

Über die Äther und Homologen des Phloroglucinaldehyds

von

J. Herzig und F. Wenzel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Das Studium der Carbonsäureester der homologen Phloroglucine und der Äther derselben hat zwar im Punkte der Kondensationen bisher noch kein befriedigendes Resultat geliefert, aber wir wurden dafür durch eine Reihe theoretisch sehr interessanter, höchst merkwürdiger Beobachtungen entschädigt, welche noch zu einer weiteren Entwicklung und Ausdehnung befähigt sind. Wir erinnern nur an die direkte Kernmethylierung bei den Silbersalzen der Carbonsäuren, an die Darstellung der isomeren Äther des Monomethyl- und des Dimethylphloroglucins und endlich an die Synthese der Filicinsäure (1,1-Dimethyl-Phlorodiol-6-on) und des unsymmetrischen Trimethylphloroglucins (1,3,3-Trimethyl-Phlorodiol-4-on).

Eine Ergänzung dieser Studien war in zweifacher Beziehung dringend geboten. Fürs erste müßten die weiteren Möglichkeiten der Kondensation der so gewonnenen Carbonsäureester gesucht werden und außerdem waren die Erfahrungen in dieser Gruppe auf die Aldehyde der Phloroglucine und deren Äther in Anwendung zu bringen. Es war dies umso notwendiger, als bis jetzt nur der Phloroglucinaldehyd bekannt und auch dieser von Gattermann dargestellte Körper sehr wenig studiert war. Über die bei diesen Studien beobachteten Tatsachen

werden im folgenden die Herren Dr. Gehringer und Dr. Kerényi berichten und wir wollen hier nur die Resultate kurz zusammenfassend behandeln.

Während bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure sowohl das Phloroglucin als auch die Phloroglucincarbonsäure die Alkyläther des Phloroglucins liefern, erwies sich diese Reaktion beim Phloroglucinaldehyd nicht durchführbar, weil dabei nur Kondensation und keine Alkylierung statthat. Diese Tatsache ist nur im Punkte der Relation des Phloroglucinaldehyds zum Phloroglucin bemerkenswert, da ja im Falle der Phloroglucincarbonsäure vermöge der leichten Zersetzlichkeit die Reaktion der des Phloroglucins selbst gleichzusetzen ist.

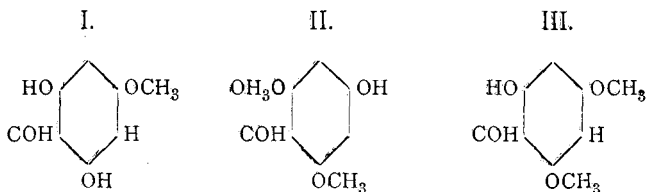
Bezüglich der Einwirkung von Diazomethan liegen die Verhältnisse folgendermaßen:

Phloroglucin liefert nach bisher noch nicht publizierten Versuchen leicht und glatt den Trimethyläther. Die Einwirkung von Diazomethan auf Phloroglucincarbonsäure läßt sich bekanntlich sehr gut regulieren, so daß man sukzessive Monomethyl- und Dimethylätherester erhalten kann, während der Trimethylätherester auf diesem Wege selbst bei einem großen Überschuß von Diazomethan nur in minimaler Menge entsteht.

Der Carbonsäure ähnlich verhält sich der Aldehyd nur mit dem Unterschiede, daß die Reaktion sehr heftig vor sich geht und infolgedessen der Monoäther nicht erhalten werden kann. Aber auch die Darstellung des Dimethyläthers ist auf diesem Wege durchaus unangenehm und läßt die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig.

Der Monomethyläther des Phloroglucinaldehyds ist aber in guter Ausbeute ziemlich leicht aus dem Phloroglucinmonomethyläther nach dem Aldehydverfahren von Gattermann zu erhalten und dieser liefert dann mit Diazomethan den Dimethyläther nicht minder leicht und in befriedigender Menge.

Für den Monoäther folgt aus der Synthese die Formel eines 2-Methyl-Phlorotriol-5-als (I), wodurch für den Diäther von den beiden möglichen Formen (II und III) nur die eines 2,4-Dimethyl-Phlorotriol-5-als (III) folgt.



Die Regel, daß bei den Dialkyläthern die dritte Hydroxylgruppe vollkommen fixiert ist, bewährt sich auch beim Aldehyd, so daß die Möglichkeit vorliegt, durch die Einwirkung von Kali und Jodmethyl zum Triäther aufzusteigen. Letztere Verbindung läßt sich aber noch vorteilhafter aus dem Phloroglucintrimethyläther nach Gattermann darstellen, zumal der Phloroglucintrimethyläther aus den Cotorückständen nach Friedländer und Schnell leicht zugänglich ist und die Synthese ganz glatt verläuft.

Dieser Triätheraldehyd ist ein sehr gutes Ausgangsmaterial für die bereits auf anderem Wege dargestellte Triäthersäure und dürfte sich die Darstellung der letzteren nach dieser Methode als praktischer erweisen als die früher angegebene.

Bei der Darstellung dieser alkylierten Aldehyde hat uns die Erwägung geleitet, daß sie viel beständiger als die entsprechenden Carbonsäureester sein und sich infolgedessen zu Kondensationen weit geneigter erweisen werden. Diese Voraussetzung ist tatsächlich eingetroffen und sind bereits einige Kondensationsprodukte erhalten worden. Doch sind auch hier noch eine Reihe experimenteller Schwierigkeiten zu überwinden und sollen die diesbezüglichen Versuche noch fortgesetzt werden.

