

# Studien über die Alkyläther der Phloroglucine.

V. Abhandlung:<sup>1</sup>

## Über den Stellungsnachweis der Mono- und Dialkyläther des Methylphloroglucins

von

**J. Herzig und K. Eisenstein.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Von den beiden zu erwartenden isomeren Monomethyläthern des Methylphloroglucins ist der eine von Weidel<sup>2</sup> durch Esterificierung des Methylphloroglucins mit Alkohol und Salzsäure dargestellt worden, während der andere von Böhm<sup>3</sup> bei Gelegenheit seiner Studien über die Substanzen der Filixwurzel isoliert wurde, ohne dass ein Nachweis über die Constitution dieser Äther erbracht werden konnte. Konya<sup>4</sup> hatte hierauf der Methoxylgruppe des durch Alkohol und Salzsäure gewonnenen Monoäthers die Parastellung zur Methylgruppe zugewiesen, doch konnte man sich nicht verhehlen, dass die Beweisführung nicht ganz zwingend ist, insofern als aus seinen Untersuchungen nicht erhellt, dass die Bildung eines Dinitrosoproductes unter allen Umständen ausgeschlossen ist. Mit Rücksicht auf diesen Umstand haben wir es nun unternommen, einen einwandfreien Beweis für die Ortho-Parastellung

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 433, 852, 866, 875.

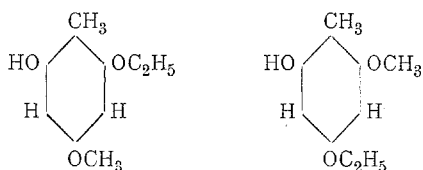
<sup>2</sup> Ebenda, XXI, 223.

<sup>3</sup> Annalen, 302, 171.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 422.

in den Diäthern des Methylphloroglucins zu erbringen, wodurch die Parastellung in den Monoäthern so gut wie gesichert ist.

Zu diesem Zwecke wurden die gemischten Diäther des Methylphloroglucins, in welchen nacheinander zwei verschiedene Alkoholradicale ( $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) eingetreten waren, näher studiert. Wie auf den ersten Blick ersichtlich ist, müssen im Falle der Ortho-Parastellung zwei isomere Verbindungen entstehen,



während bei der Diorthostellung nur eine Form sich bilden kann.

Unsere Versuche haben nun gezeigt, dass in der That zwei isomere Verbindungen nachgewiesen werden können, je nachdem man den Monomethyläther äthylirt oder den Monoäthyläther methyliert. Es ist also die Ortho-Parastellung der Diäther und damit auch die Parastellung in den Monoäthern erwiesen. Dieses Resultat steht in vollkommener Übereinstimmung mit der Untersuchung von Bosse<sup>1</sup> beim Dimethylphloroglucin, wonach auch dort der Monoäther die Parastellung besitzen muss.

Diese Kette von Beweisen ist übrigens jetzt ganz geschlossen, da es neuerdings auf Umwegen gelungen ist, sowohl beim Mono-,<sup>2</sup> als beim Dimethylphloroglucin<sup>3</sup> die beiden zu den direct darstellbaren isomeren Monoäther synthetisch darzustellen. In diesen Äthern kann mit Rücksicht auf ihr Entstehen die Methoxylgruppe zum Methylreste nur in Orthostellung stehen.

Damit ist die Stellung der Methoxylgruppen in den Äthern der Homologen des Phloroglucins festgestellt, und es erweist sich die Regel durchwegs als richtig, dass bei Anwesenheit von Methylgruppen das Parahydroxyl zuerst alkyliert wird und erst dann entsprechend langsamer und schwieriger das Orthohydroxyl. Bei der Concurrenz von Methyl- und Carboxyl-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 1021.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XXIII, 113.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, XXIII, 103.

gruppen tritt die Methoxylgruppe in Parastellung zur Carboxylgruppe, und so war es eben mit Hilfe der Carbonsäuren und deren Ester möglich, die isomeren Monoäther darzustellen.

