98^{\circ} 6'.$$

Die Verbindung, welche hier zum ersten Male dargestellt worden ist, ist als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther zu bezeichnen. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol, wird etwas schwieriger von kaltem Petroläther aufgenommen und ist in Wasser nahezu unlöslich. Sie ist im Vacuum unter dem Drucke von 16 *mm* bei 143° C. (uncorr.) unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 63° C. (uncorr.).

Die Analyse gab Werthe, welche zur Formel



führten.

0.2475 *g* Substanz lieferten 0.6091 *g* Kohlensäure und 0.1848 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	67.12	67.35
H	8.29	8.16

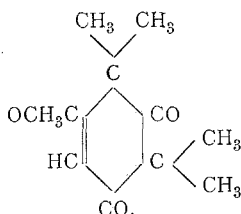
Dass die Substanz als Monomethyläther des Tetramethylphloroglucins zu bezeichnen ist, wird zunächst durch die Resultate, welche ich bei der Methoxylbestimmung erhalten habe, bewiesen.

0.3350 *g* Substanz ergaben 0.4097 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	16.20	15.81

Weiters konnte ich durch Ausschütteln der mit Jodwasserstoffsäure erhaltenen Reaktionsmasse mit Äther eine Substanz isoliren, die nach der entsprechenden Reinigung (Behandlung mit schwefliger Säure, Waschen mit Natriumbicarbonat) und dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 187 bis 188° C. zeigte und sich demnach als Tetramethylphloroglucin erwies. Diesen Thatsachen zu Folge ist der Verbindung folgende Constitution zuzuschreiben:



Das mit *b* bezeichnete Öl wurde im Vacuum wiederholt destillirt. Es gelang schliesslich, eine unter 22 *mm* Druck bei 143—144° C. übergehende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zu erhalten. Dieselbe dürfte, wie aus der Analyse und aus der Untersuchung des entmethoxylirten Productes hervorgeht, Pentamethylphloroglucinmonomethyläther sein, der mit etwas Tetramethylphloroglucinmonomethyläther verunreinigt ist. Die Analyse ergab:

0·2033 *g* Substanz lieferten 0·5081 *g* Kohlensäure und 0·1596 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$	$C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$
C	68·16	68·57	67·35
H	8·72	8·57	8·16

Die Methoxylbestimmungen lieferten Werthe, welche erheblich von jenen abweichen, welche sich für den Tetra- und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther berechnen lassen. Sie zeigten folgendes Resultat:

I. 0·4145 *g* Substanz ergaben 0·4082 *g* Jodsilber.

II. 0·5908 *g* Substanz ergaben 0·5858 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_6(CH_3)_5(OCH_3)_2$	$C_6H(CH_3)_4(OCH_3)_2$
OCH_3	13·04	13·11	14·76	15·81

Der Grund hiefür dürfte darin liegen, dass wahrscheinlich während der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure sich ein Theil des Pentamethylphloroglucinmonomethyläthers in das secundäre Hexamethylphloroglucin umlagert, welches keine durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppe mehr enthält.

Thatsächlich konnte ich bei Aufarbeitung der entmethoxylirten Producte nur Tetra- und Hexamethylphloroglucin isoliren, welche beide durch ihre charakteristischen Schmelzpunkte identificirt wurden, niemals aber Pentamethylphloroglucin, während ich aus dem durch Einwirkung von Methyljodid auf Trimethylphloroglucinmonomethyläther gewonnenen Pentamethylphloroglucinmonomethyläther diese Verbindung erhalten hatte. Zum Unterschiede aber von dem dort durch Entmethoxylirung gewonnenen Producte, lag hier ein Gemenge vor, das ich durch wiederholtes Umkrystallisiren trennen musste. Pentamethylphloroglucin ist nun, wie sowohl Spitzer ausdrücklich hervorhebt, als auch ich gefunden habe, eine sehr zersetzliche Verbindung. Beachtet man ferner, dass mir in den bei der Methoxylbestimmung gewonnenen Rückständen verhältnissmässig geringe Mengen zu Gebote standen, so darf man wohl annehmen, dass das ursprünglich unter den entmethoxylirten Producten vorhandene Pentamethylphloroglucin sich während der langwierigen Trennungsoperation vollständig zersetzt hat.

VI. Monomethylphloroglucinmonomethyläther.

Dieser Äther lieferte dieselben Verbindungen wie der Dimethylphloroglucinmonomethyläther, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge des in Kali löslichen Productes so gering war, dass eine Untersuchung desselben nicht vorgenommen werden konnte. Die Einwirkung und Aufarbeitung geschah ganz in derselben Weise, wie es für den oben genannten Äther beschrieben worden ist. Aus dem in Kali

unlöslichen Theil erhielt ich ein Öl, welches beim Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde in gleicher Weise, wie dies früher angegeben, gereinigt. Die erhaltenen Krystalle erwiesen sich als Tetramethylphloroglucinmonomethyläther, wie aus der folgenden Methoxylbestimmung hervorgeht:

0·2620 *g* Substanz lieferten 0·3282 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
OCH ₃	16·59	15·81

Der Schmelzpunkt der entmethoxylirten Substanz, welche ich aus den Rückständen von der Methoxylbestimmung abgetrennt habe, liegt bei 187—188° C., wodurch die angeführte Auffassung des Äthers bestätigt wird.

