

# Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine.

IV. Abhandlung:

## Über Chlorderivate der Phloroglucinäther

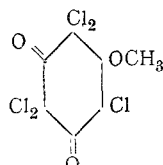
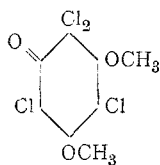
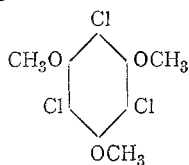
von

**H. Kaserer.**

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

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

Durch die Versuche von Herzig und Pollak<sup>1</sup> ist nachgewiesen worden, dass diejenigen Bromderivate des Phloroglucins, welche in der Enolform fixiert sind, gegen Kaliumhydroxyd vollkommen resistent sich erweisen und gar kein Halogen abspalten. Bromderivate, welche theils von der fixierten Enolform, theils von der Ketonform sich ableiten, ist bisher darzustellen nicht gelungen. Ich habe nun versucht, die entsprechenden Chlorderivate der Phloroglucinmethyläther darzustellen und sie in Bezug auf ihr Verhalten gegen verdünnte Alkalien zu prüfen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Bildung der Chlorderivate ganz normal verläuft, indem man beim Chlorieren in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff die Verbindungen



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, VI, 886.

erhält. Auch in Bezug auf die Reduction verhalten sich die Stoffe vollkommen normal, insoferne als unter Abspaltung des überschüssigen Chlors die chlorierten Derivate der Enolformen entstehen.

In Bezug auf die Einwirkung von Alkalien erwies sich Verbindung I vollkommen resistent. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Erfahrungen von Herzig und Pollak bei den Bromderivaten, weil wir es ja auch hier mit einer reinen Enolform zu thun haben. Bei den gemischten Typen II und III ließ sich leider keine Gesetzmäßigkeit beobachten. In beiden Fällen konnte eine Abspaltung von Halogen constatirt werden und bei der Verbindung III sogar beinahe genau soviel, als vier Chloratomen entsprechen würde. Man könnte also daran denken, dass bei den gemischten Typen nur das Chlor abgeschieden wird, welches nicht in der Enolform fixirt erscheint. Leider stimmt damit die Reaction der Substanz II gar nicht überein, indem mehr Halogen bei der Zersetzung abgeschieden wird, als nach dieser Voraussetzung erforderlich wäre.

Bemerkenswert ist die Thatsache, dass die chlorierten Äther des Phloroglucins gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beständig sind, während bei den theilweise oder ganz secundären Bromderivaten nach den Beobachtungen von Rohm,<sup>1</sup> Herzig und Zeisel<sup>2</sup> das Brom unter Bildung tertiärer Acetylproducte eliminiert wird.

### I. Chlorproduct des Trimethyläthers des Phloroglucins.

Die Darstellung des Trimethyläthers des Phloroglucins erfolgte aus Cotorückständen nach der von Friedländer und Schnell<sup>3</sup> angegebenen Methode.

Die Chlorierung geschah in analoger Weise, wie die weiter unten angegebene Chlorierung des Dimethyläthers. Sie verläuft sehr glatt, und es resultirt ein weißes Reactionsproduct, das, aus Ligroin oder aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 130 bis 131° aufweist.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

<sup>2</sup> Ebenda, X, 744.

<sup>3</sup> Berl. Ber., XXX, 2151.

Wie zu erwarten, ist es identisch mit dem von Bartolotti<sup>1</sup> auf andere Weise hergestellten 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-Trichlorphlorotriol.<sup>2</sup>

Die Substanz wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet. 0·3444 g lieferten 0·5370 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3Cl_3$
Cl .....	38·57,	39·3

Das Product verhält sich vollkommen normal, d. h. es ist weder acetylierbar, noch reducierbar. Es ist gegen Wasser und auch gegen Alkalien selbst beim Kochen völlig beständig.