Von den Ausgangsmaterialien war nur der Monomethyläther bis jetzt dargestellt worden. Das

### 1-Methyl-4-Äthylphlorotriol<sup>1</sup>

wurde auf eine analoge Weise gewonnen, wie sie Weidel<sup>2</sup> für das Methylderivat angegeben hatte. Ein Theil Methylphloroglucin wurde in 6 bis 10 Theilen absoluten Äthylalkohols gelöst und hierauf unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet. Ist Sättigung der Lösung eingetreten, so macht sich auch hier wie beim Methyläther eine Ausscheidung von Krystallen bemerkbar, welche jedoch nicht näher untersucht wurden. Der Alkohol, im Vacuum abdestilliert, hinterlässt einen Rückstand<sup>4</sup> welcher mit Äther aufgenommen und mit Bicarbonat gewaschen wird. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde im Vacuum destilliert, wobei die Substanz bei 13 *mm* zwischen 195 und 200° übergieng und in der Vorlage bald krystallinisch erstarrte. Aus Benzol scheiden sich beim Abkühlen farblose glänzende Nadeln ab, welche, mehrfach umkrystallisiert, den constanten Schmelzpunkt 136 bis 137° zeigten. Die Substanz ist in Alkohol, Äther leicht löslich; aus Xylol erhält man große weiße Nadeln. Der Körper wurde durch nachfolgende Analyse als Monoäthyläther erkannt.

0·2120 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·3007 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3H_2OC_2H_5(OH)_2$
$OC_2H_5$ . . . . .	27·16	26·79

Zur näheren Charakterisierung des Äthyläthers wurde ein Acetylderivat dargestellt und analysiert.

<sup>1</sup> Die Nomenclatur betreffend siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

<sup>2</sup> L. c.

### Acetylierung des 1-Methyl-4-Äthylphlorotriols.

5 g Monoäther wurden mit 5 g Natriumacetat und 40 g Essigsäureanhydrid behandelt, das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, nach dem Erstarren abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis der constante Schmelzpunkt  $91^{\circ}$  erhalten wurde. Der Körper krystallisiert in farblosen, weißen Blättchen. Die Äthoxylbestimmung nach Z e i s e l ergab folgendes Resultat:

0.2176 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0.2030 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3H_2(OC_2H_3O)_2OC_2H_5$
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	17.87	17.86

Es liegt also ein 1-Methyl-4-Äthyl-2,6-Diacetylphlorotriol vor.

Es waren somit beide für unsere weiteren Studien nothwendigen Monoäther vorhanden und wir konnten zur Darstellung der zu vergleichenden gemischten Diäther schreiten.

Bei der Behandlung der Monoäther mit Methyl- oder Äthylalkohol hat es sich gezeigt, dass die Bildung der Diäther nicht glatt vor sich geht, indem einerseits bei zu kurzem Einleiten von Salzsäuregas ein Product entsteht, welches reich an unverändertem Monoäther ist, andererseits bei zu lang dauernder Einwirkung die Ausbeute an Diäther sich durch Bildung eines Nebenproductes erheblich verschlechtert. Bei der ersten Sättigung mit Salzsäure scheidet sich in der Regel eine schön krystallisierende Verbindung aus, welche wahrscheinlich die Salzsäureverbindung der Monoäther darstellt. Jedenfalls bekommt man bei Unterbrechung der Reaction in diesem Stadium ein Reactionsproduct, welches zum größten Theil noch aus Monoäther besteht und nur sehr wenig Diäther enthält. Lässt man so lange einwirken, bis nur mehr eine sehr geringe Ausscheidung beim Sättigen entsteht, so kann man die Beobachtung machen, dass bei der Aufarbeitung nach der gebräuchlichen

Methode bei der Vacuumdestillation des Reactionsproductes nur ein Theil übergeht, wobei allerdings das Destillat schon viel Diäther enthält, obwohl noch immerhin Monoäther nachweisbar vorhanden ist. In den extremen Fällen endlich, wo wir so lange Salzsäure einwirken ließen, bis keine Ausscheidung bei der Sättigung mehr entsteht, haben wir unter Umständen fast gar kein Destillat erhalten.

Was nun die undestillable Substanz betrifft, die offenbar ihr Entstehen einer secundären Reaction verdankt, so konnten wir dieselbe bis jetzt nicht studieren, und zwar deshalb, weil diese Reaction, wie es scheint, ziemlich compliciert verläuft, indem der Destillationsrückstand bisweilen theilweise krystallisiert erhalten werden konnte, während er ein anderesmal keine namhafte Menge von Krystallen ausscheidet. Es soll aber in der Folge diese Reaction noch näher untersucht werden.