Aus den homologen Phloroglucinen sind die entsprechenden Aldehyde ebenfalls dargestellt und durch verschiedene Derivate charakterisiert worden.

Eine Eigenschaft des Phloroglucinaldehyds und seiner Homologen mag noch hier hervorgehoben werden. Mit Natriumacetat und Anhydrid behandelt, liefern sie nämlich entgegen der durch Analogieschlüsse berechtigten Erwartung nicht Cumarine, sondern acetalartige Verbindungen in ziemlich guter Ausbeute neben normalen Acetylderivaten.

Sehr interessant und vielversprechend gestaltet sich die Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf den Mono- und Dimethylphloroglucinaldehyd. In beiden Fällen entsteht ein sehr schön krystallisierter Körper, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Tetramethylphloroglucinaldehyds besitzt. Daneben kann man aber noch einen zweiten Körper beobachten, der aller Wahrscheinlichkeit nach ein Kondensationsprodukt der letztgenannten Verbindung ist und sich mit Alkali in diese umwandeln läßt. Die Versuche über die Darstellung und das Verhältnis dieser beiden Verbindungen zueinander sind schon sehr weit vorgeschritten, doch lassen sie noch kein richtiges Bild erkennen. Manche der beobachteten Reaktionen stehen bis jetzt noch ohne jede Analogie da und bedürfen daher noch eines genauen, ausführlichen Studiums. Wir wollen daher vorläufig uns mit diesen Angaben begnügen und hoffen sehr bald noch darauf zurückzukommen.

Über die Äther und Homologen des Phloroglucinaldehyds.

I. Die Äther des Phloroglucinaldehyds von Dr. E. Kerényi.

Um diese zu erhalten, wurde der Aldehyd zunächst mit Alkohol und Salzsäure zu esterifizieren versucht. 3 g des Aldehyds wurden in Methylalkohol gelöst und in die Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Der Alkohol wurde sodann im Vakuum abdestilliert, das Zurückgebliebene mit etwas Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein schwarzer Sirup übrig, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Ebenso wenig konnten die Äther mit Methylalkohol und Schwefelsäure oder mit Methylalkohol und Chlorzink dargestellt werden.

Da dieses negative Resultat möglicherweise darauf zurückzuführen war, daß der Aldehyd unter dem Einflusse der Salzsäure komplizierte Kondensationen eingehe, wurde das salzsaure Salz des Aldimids mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt. Nach beendetem Einleiten des Salzsäuregases schied sich ein fester Körper aus, der abfiltriert, getrocknet und von

dem sodann eine Methoxylbestimmung gemacht wurde. Diese ergab, daß der Körper kein Methoxyl enthält.

Da es also nicht möglich war, mit Alkohol und Salzsäure die Äther zu erhalten, wurde zu ihrer Darstellung das Diazomethan angewendet. Die Einwirkung des Diazomethans auf den Aldehyd ist außerordentlich heftig und aus dem schließlich resultierenden gelben Öl gelang es, auf zwei Wegen einen festen Körper abzuscheiden, der sich als der

Dimethyläther des Phloroglucinaldehyds (2, 4-Dimethyl-Phlorotriol-5-al).

erwies.

Nach der einen Methode wurden 3 g des bei 105° getrockneten Aldehyds in 50 cm^3 Äther suspendiert und allmählich zur ätherischen Lösung des aus 10 g Methylamin bereiteten Diazomethans zugefügt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wurde. Das Überdestillierte wurde fest und ergab nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol den Schmelzpunkt 66 bis 68°. Die Ausbeute betrug 2 bis 3%. Bei der Darstellung des Dimethyläthers nach der zweiten Art schwankt die Ausbeute zwischen 15 und 30% und sie ist der ersteren entschieden vorzuziehen. Nach diesem zweiten Verfahren wurde der Aldehyd in 100 cm^3 Äther suspendiert, die ätherische Lösung des Diazomethans auf 150 cm^3 verdünnt und unter Eiskühlung langsam zufließen gelassen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein mit zahlreichen Krystallen durchsetztes Öl. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt. Die Hauptmenge ist der farbige Körper, der hier harzig ausfällt. Aus dem Ligroin krystallisiert dann der Dimethyläther in weißen Plättchen vom Schmelzpunkte 69 bis 70°. Zur Analyse wurde aus dem Dimethylätheraldehyd die Bisulfitverbindung bereitet. Sie scheidet sich als schwach gelbliches Salz aus, das mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Der aus der wässrigen Lösung ausgeätherte Aldehyd wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und ergab den Schmelzpunkt 70 bis 71°, der konstant blieb.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

- I. 0·1873 g Substanz ergaben 0·4092 g Kohlensäure und 0·0970 g Wasser.
 II. 0·0978 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·2539 g Jodsilber.
 III. 0·1855 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·4719 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet für |
|------------------------|----------|-------|-------|--------------------------|
| | I. | II. | III. | $C_6H_2(CHO)(OCH_3)_2OH$ |
| C..... | 59·57 | — | — | 59·34 |
| H..... | 5·75 | — | — | 5·51 |
| OCH ₃ | — | 34·25 | 33·56 | 34·02 |

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Chloroform, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol und Essigsäure sehr leicht löslich.