Das neben dem Tetramethylphloroglucinmonomethyläther entstehende Öl wurde durch wiederholte Rectification im Vacuum gereinigt. Es siedet bei 21 *mm* Druck zwischen 142 und 144° C. Die Methoxylbestimmung ergab:

0·2861 *g* Substanz lieferten 0·3496 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
OCH ₃	16·18	C ₆ (CH ₃) ₅ (OCH ₃)O ₂ 14·76	C ₆ H(CH ₃) ₄ (OCH ₃)O ₂ 15·81

Demnach darf man wohl annehmen, dass das Product ein Gemenge von Penta- und Tetramethylphloroglucinmonomethyläther darstellt, wiewohl ich auch in diesem Falle aus dem entmethoxylirten Producte bloss Tetra- und Hexamethylphloroglucin erhalten konnte. Der Umstand, dass ich kein Pentamethylphloroglucin aufgefunden habe, lässt sich durch dieselben Gründe erklären, welche ich bei Besprechung des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers angeführt habe.

VII. Monomethylphloroglucindimethyläther.

Der Äther (1 Molekül) wurde mit Natriummethylat (3 Moleküle) und Jodmethyl (3 Moleküle) behandelt. Ich erhielt ein Öl, aus welchem eine unter 22 *mm* Druck bei 147—148° C.

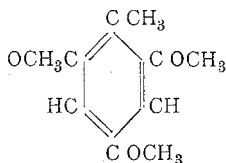
übergehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit abgesondert wurde. Da die Analysen derselben (I und II) kein eindeutiges Resultat ergaben, wurde diese Fraction neuerdings mit Jodmethyl behandelt, in der Erwartung, dass durch diese zweite Behandlung die weniger methylierte Substanz in das Endproduct der Reaction übergeführt werde. Das neuerdings abgeschiedene Öl zeigte jedoch keine wesentliche Verschiedenheit, weder in Bezug auf den Siedepunkt (149—150° C. unter 21 *mm* Druck), noch in Bezug auf die Analyse (III und IV).

- I. 0·3075 *g* Substanz lieferten 0·7512 *g* Kohlensäure und 0·2188 *g* Wasser.
 II. 0·3342 *g* Substanz lieferten 0·9274 *g* Jodsilber.
 III. 0·2622 *g* Substanz ergaben 0·6470 *g* Kohlensäure und 0·1879 *g* Wasser.
 IV. 0·2199 *g* Substanz ergaben 0·6207 *g* Jodsilber.

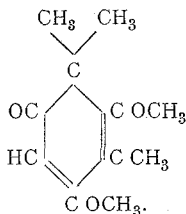
In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I	II	III	IV	$C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$	$C_6H(CH_3)_3(OCH_3)_2O$
C	66·62	—	67·29	—	65·93	67·35
H	7·90	—	7·96	—	7·69	8·16
OCH ₃ ...	—	36·76	—	37·53	51·10	31·63

Nach diesen Resultaten erscheint es wahrscheinlich, dass das Reactionsproduct ein Gemisch zweier Substanzen darstellt. Und zwar dürfte in demselben enthalten sein:



und



Die Constitution der Pseudoform, welche der zweiten Verbindung zu Grunde liegt, weicht von jenen ab, welche für die

bisher beobachteten, aus Phloroglucin erhaltenen Pseudoäther aufgestellt worden sind, da letztere durch Vorhandensein höchstens einer doppelten Bindung charakterisirt sind, während die von mir angenommene Substanz zwei doppelte Bindungen besitzen würde. Eine derartige Verbindung würde aller Wahrscheinlichkeit nach höchst unbeständig sein; und thatsächlich erhielt ich nach Aufarbeitung der mit Jodwasserstoffsäure behandelten Substanz ausschliesslich harzige Producte, aus welchen charakterisirbare Substanzen nicht abgeschieden werden konnten. Dass dabei das Monomethylphloroglucin, welches bei der Spaltung des Monomethylphloroglucintrimethyläthers hätte auftreten müssen, nicht isolirt werden konnte, hat wohl seinen Grund darin, dass diese Substanz gegen Jod und starke Säuren sehr empfindlich ist.

Die vorstehende Arbeit würde unter Leitung des Herrn Prof. Weidel ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für seine mannigfaltigen Unterstützungen meinen besten Dank ausspreche.

Ebenso bin ich dem Herrn Hofrathe v. Lang für die von ihm vorgenommenen krystallographischen Untersuchungen zum Danke verpflichtet.