Für die praktische Darstellung der Diäther wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass ein Theil Monoäther in der fünffachen Menge des entsprechenden absoluten Alkohols gelöst wurde. Wir haben es vorgezogen, die Reaction so weit vor sich gehen zu lassen, dass nur noch eine geringe Ausscheidung stattfindet, wobei wir einerseits bereits einen erheblichen Destillationsrückstand hatten, andererseits die Nothwendigkeit vorlag, den Diäther vom Monoäther zu trennen. Diese Trennung wird am besten in der Weise vorgenommen, dass man das Destillat, welches nach einiger Zeit butterförmig erstarrt, in Benzol löst, wobei sich bei entsprechender Concentrierung der schwer lösliche Monoäther vollständig abscheidet. Vom Monoäther wird hierauf abgesaugt, das Filtrat im Vacuum im Wasserbade von Benzol befreit und dann destilliert. Das Destillat war, wie Methoxybestimmungen gezeigt haben, nahezu reiner Diäther. Trotzdem waren die so dargestellten Verbindungen zum Studium nicht genügend geeignet, weil sie wenig Krystallisationsvermögen zeigten und weil infolgedessen die Vergleichung dieser Producte in Bezug auf Isomerie, respective Identität unmöglich war. Wir mussten daher unsere Zuflucht zur Darstellung von Derivaten dieser Äther nehmen, und für diese Zwecke haben sich die Brom-, respective die Bromacetyl-derivate als am besten geeignet erwiesen.

Der Untersuchung der Bromabkömmlinge der beiden gemischten Diäther musste aber die Darstellung und Charakterisierung der Bromderivate der bekannten Monoäther vorausgehen. Wir fügen nun die Beschreibung dieser beiden Verbindungen hier an.

### Bromierung des 1-Methyl-4-Äthylphlorotriols.

2 g Äthyläther werden in wenig Eisessig gelöst und hierauf langsam 4 g Brom in Eisessiglösung zugesetzt. Die dabei verbrauchte Brommenge entspricht vier Atomen Brom auf ein Molekül  $C_6CH_3H_2OC_2H_5(OH)_2$ . Wenn ungefähr die Hälfte Brom hinzugefügt ist, scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der sich bei weiterem Bromzusatz wieder auflöst. Nach dem Verdunsten des Eisessigs im Vacuum über Ätznatron bleibt eine feste Masse zurück, welche aus Petroläther in schön ausgebildeten Krystallen erhalten wird, die den Schmelzpunkt  $115^\circ$  zeigen.

- I. 0·2151 g im Vacuum getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·1537 g Jodsilber.  
 II. 0·1960 g im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·2263 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6CH_3Br_2OC_2H_5(OH)_2$
$OC_2H_5$ . . . . .	13·68	—	13·80
Br . . . . .	—	48·90	49·08

### Bromierung des 1, 4-Dimethylphlorotriols.

Zur Bromierung wurden 1·5 g mit 4 g Brom in Eisessiglösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen im Vacuum erstarrte die Masse in langen Krystallnadeln, welche aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Der Körper, der in Alkohol, Benzol leicht löslich ist, schmilzt bei  $114^\circ$ .

- I. 0·1719 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1293 g Jodsilber nach Zeisel.  
 II. 0·2864 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·3470 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6CH_3Br_2OCH_3(OH)_2$
$OCH_3$ . . . . .	9·92	—	9·93
Br . . . . .	—	51·52	51·28

Wir konnten nunmehr zur Bromierung der aus den Monoäthern erhaltenen gemischten Methyläthyläther übergehen.

### 1, 2-Dimethyl-4-Äthyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

Der für die Darstellung dieses Derivates verwendete Diäther wurde zur Reinigung noch einmal im Vacuum destilliert, hierauf in wenig Eisessig gelöst und Brom in Eisessiglösung, entsprechend vier Atomen auf ein Molecül Äther, zugefügt. Nach Abdunsten des überschüssigen Eisessigs über Ätznatron begann die zurückbleibende Masse krystallinisch zu erstarren. Die Substanz wurde in Petroläther aufgenommen, von den ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und nach dem Verdunsten des Petroläthers fractioniert aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt ein farbloses krystallisiertes Product, welches in Alkohol, Benzol, Ligroin leicht löslich ist und den constanten Schmelzpunkt 72 bis 74° zeigt. Die Analyse ergab ein mit der theoretischen Berechnung übereinstimmendes Resultat.