Zur Darstellung des

Monomethylätheraldehyds (2-Methyl-Phlorotriol-5-al),

der sich durch direktes Esterifizieren des Phloroglucinaldehyds nicht erhalten läßt, mußte der umgekehrte Weg eingeschlagen werden. Nach der von Herzig und Aigner¹ im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode wurde der Phloroglucinmonomethyläther dargestellt und dieser dann der Gattermann'schen Synthese unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden 5 g trockenen Phloroglucinmonomethyläthers in 60 g wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst, mit 5 g Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich das salzsaure Imid schön krystallinisch aus. Der Äther wird nun abgegossen, das Reaktionsprodukt vorsichtig mit 50 cm³ siedenden Wassers versetzt und sodann nach Zugabe von 10 cm³ verdünnter Schwefelsäure etwa 20 Minuten bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der Aldehyd in roten Nadeln aus, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle und schwefliger Säure umkrystallisiert wurden. Der Körper zeigt eine eminente Krystallisationsfähigkeit. Beim langsamen Abkühlen erhält man

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 433.

weiße Nadeln von 3 bis 4 *cm* Länge, die sich beim Erhitzen bei 170° zersetzen. Durch Ausschütteln der ersten wässerigen Lösung mit Essigäther läßt sich noch eine Portion Aldehyd gewinnen und die Ausbeute beträgt dann 85 bis 90 %.

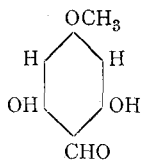
Die Analysen gaben folgendes Resultat:

- I. 0·1920 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·2787 *g* Jodsilber.
 II. 0·2003 *g* Substanz ergaben 0·4172 *g* Kohlensäure und 0·0870 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH)_2$ |
|-------------------|----------|-------|---|
| | I. | II. | |
| OCH_3 | 19·15 | — | 18·47 |
| C | — | 56·81 | 57·13 |
| H | — | 4·82 | 4·76 |

Bei der Gattermann'schen Synthese tritt die Aldehydgruppe stets in Parastellung zum Oxalkyl. Der Körper hat also die Konstitution:



Mit Diazomethan erhält man aus ihm quantitativ den oben beschriebenen Diäther und es ist dies die beste Darstellungsweise für letzteren.

Versucht man nun den Diätheraldehyd mit Diazomethan weiter zu methylieren, so bleibt derselbe unverändert. Dagegen gelingt es leicht mit Jodmethyl und Kali die dritte Hydroxylgruppe zu alkylieren und so den

Trimethyläther des Phloroglucinaldehyds (2, 4, 6-Trimethyl-Phlorotriol-5-al)

zu erhalten. Zu seiner Darstellung wurden 2 *g* des Diätheraldehyds in absolutem Methylalkohol gelöst, das durch Auflösen der theoretischen Menge Natrium in absolutem Methylalkohol gebildete Alkoholat zugegeben und hierauf mit einem

starken Überschusse von Jodmethyl 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in der Kälte mit Kali behandelt und so in einen alkalilöslichen und -unlöslichen Teil getrennt. Der unlösliche Teil wurde mit Äther ausgeschüttelt und ergab einen Körper vom Schmelzpunkt 116° . Bei der Methoxylbestimmung wurden anfangs zu niedrige Werte erhalten, da dem kaliunlöslichen Teile stets etwas Dimethylätheraldehyd beigemischt ist. Erst durch achtstündiges Kochen mit Ligroin gelang es die letzten Reste des Dimethyläthers zu entfernen. Der Körper hatte dann den Schmelzpunkt 118° und erwies sich als identisch mit dem Trimethylätheraldehyd, den Herr Gehringer später im hiesigen Laboratorium aus Phloroglucintrimethyläther nach Gattermann darstellte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1294 g Substanz ergaben nach Zeisel 0.467 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_3(CHO)(OCH_3)_3$ |
|-----------------|----------|---|
| OCH_3 | 47.61 | 47.42 |

Im Anschlusse an obige Untersuchungen wurde der Versuch gemacht, durch Perkin'sche Synthese zu dem vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarine zu gelangen. Während aber Gattermann, vom Pyrogallol- und Oxyhydrochinonaldehyd ausgehend, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat glatt die entsprechenden Cumarine, nämlich das Daphnetin und Äskuletin erhielt, erfolgte beim Phloroglucinaldehyd eine wesentlich andere Reaktion. Es trat nämlich Acetalbildung ein und es resultierte ein Körper, der, wie durch die Acetylbestimmung nach Wenzel nachgewiesen wurde, fünf Acetylgruppen enthält. In der aromatischen Reihe hat man derartige Derivate des hypothetischen Benzalglykols $C_6H_5.CH \begin{matrix} \leftarrow OH \\ \leftarrow OH \end{matrix}$ nur aus Benzalchlorid mit Blei- oder Silberacetat erhalten können und es scheint daher, daß beim Phloroglucinaldehyd die zwei Hydroxyle in Orthostellung den Eintritt negativer Gruppen

begünstigen. Neben dem Pentaacetylderivat entsteht bei dieser Reaktion eine Triacetylverbindung, in welcher nur die Phenolhydroxyle acetyliert sind, die Aldehydgruppe aber unberührt ist. Zur Darstellung des Penta- und Triacetylderivates wurden 2 g Phloroglucinaldehyd mit 3 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 4 bis 5 Stunden über dem Drahtnetze erhitzt und das Reaktionsgemisch sodann in Wasser gegossen. Das ausgeschiedene Acetylprodukt wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, wobei in den Laugen das nur in geringer Menge entstehende Triacetylderivat zurückbleibt. Das Pentaacetylderivat krystallisiert in durchsichtigen Plättchen und hat den Schmelzpunkt 155 bis 156°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0·2080 g Substanz ergaben 0·4034 g Kohlensäure und 0·0886 g Wasser.
- II. 0·2924 g Substanz gaben bei der Verseifung nach Wenzel Essigsäure, welche 40 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1720 g Acetyl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------------------------|----------|-------|-----------------------------------|
| | I. | II. | $C_6H_2(OCOCH_3)_3 CH(OCOCH_3)_2$ |
| C | 52·89 | — | 53·45 |
| H | 4·73 | — | 4·70 |
| CH ₃ CO | — | 58·82 | 56·30 |