## II. Chlorproduct des Dimethyläthers.

Der durch wiederholte Destillation im Vacuum völlig gereinigte Dimethyläther wurde in der zehnfachen Gewichtsmenge Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung sorgfältig getrocknetes Chlorgas in lebhaftem Strome eingeleitet. Die Temperatur der Flüssigkeit steigt dabei von  $-5^\circ$  auf  $+18^\circ$  ziemlich rasch und fällt dann langsam. Wenn die Temperatur constant bleibt, nur wenig Chlorwasserstoffgas, dagegen viel Chlorgas entweicht, ist die Reaction beendet. Es ist bis zu diesem Punkte bei 10 bis 15 g Dimethyläther andauerndes Einleiten von Chlor während 2 bis 3 Stunden erforderlich. Die Flüssigkeit bleibt sodann, vor Feuchtigkeit geschützt, mindestens 10 Stunden stehen und soll nach dieser Zeit grünlichgelbe Färbung und deutlichen Geruch nach Chlor aufweisen. Ist dies nicht der Fall, so muss das Einleiten von Chlor wiederholt werden.

Durch länger andauerndes Durchleiten von trockener Luft wird die Flüssigkeit sodann vom überschüssigen Chlor befreit und durch Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs im Vacuum über Öl und Schwefelsäure das Reactionsproduct auskrystallisieren gelassen.

<sup>1</sup> Gazz. chim. ital., 27, I, 289.

<sup>2</sup> Siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

Dasselbe bildet hellgelbe, durchsichtige, große Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 115 bis 117° zeigen. Besonders reines Product in Form von weißem Krystallmehl kann man erhalten, wenn eine gesättigte Benzollösung in der Kälte mit Ligroin gefällt wird, wodurch der Körper sich abscheidet, da er in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Ligroin dagegen ziemlich schwer löslich ist. Das Product verfärbt sich an der Luft, besonders im hellen Tageslicht sehr bald und wird an der Oberfläche dunkelgelb.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend; die Bildung irgendwelcher Nebenproducte konnte nicht beobachtet werden. Im Vacuum scheint die Substanz nicht destillabel zu sein. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper löslich und fällt beim Verdünnen unverändert aus. Er zeigt einen an Kampfer erinnernden, widerlich stechenden Geruch.

Herr Hofrath v. Lang hatte die Liebenswürdigkeit, Krystalle, die durch Abdunsten des Lösungsmittels in Benzollösung gezogen worden waren, einer Messung zu unterziehen. Er schreibt darüber Folgendes:

»Die gut messbaren Krystalle gehören ins rhombische System und zeigen die Formen 100, 110, 111, von denen 100 stärker ausgebildet ist. Die Elemente sind:

$$a : b : c = 1 : 0.8456 : 0.5692.$$

Zur Analyse wurde die Substanz, im Vacuum getrocknet.

- I. 0.3227 g ergaben 0.6344 g Chlorsilber.
- II. 0.2327 g ergaben nach Zeisel 0.3705 g Jodsilber.
- III. 0.2154 g ergaben 0.2612 g Kohlensäure und 0.0323 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$
	I	II	III	
Cl .....	48.62	—	—	48.63
OCH <sub>3</sub> .....	—	21.16	—	21.23
C .....	—	—	33.07	32.87
H .....	—	—	1.66	2.06

Die Einwirkung von Alkalien wurde wiederholt untersucht; es ergaben sich aber dabei wechselnde Zahlen; da außerdem einmal ein stark chlorhältiges Product isoliert werden

konnte, sonst aber nur harzige Körper von brauner Farbe resultierten, so muss angenommen werden, dass die Zersetzung nicht in einheitlicher Weise verläuft, sondern dass Nebenreactionen eintreten, die die Reaction so complicieren, dass der Verlauf derselben nicht mehr quantitativ zu verfolgen ist. In Übereinstimmung damit steht auch, dass beim Kochen des Chlorides mit Alkalien das Auftreten von Hypochlorit in erheblicher Menge beobachtet werden konnte.

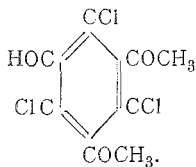
Auch durch die Einwirkung von Natriumamalgam wurde nicht das ganze Chlor abgespalten. Ebenso wird durch längeres Kochen mit Wasser bloß ein Theil des Halogens eliminiert.

Es bildet sich weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein, noch auch bei Zugabe von Natriumacetat ein Acetylproduct; der Körper bleibt in beiden Fällen unverändert.