0·1967 g im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·2828 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
			$C_6CH_3Br_2OC_2H_5OCH_3OH$
$OCH_3$ . . . . .	9·48		9·13
$OC_2H_5$ . . . . .	13·76		13·24

### 1, 2-Dimethyl-4-Äthyl-6-Acetyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

1 g vom oben beschriebenen Dibromäther wurde in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von 1 g Natriumacetat eine Zeit lang aufgeköcht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei sich eine krystallinische Masse ausschied, welche aus Alkohol umkrystallisiert

wurde. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung in schön ausgebildeten Krystallen vom constanten Schmelzpunkte 77 bis 78° ab. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, eine krystallographische Messung der aus Alkohol erhaltenen Krystalle vorzunehmen, und führen wir die mitgetheilten Ergebnisse dieser Untersuchung an:

»Die triklinischen Krystalle sind lange Prismen, gebildet von den Flächen 100 und 010; da sie an den Enden nur die tautozonalen Flächen 101, 001 und  $\bar{1}01$  zeigen, so sind nicht genügend Winkel zur Bestimmung der vollständigen krystallographischen Elemente vorhanden. Aus den gemessenen Winkeln folgt:

$$\begin{aligned}bc &= 92^\circ 25', & ca &= 74^\circ 4', \\ab &= 93^\circ 26', & ac &= 1 : 1 \cdot 070.\end{aligned}$$

0·3012 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2972 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OC_2H_5OCH_3OC_2H_5O$
Br . . . . .	41·95	41·88

#### 1, 4-Dimethyl-2-Äthyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

6 g Diäther, in Eisessig gelöst, wurden mit einer Bromeisessiglösung versetzt, welche 14 g Brom enthielt, wobei eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung stattfand. Nach dem Trocknen über Ätzkali wurde die fest gewordene Masse in Eisessig gelöst und wiederholt fractioniert mit Wasser ausgefällt. Man erhielt ein Product, welches bei 84 bis 86° constant schmilzt und in farblosen haarfeinen Nadeln krystallisiert. Eine Alkoxybestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1941 g Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0·2545 g Jodsilber nach Zeisel.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6CH_3Br_2OCH_3OC_2H_5OH$
$OCH_3$ . . . . .	8·65	9·12
$OC_2H_5$ . . . . .	12·56	13·24



Der Körper ist also Dibrommethyläthyläther. Er zeigt sich seinem Aussehen nach, wie auch durch seinen differierenden Schmelzpunkt von dem früher erhaltenen Dibrommethyläthyläther verschieden, und sind daher die Diäther ebenfalls als isomer zu betrachten.

### 1, 4-Dimethyl-2-Äthyl-6-Acetyl-3, 5-Dibromphlorotriol.

2 g Dibromäther wurden mit der gebräuchlichen Menge Anhydrid und Natriumacetat versetzt, eine Zeit lang gekocht und dann in Wasser gegossen. Nach dem Erstarren wurde das Product abgesaugt und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel schied sich die Substanz in schönen, messbaren Krystallen aus, die den Schmelzpunkt 99 bis 101° zeigten. Herr Hofrath v. Lang hatte wiederum die Freundlichkeit, diese Krystalle einer Messung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören dem monoklinischen System an, sind nach der *Z*-Axe etwas verlängert und zeigen einen gipsähnlichen Habitus. Beobachtet wurden die Flächen: 010, 100, 210, 110, 111,  $\bar{1}11$ , 121, wobei die Flächen 210,  $\bar{1}11$ , 121 nur untergeordnet auftreten. Die Elemente sind:

$$a : b : c = 0.8107 : 1 : 0.3916, \quad ac = 100^\circ 14'.$$

Die folgenden Analysen stimmen auf einen Acetyldibrommethyläthyläther.

I. 0.2205 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2561 g Jodsilber nach Zeisel.

II. 0.3071 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0.2993 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6CH_3Br_2OCH_3OC_2H_5OC_2H_5O$
OCH <sub>3</sub> .....	7.66	—	8.11
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	11.12	—	11.78
Br .....	—	41.47	41.89

Die Isomerie beider Acetylderivate ist also auch bestimmt nachgewiesen. In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung sind die für die Isomerie in Betracht kommenden Daten enthalten.

	1,2-Dimethyl- 4-Äthyl- 3,5-Dibrom- phlorotriol	1,4-Dimethyl- 2-Äthyl- 3,5-Dibrom- phlorotriol	1,2-Dimethyl- 4-Äthyl- 6-Acetyl- 3,5-Dibrom- phlorotriol	1,4-Dimethyl- 2-Äthyl- 6-Acetyl- 3,5-Dibrom- phlorotriol
Schmelzpunkt .	72—74	84—86	77—78	99—101
Krystallform . .	—	—	triklin	monoklin

Zum Schlusse sei noch Herrn Hofrath v. Lang für die Liebenswürdigkeit gedankt, mit der er die oben citierten Krystallmessungen ausführte.