Das Triacetylderivat hat den Schmelzpunkt 122 bis 123° und krystallisiert in Plättchen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2025 g Substanz ergaben 0·4167 g Kohlensäure und 0·0777 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für | |
|---------|----------|-------------------------|---------------------------|
| | | $C_6H_2(OCOCH_3)_3 CHO$ | $C_6H_2(OCOCH_3)_2 OHCHO$ |
| C | 56·12 | 55·74 | 55·46 |
| H | 4·26 | 4·29 | 4·20 |

II. Über Phloroglucintrimethylätheraldehyd (2, 4, 6-Tri-methyl-Phlorotriol-5-al) und einige Derivate desselben von Dr. H. Gehringer.

Dieser Aldehyd wurde bereits von Kerényi aus dem Phloroglucindimethylätheraldehyd durch Behandlung mit Jodmethyl und Kali dargestellt. Die Darstellung ist etwas umständlich und liefert schlechte Ausbeuten.

Es wurde daher der Versuch gemacht, diesen Körper direkt aus dem Phloroglucintrimethyläther nach der von Gattermann gefundenen Aldehydsynthese darzustellen.

Schon nach dem ersten Versuche waren die Bedingungen gefunden, unter denen die Bildung am besten stattfindet.

Es sei gleich hier erwähnt, daß bei Anwendung kleiner Mengen, etwa 5 g, die Ausbeute nahezu theoretisch ist, während bei größeren Mengen dieselbe auf 75 bis 80 % sinkt.

Als Ausgangsmaterial wurde, wie schon früher erwähnt, der Phloroglucintrimethyläther verwendet, welcher nach dem von Friedländer und Schnell angegebenen Verfahren¹ aus den Cotorindenrückständen gewonnen wurde.

5 g des bei 52° schmelzenden und getrockneten Trimethyläthers des Phloroglucins werden in 10 g wasserfreiem Benzol gelöst, mit 5 g entwässertem Chlorzink und 6 cm³ wasserfreier Blausäure versetzt. In dieses Gemisch wird unter Eiskühlung durch 5 bis 6 Stunden ein nicht zu schneller Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald rot, während sich bereits Krystalle des gebildeten salzsauren Aldimids abzuscheiden beginnen. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit hat sich ein fester Krystallkuchen gebildet, der von einer dünnen Schichte von Benzol bedeckt ist. Da das Aldimid in Benzol unlöslich ist und beim Abdunsten des Benzols kein Rückstand bleibt, so wird die Benzolschichte abgegossen und die Krystalle im Vakuum von dem noch anhaftenden Benzol befreit. Das Aldimid wird nun in kleinen Partien unter Schütteln in zirka 400 cm³ Wasser eingetragen, welches man früher auf zirka 80° C. erwärmt und mit Salzsäure schwach angesäuert hat.

¹ Chem. Centralblatt, 97, II, 855 und Berl. Ber., 30, 2152.

Zu starkes und langes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sich dadurch ein rötlichbraunes Öl bildet, von dem der Aldehyd nur schwer zu befreien ist.

Das Aldimid löst sich ziemlich leicht unter Bildung des Aldehyds und beim Erkalten scheidet sich derselbe zuweilen direkt krystallinisch aus. Die Flüssigkeit wird nun einigemale mit viel Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der Aldehyd in kleinen Krystallnadeln.

Da der Aldehyd in Äther nur schwer löslich ist, so empfiehlt sich das Ausäthern der Flüssigkeit nur dann, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Bei größeren Mengen müßte man daher mit sehr viel Äther ausschütteln, was viel Zeit in Anspruch nimmt. Dieser Übelstand kann dadurch beseitigt werden, daß man zunächst nur mit wenig Äther durchschüttelt, wobei hauptsächlich die Verunreinigungen in Lösung gehen. Dann fällt man das Zink mit einer konzentrierten Sodalösung und filtriert schnell von dem abgeschiedenen Zinkcarbonat ab. Im Filtrat scheidet sich dann der Aldehyd in schönen Krystallen aus. Häufig enthält der Zinkcarbonatniederschlag noch Aldehyd, welchen man durch Auskochen mit Methylalkohol gewinnen kann. Zur Reinigung wird aus etwa 75 prozentigem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes liegt bei 118°.

Der Aldehyd ist im Wasser nur sehr schwer löslich. Von Methyl- und Äthylalkohol sowie von Benzol und Chloroform wird er, namentlich in der Wärme, leicht gelöst. In Ligroin ist er sowohl in der Kälte als auch in der Hitze nahezu unlöslich.