Die

#### Reduction

verläuft vollkommen normal und liefert das 2,4-Dimethyl-1,3,5-Trichlorphenoltriol:



Essigsäure 1:5 wurde mit Zinnchlorür gesättigt und das feingepulverte Tetrachlorproduct unter Kühlung eingetragen. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt, mit Salzsäure wiederholt gewaschen und das Product aus Benzol umkrystallisiert. Besser ist es jedoch, mit Natriumcarbonat das Zinn heiß aus der Lösung zu fällen und nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte anzusäuern. Es fällt ein Product aus, welches nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol den constanten Schmelzpunkt 93 bis 95° zeigt. Die Substanz besitzt schwachen Phenolgeruch.

Die im Vacuum getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2030 g lieferten nach Zeisel 0·3795 g Jodsilber.

II. 0·3933 g lieferten 0·6647 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_7O_3Cl_3$
	I	II	
OCH <sub>3</sub> . . . . .	24·65	—	24·09
Cl . . . . .	—	41·81	41·33

Interessant ist es, dass das Reactionsproduct in Alkalien löslich ist, dass aber selbst bei andauerndem Erhitzen mit Lauge eine Abspaltung von Chlor nicht zu beobachten ist.

Wenn man den Körper mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, so entsteht ein Acetylproduct vom Schmelzpunkte 58 bis 59° (im geschlossenen Röhrchen). Dasselbe ist in Benzol leicht löslich, ebenso in Ligroin und krystallisiert in prächtig glänzenden großen Schuppen.

### III. Chlorproduct des Monomethyläthers des Phloroglucins.

Der Monomethyläther wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethyläthers gewonnen und durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigt. Die Chlorierung wurde auf die beim Dimethyläther angegebene Weise durchgeführt.

Das Product ist von gelblicher Farbe, in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol leicht löslich, in kaltem Ligroin schwer. Es kann am besten durch Fällen einer kalt gesättigten Lösung in Benzol mit Ligroin rein erhalten werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 72 bis 74° (im geschlossenen Röhrchen).

Der im Vacuum getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2120 g ergaben nach Zeisel 0·1562 g Jodsilber.
- II. 0·2898 g ergaben 0·6609 g Chlorsilber.
- III. 0·3000 g ergaben 0·2954 g Kohlensäure und 0·023 g Wasser.
- IV. 0·2000 g ergaben 0·1955 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_5O_3Cl_3$
	I	II	III	IV	
Cl . . . . .	—	56·39	—	—	56·75
OCH <sub>3</sub> . . . . .	9·72	—	—	—	9·92
C . . . . .	—	—	26·85	26·66	26·88
H . . . . .	—	—	0·85	—	0·96

Der Körper ist fast geruchlos. Er wird durch Essigsäureanhydrid auch bei Zusatz von Natriumacetat nicht verändert.

Es wurde auch die Einwirkung von Alkali auf das Chlorproduct des Monomethyläthers untersucht.

0·667 *g* Chlorproduct wurden acht Stunden lang mit 5 *g* halogenfreiem Kali und 200 *cm*<sup>3</sup> Wasser gekocht. Es wurde sodann kalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Silbernitratlösung das abgespaltene Chlor gefällt. Nach dem Ansäuern erfolgt keine Ausscheidung fester Körper.

0·667 *g* lieferten 1·1865 *g* Chlorsilber, entsprechend 43·9% Chlor.

Sollte diese Bestimmung bei einer wiederholten Ausführung, die ich ebenso wie eine Reduction wegen Mangels an Material leider nicht ausführen konnte, ein übereinstimmendes Resultat ergeben, so könnte man annehmen, dass durch Kali die Chloratome, die nicht durch Methoxyl gebunden sind, sondern an dem Theil des Molecüls stehen, der als Hexamethylenabkömmling aufzufassen ist, abgespalten werden. Es stünde dieses Verhalten in völligem Einklange mit der von Herzig und Pollak l. c. beobachteten Eigenschaft der Bromderivate der Äther des Phloroglucins, von Alkali durchaus nicht angegriffen zu werden. Allerdings wäre dann das Verhalten des Chlorproductes des Dimethyläthers ein abweichendes, doch muss bemerkt werden, dass da gewiss Secundärreactionen, nicht zum wenigsten die schon erwähnte starke Bildung von Hypochlorit, die Reaction sehr stark complicieren und daher unklar erscheinen lassen.

---

Es sei mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für die freundlichst ausgeführte Krystallmessung meinen besten Dank abzustatten.

---