Er zeigt die charakteristischen Reaktionen eines Aldehyds: bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird er zur entsprechenden Karbonsäure oxydiert; mit Natriumbisulfidlösung erwärmt, löst er sich langsam unter Bildung der Doppelverbindung, welche durch Sodalösung gespalten wird; eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert er zu metallischem Silber; mit salzsaurem Hydroxylamin verbindet er sich leicht zu einem gut krystallisierenden Oxim und mit Phenylhydrazin gibt er ein krystallinisches Hydrazon.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0·1960 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4408 *g* Kohlensäure und 0·1060 *g* Wasser.
 II. 0·1985 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·7115 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------------------------|----------|-------|----------------------|
| | I. | II. | $C_6H_2(OCH_3)_3CHO$ |
| C | 61·34 | — | 61·22 |
| H | 6·01 | — | 6·12 |
| OCH ₃ | — | 47·28 | 47·44 |

Oxim des 2, 4, 6-Trimethyl-Phlorotriol-5-als.

Man löst 1 *g* des Aldehyds in Methylalkohol und setzt 0·4 *g* in wenig Wasser gelöstes salzsaures Hydroxylamin hinzu. Das Gemisch wird am Rückflußkühler 4 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird mit Wasser stark verdünnt, wobei sich das Oxim in Form kleiner, weißer Nadeln abscheidet. Diese werden aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigen einen Schmelzpunkt von 201 bis 203°.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Analyse ergab:

0·3000 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 17·35 *cm*³ Stickstoff bei 14·5° C. und 744·3 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet auf |
|-------------|----------|--------------------------|
| | | $C_6H_2(OCH_3)_3CH=N.OH$ |
| N | 6·68 | 6·63 |

2, 4, 6-Trimethoxyzimtsäure.

Ein Versuch, diese Säure nach der Perkin'schen Synthese darzustellen, fiel negativ aus; hingegen führte die Kondensation mit Malonsäure und Pyridin zum Ziele.

Zur Darstellung wird 1 *g* des Phloroglucintrimethylätheraldehyds und 1 *g* Malonsäure mit so viel Pyridin, als eben zur

Lösung genügt, durch ungefähr 3 Stunden am Wasserbade erhitzt. Bei zirka 70° C. beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Es bildet sich ein gelblichweißer Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Trocknen ein Gewicht von 0·8 g zeigt.

Er stellt gelblichweiße Nadeln dar, welche etwas seidenglänzend sind; in Wasser und Äther sind sie nahezu unlöslich, in Methylalkohol hingegen leicht löslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schmelzen sie bei 218° C. unter Zersetzung.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0·2000 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4435 g Kohlensäure und 0·1053 g Wasser.
 II. 0·1469 g, bei 100° C. getrocknet, gaben nach Zeisel 0·4340 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet auf |
|----------------------------|----------|-------|-----------------------------|
| | I. | II. | $C_6H_2(OCH_3)_3CH=CH.COOH$ |
| C | 60·47 | — | 60·50 |
| H | 5·85 | — | 5·88 |
| OCH ₃ | — | 38·97 | 39·07 |

Methylester der Trimethoxyzimtsäure.

2 g Trimethoxyzimtsäure wurden mit einer methylalkoholischen Lösung von Kali versetzt, und zwar wendet man die eineinhalbfache Menge des theoretisch notwendigen Ätzkalis an. Dann wird mit 6 g Jodmethyl durch 6 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Hierauf werden zwei Drittel der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest mit Wasser stark verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Dem Äther wird die unverändert gebliebene Säure durch Schütteln mit einer Natriumhydrocarbonatlösung entzogen, aus welcher man die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückgewinnt. Der Äther wird abdestilliert und der zurückbleibende Ester aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert.

Der Ester bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 134 bis 135°.

Die Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

- 0·1923 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·7165 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_2(OCH_3)_3CH=CHCOOCH_3$ |
|--------------------------|----------|--|
| OCH ₃ | 49·15 | 49·20 |

Nach der Verseifung mit Ätzkali wurde aus dem Ester die Trimethoxyzimtsäure vom Schmelzpunkte 218° C. wieder gewonnen.

2, 4, 6-Trimethoxyzimtsäuremethylketon = 2, 4, 6-Trimethoxybenzalaceton.

Die Kondensation des Trimethyläthers des Phloroglucin-aldehyds mit Aceton unter Einwirkung von gasförmiger Salzsäure nach der Methode von L. Claisen und Claparède¹ führte zu keinem befriedigenden Resultate, da das Kondensationsprodukt mit einem roten Körper verunreinigt war, von dem es in keiner Weise befreit werden konnte.

Nimmt man jedoch die Kondensation der obigen zwei Körper unter Einwirkung von Natronlauge vor, so erhält man das Reaktionsprodukt sehr schön und in sehr guter Ausbeute.

Die Operation wurde in ähnlicher Weise durchgeführt, wie sie schon Claisen und A. C. Ponder² zur Darstellung des Benzalacetons aus Benzaldehyd und Aceton angewendet haben.

2 g des Aldehyds des Phloroglucintrimethyläthers werden in der dreifachen Menge käuflichen Acetons gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 3 g Ätznatron in wenig Alkohol gelöst, schüttelt gut durch und läßt zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Es scheiden sich schon während dieser Zeit schwefelgelbe, glänzende Schüppchen aus. Man verdünnt zur Abscheidung weiterer Mengen mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt und läßt wieder stehen, wobei sich neue Mengen des Kondensationsproduktes ausscheiden. Dieses Verdünnen mit Wasser wird so lange wiederholt, als eine Abscheidung von Schüppchen noch erfolgt. Verdünnt man auf einmal

¹ Berl. Ber., 14, 349, 2460, 2472.

² Annalen, 223, 139.

stark mit Wasser, so scheidet sich das Produkt schmierig ab. Die Krystalle konnten selbst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht analysenrein erhalten werden, wohl aber aus Ligroin, in welchem sie schwerer löslich sind und sich ebenfalls in gelben Schüppchen ausscheiden.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf; bei 112° C. erweicht die Masse, um bei 118 bis 120° C. vollständig klar zu schmelzen.

Es sei noch erwähnt, daß die gelben Schüppchen, in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht, weiß erhalten werden können. Der Schmelzpunkt ändert sich nur insofern, als die Masse vor dem Schmelzen kaum erweicht.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0·2005 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0·4866 g Kohlensäure und 0·1269 g Wasser.
 II. 0·2060 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·6054 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet auf |
|------------------------|----------|-------|------------------------------|
| | I. | II. | $C_6H_2(OCH_3)_3CH=CHCOCH_3$ |
| C | 66·18 | — | 66·10 |
| H | 7·03 | — | 6·77 |
| OCH ₃ | — | 38·76 | 39·40 |

Methylenbis-2, 4, 6-Trimethyl-Phlorotriol-5-Aldehyd
 = **Methylenbisphloroglucintrimethylätheraldehyd.**

Schon A. Baeyer¹ hat gezeigt, daß man durch Kondensation von Fettaldehyden mit Benzolderivaten zu Diphenylmethanderivaten gelangen kann.

R. Boehm² hat nun diese Kondensation auf das Dimethylphloroglucin angewendet und das erwartete Methylenbisdimethylphloroglucin erhalten. Durch drei Minuten langes

¹ Berl. Ber., 6, 221.

² Annalen, 318, 261.

Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub zerfiel das Kondensationsprodukt in Dimethylphloroglucin und Trimethylphloroglucin. Durch diese Spaltung hat also Boehm eine einfache Methode gefunden, um zu den Homologen des Phloroglucins zu gelangen.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob der Phloroglucintrimethylätheraldehyd bei der Kondensation mit Formaldehyd sich ebenso verhalte und ob man auch hier durch Spaltung des Kondensationsproduktes mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung zu dem homologen Aldehyd gelangen kann.

Es wurde deshalb mit diesem Aldehyd der gleiche Versuch angestellt, wobei im wesentlichen nach den Angaben von R. Boehm verfahren wurde.

1.5 g des Phloroglucintrimethylätheraldehyds wurden in verdünntem heißem Methylalkohol gelöst, mit 4 cm^3 40prozentiger Formaldehydlösung und 8 cm^3 Salzsäure versetzt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Kondensationsprodukt zum größten Teile in Krystallen ab. Nach dem Absaugen und Trocknen zeigten dieselben ein Gewicht von 1 g. Zur Gewinnung des noch in Lösung befindlichen Produktes wurde mit Äther ausgeschüttelt, wobei noch weitere 0.2 g erhalten werden konnten. Das Kondensationsprodukt wurde mehrmals aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet kleine weiße Nadeln, welche in Methylalkohol ziemlich schwer löslich sind, in Äthylalkohol etwas leichter, in Benzol und Xylol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 154 bis 155° C. Die Krystalle sind hygroskopisch. Wegen Mangels an Material konnte die Molekulargröße nicht ermittelt werden.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

- I. 0.1996 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.4567 g Kohlensäure und 0.1130 g Wasser.
- II. 0.2256 g bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0.5161 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.
- III. 0.2161 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.7428 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | | Berechnet auf $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_3\text{CHO}]_2$ |
|--------------------------|----------|-------|-------|--|
| | I. | II. | III. | |
| C | 62·40 | 62·39 | — | 62·37 |
| H | 6·29 | 6·29 | — | 5·94 |
| OCH_3 | — | — | 45·37 | 46·03 |

Bei der Spaltung des Methylenbisphloroglucintrimethylätheraldehyds mit naszentem Wasserstoff in alkalischer Lösung wurden bis jetzt nur amorphe Produkte erhalten.

2, 4, 6-Trimethyl-Phlorotriol-5-Säure = Phloroglucin-trimethyläthercarbonsäure.

Die Oxydation des Phloroglucintrimethylätheraldehyds zur Carbonsäure konnte durch Chromsäure nicht bewirkt werden, da der Aldehyd selbst bei Wasserbadtemperatur unverändert blieb.

Jedoch gelang es, die Carbonsäure in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen, als die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Kälte ausgeführt wurde.

Zur Darstellung der Säure werden 2 g des Phloroglucintrimethylätheraldehyds in ein Drittel der Menge wässrigen Ätzkalis, welches zur Bildung des Salzes der Säure erforderlich ist, sehr fein verteilt und mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, in wenig Wasser gelöst, bei Zimmertemperatur versetzt. Auf 2 Moleküle des Aldehyds muß man 3 Moleküle Kaliumpermanganat anwenden. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet. Die Flüssigkeit ist farblos geworden und der Braunstein hat sich zu Boden gesetzt. Nun wird filtriert, das Filtrat zur Reinigung mit wenig Äther durchgeschüttelt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Carbonsäure scheidet sich in weißen Nadeln aus.

Da der Braunstein das Kalisalz der Carbonsäure zurückhält, muß er mit Wasser ausgekocht werden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt die Säure den richtigen Schmelzpunkt 142 bis 144° C. unter Zersetzung.

Aus dieser Carbonsäure wurde auch der

Phloroglucintrimethyläthercarbonsäuremethylester

auf folgende Weise dargestellt:

1·7 g der Säure werden mit der eineinhalbfachen Menge des theoretisch notwendigen Ätzkalis in Methylalkohol gelöst und mit 6 g Jodmethyl durch 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren eines Drittels der Flüssigkeit wird mit Wasser stark verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Dem Äther wird die unverändert gebliebene Säure durch Schütteln mit einer wässrigen Natriumbicarbonatlösung entzogen. Nachdem der Äther abdestilliert ist, hinterbleiben 1·5 g Ester. Dieser wird bis zum konstanten Schmelzpunkte aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 67 bis 70° C.

Die Methoxylbestimmung ergab folgenden Wert:

0·1685 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·7013 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet auf $C_6H_2(OCH_3)_3COOCH_3$ |
|---------------|----------|---|
| OCH_3 | 54·93 | 54·86 |

Dieser Ester erwies sich identisch mit dem von Tölk durch Kondensation des Phloroglucintrimethyläthers und Chlorkohlensäuremethylesters bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltenen Ester.

Ferner wurde auch der

Phloroglucintrimethyläthercarbonsäureäthylester

dargestellt. Er wird genau so wie der Methylester aus der Carbonsäure und Jodäthyl gewonnen.

Die Ausbeute ist zirka 80prozentig.

Der Äthylester ist in Äthylalkohol sehr leicht löslich. Zur Reinigung wird er aus heißem Ligroin umkrystallisiert.

Er bildet lange dünne Nadeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 77 bis 78° C.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·2018 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·7896 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet auf $C_6H_2(OCH_3)_3COOC_2H_5$ |
|---------------------|----------|---|
| OCH_3 | 38·71 | 38·75 |
| OC_2H_5 | 18·73 | 18·75 |

Analog dem Methyl ester dieser Säure wurde auch der Äthylester aus dem Trimethyläther des Phloroglucins durch Kondensation mit Chlorkohlensäureäthylester und Aluminiumchlorid dargestellt, indem die Bedingungen genau eingehalten wurden, die zur Bildung des Methyl esters erforderlich sind.

Diese Methode hat aber den Nachteil, daß bei der Wasserdampfdestillation zur Trennung des nicht in Reaktion getretenen Phloroglucintrimethyläthers mit diesem auch der Ester übergeht. Zuerst geht fast reiner Triäther, dann Triäther mit dem Ester gemischt und zuletzt fast reiner Äthylester über.

Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden, da die beiden Körper nicht vollständig getrennt werden konnten.

Sowohl der Methyl ester als auch der Äthylester der Phloroglucintrimethyläthercarbonsäure liefern bei der Verseifung mit der theoretischen Menge von Ätzkali die Carbonsäure, welche bei 142 bis 144° C. unter Zersetzung schmilzt.

Die bis jetzt mit dem Phloroglucintrimethyläthercarbonsäuremethyl- und -Äthylester angestellten Versuche zur Kondensation gaben negative Resultate. Der Grund hiefür dürfte einerseits in der geringen Kondensationsfähigkeit, andererseits in der leichten Zersetzlichkeit dieser Ätherester zu suchen sein; denn bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Reaktion ein und bei höherer Temperatur wurde Verseifung, ja sogar Entcarboxylierung beobachtet.

III. Die Homologen des Phloroglucinaldehyds von Dr. E. Kerényi.

Bei den Versuchen zur Darstellung dieser Verbindungen ergab sich, daß die Homologen des Phloroglucins bei der

Gattermann'schen Synthese in guter Ausbeute die entsprechenden Aldehyde liefern. Es wurden auf diese Weise der Aldehyd des Methyl- und Dimethylphloroglucins erhalten. Beim Behandeln dieser beiden Körper mit Jodmethyl und Kali bekommt man einen Tetramethylphloroglucinaldehyd, dessen Studium im Gange ist.

Methylphloroglucinaldehyd.

5 g trockenen Methylphloroglucins wurden in 50 g wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst, mit 5 g Blausäure versetzt und in die Lösung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Zuerst scheidet sich hierbei ein Öl aus und nach einiger Zeit ein fester Körper, der das salzsaure Aldimid ist. Nach beendetem Durchleiten der Salzsäure wird der Äther abgegossen und das Reaktionsprodukt unter Zusatz von etwas schwefliger Säure vorsichtig in heißem Wasser gelöst. Zur Entfernung der gebildeten Schmierer wird die tiefrot gefärbte Lösung nach dem Erkalten mit 50 cm^3 Äther fest geschüttelt, die wässrige Lösung des salzsauren Aldimids hierauf abgelassen und mit Kochsalz ausgesalzen. Der Körper scheidet sich in dunkelgelben Krystallen aus, die abgesaugt und in 100 cm^3 kalten Wassers gelöst werden. Man versetzt die Lösung mit 20 cm^3 verdünnter Schwefelsäure und erhält so eine krystallisierte Ausscheidung des schwefelsauren Salzes des Aldimids, das gegen Wasser sehr beständig ist. Um dieses schwefelsaure Salz in den Aldehyd überzuführen, wird das Reaktionsgemisch so lange über dem Drahtnetze erhitzt, bis man eine vollkommen klare Lösung hat. Es erfordert dies ungefähr eine Viertelstunde und es empfiehlt sich, zur Vermeidung der teilweisen Oxydation des Aldehyds 10 bis 12 cm^3 verdünnter schwefliger Säure zuzusetzen. Die so erhaltene Lösung wird erkalten gelassen und mit Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten scheidet sich aus dem Essigäther der Aldehyd in derben, gelb gefärbten Nadeln aus, die beim Umkrystallisieren aus Wasser vollkommen farblos erhalten werden können. Die Krystalle enthalten ein halbes Molekül Krystallwasser, das sie bei 100° abgeben. Beim Erwärmen zersetzen sie sich bei 130°.

1·0132 g Substanz verloren bei 100° C. 0·0518 g Wasser, entsprechend 5·11%. Berechnet auf $C_6H(CH_3)(OH)_3CHO + \frac{1}{2}H_2O$ 5·09%.

Die krystallwasserfreie Substanz ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Äther und Wasser schwer, in Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1999 g Substanz ergaben 0·4182 g Kohlensäure und 0·0840 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_3CHO$ |
|-------------|----------|--|
| C | 57·06 | 57·11 |
| H | 4·66 | 4·74 |

Zur Charakterisierung des Aldehyds wurde ein Oxim und ein Acetylderivat dargestellt. Die Bildung des

Oxims

geht schwierig vor sich. Um es zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung von 1 g Methylphloroglucinaldehyd mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und die Mischung einen halben Tag am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine sirupöse Masse, die in Eisessig gelöst, mit Tierkohle 5 Minuten gekocht und dann von der Kohle filtriert wurde. Beim Abdunsten des Eisessigs im Vakuum hinterbleiben schwach gelbliche Krystalle, die sich bei 140° zu zersetzen beginnen und bei 170° zu einer schwarzen Masse geschmolzen sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0·2172 g Substanz gaben 13·5 cm³ trockenen Stickstoff bei 11° C. und 742 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)(OH)_3CH=NOH$ |
|-------------|----------|---|
| N | 7·23 | 7·65 |

Acetylprodukt.

2 g Aldehyd werden mit 3 g Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden über dem Drahtnetze erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, wobei sich Öltropfen abschieden, die bald krystallinisch erstarrten. Das so dargestellte Acetylderivat liefert bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 144 bis 145° und ist ein Pentaacetylprodukt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1998 g Substanz gaben 0·3963 g Kohlensäure und 0·0916 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H(CH_3)(OCOCH_3)_3CH(OCOCH_3)_2$ |
|---------|----------|---|
| C | 54·09 | 54·54 |
| H | 5·09 | 5·07 |

Dimethylphloroglucinaldehyd.

5 g reines Dimethylphloroglucin werden in 60 g wasser- und alkoholfreiem Äther gelöst, mit 5 g Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit Salzsäure gesättigt, wobei sich nach einiger Zeit das salzsaure Imid abscheidet. Der Äther wird dann abgegossen und das Reaktionsprodukt vorsichtig mit 150 g siedendem Wasser und 20 cm³ verdünnter Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt das Ganze eine halbe Stunde bis zum Sieden, wobei das Aldimid gespalten wird und der Aldehyd des Dimethylphloroglucins sich als ein rotes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver abscheidet. Dieses wird abgesaugt und 3 bis 4 Stunden mit 200 cm³ Alkohol gekocht. Hernach wird filtriert. In der Lösung befindet sich der Aldehyd, während am Filter ein in Alkohol unlöslicher roter Farbstoff zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser gefällt und der Aldehyd scheidet sich hierbei in dunkelgelben Nadeln aus. Diese wurden abgesaugt und aus Essigäther unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so nahezu weiße Krystalle, die sich bei 190° zersetzen. Die Ausbeute beträgt 80% der theoretisch berechneten Menge.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2089 g Substanz gaben 0·4563 g Kohlensäure und 0·1067 g Wasser.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3CHO$ |
|-------------|----------|---|
| C | 59·57 | 59·34 |
| H | 5·67 | 5·49 |

Um den Aldehydcharakter festzustellen, wurde ein Oxim und ein Acetylderivat gemacht. Zur Darstellung des

Oxims

wurde 1 g Aldehyd in alkoholischer Lösung mit einem starken Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin versetzt und die Mischung unter Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Salzsäure 2 Tage am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleiben orangegelbe Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol nahezu farblos werden und sich beim Erwärmen gegen 168° zersetzen. Die Krystalle sind in Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich, in Eisessig, Äther und Methylalkohol leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2680 g Substanz gaben 15 cm^3 trockenen Stickstoff bei 14° C. und 758 mm Druck.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6(CH_3)_2(OH)_3CH=N.OH$ |
|-------------|----------|---|
| N | 6·57 | 7·09 |

Um das

Acetylderivat

zu erhalten, wurden 2 g Dimethylphloroglucinaldehyd mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und dem doppelten Gewichte an Natriumacetat 4 Stunden über dem Drahtnetze erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und

erstarrte nach kurzer Zeit. Es wurde abgesaugt, öfters aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert und ergab schließlich weiße Blättchen vom Schmelzpunkte 152 bis 153°. Aus der Analyse sowie aus der Acetylbestimmung nach Wenzel wurde festgestellt, daß wieder Acetalbildung eingetreten und ein Pentaacetylderivat entstanden ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2236 g Substanz gaben 0·4533 g Kohlensäure und 0·0968 g Wasser.
- II. 0·2210 g Substanz gaben Essigsäure, welche 26·8 cm³ $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge neutralisiert, entsprechend 0·1152 g Acetyl.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|--------------------------|----------|-------|---------------------------------------|
| | I. | II. | $C_6(CH_3)_2(OCOCH_3)_3CH(OCOCH_3)_2$ |
| C | 55·29 | — | 55·61 |
| H | 4·81 | — | 5·31 |
| CH ₃ CO . . . | — | 52·13 | 52·4 |
