

# Über Tetramethylphloroglucinaldehyd

von

J. Herzig und F. Wenzel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1905.)

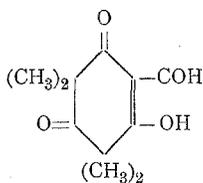
In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> haben wir eine Beobachtung von Kerényi erwähnt, wonach bei der Behandlung von Dimethylphloroglucinaldehyd mit Kali und Jodmethyl Tetramethylphloroglucinaldehyd entstehen sollte und haben ein ausführliches Studium letzterer Verbindung in Aussicht gestellt. Die Untersuchung hat sich etwas kompliziert dadurch, daß neben dieser Verbindung eine zweite Substanz auftrat, welche die Reindarstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds sehr erschwerte. Herrn Dr. Rona gelang es nachzuweisen, daß die zweite Substanz ihr Entstehen dem Tetramethylphloroglucinaldehyd verdankt und so konnte dann die Aufgabe klarer präzisiert werden. Es hat sich fürs erste darum gehandelt, die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf den Dimethylphloroglucinaldehyd so zu gestalten, daß neben dem Tetramethylderivat fast gar kein Nebenprodukt entsteht. Ein weiteres Desiderium war, eine möglichst glatte, quantitativ verlaufende Darstellung des Nebenproduktes aus dem Tetramethylphloroglucinaldehyd kennen zu lernen.

Nachdem diese Schwierigkeiten behoben waren, konnte an die genaue Untersuchung beider Verbindungen geschritten werden.

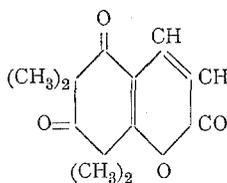
---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 860 (1903).

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd erwies sich als ein vollkommen normaler *o*-Oxyaldehyd von der Konfiguration I. Er liefert ein Oxim, ein Cumarin II, und ein schön kristallisierendes, auch in der Wärme beständiges Kaliumsalz.



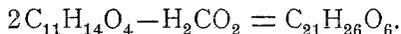
I.



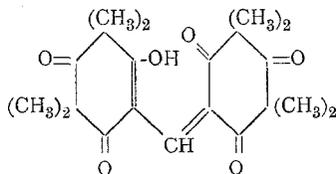
II.

Die Hydroxylgruppe ist stark sauer und kann unter Anwendung von Phenolphthalein glatt und scharf titriert werden.

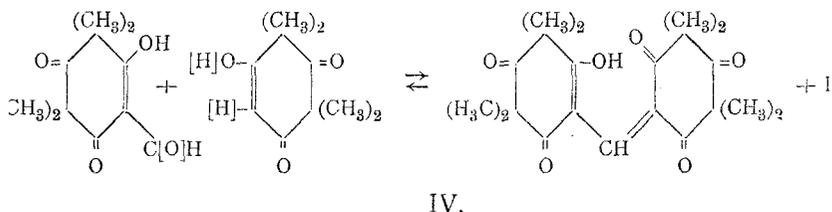
Das sogenannte Nebenprodukt hat die Zusammensetzung  $C_{21}H_{26}O_6$  und entsteht aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Ameisensäure, welche auch direkt nachgewiesen werden konnte:



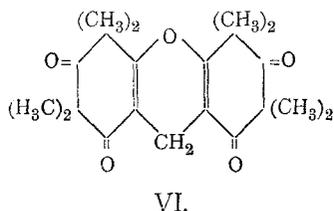
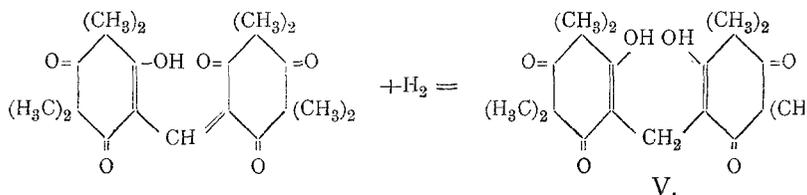
Die Verbindung enthält eine freie Hydroxylgruppe und wird mit Ätzkali quantitativ in Tetramethylphloroglucinaldehyd und Tetramethylphloroglucin gespalten. Sie läßt sich auch synthetisch aus den Spaltprodukten quantitativ wieder aufbauen. Diese Umstände machen es wahrscheinlich, daß der Verbindung  $C_{21}H_{26}O_6$  die Konfiguration III zukommt, und der Ab- und Aufbau derselben gestaltet sich dann glatt und einfach nach der Gleichung IV:



III.



Diese Auffassung wird auch durch die weiteren Beobachtungen noch gestützt. So nimmt die Substanz bei der Reduktion 2 Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in einen Körper V, der zwei nachweisbare Hydroxylgruppen besitzt. Letztere Verbindung spaltet dann ihrerseits unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure Wasser ab und liefert ein Anhydrid VI, in welchem gar keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.

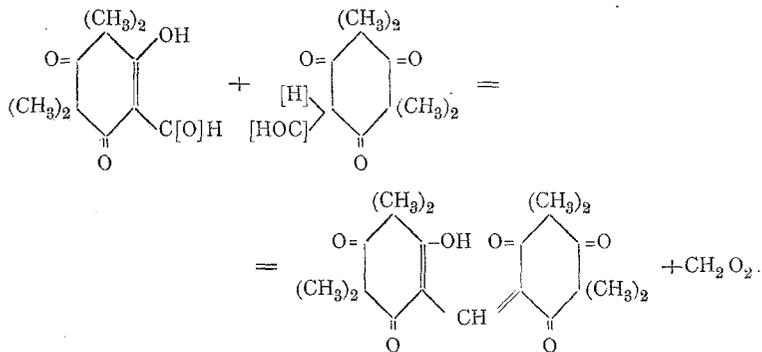


Das Reduktionsprodukt V konnte auch synthetisch aus Tetramethylphloroglucin und Formaldehyd erhalten werden, und zwar sowohl mit Kondensationsmitteln (Schwefelsäure oder Kalilauge), als auch direkt ohne jedes wasserabspaltende Agens.

Das Anhydrid VI entsteht aus V nicht nur bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch bei der Behandlung mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Die Aufklärung der Konstitution des Kondensationsproduktes und dessen Reduktionsderivates läßt also sowohl in analytischer als auch in synthetischer Beziehung nichts zu wünschen übrig, insoweit als das Entstehen aus Tetramethylphloroglucin und Tetramethylphloroglucinaldehyd, respektive aus Tetramethylphloroglucin und Formaldehyd in Betracht kommt.

Für die Bildung des Kondensationsproduktes aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von Ameisensäure ist die plausibelste Erklärung die, daß ein Molekül Tetramethylphloroglucin als Tetrahydro-, das andere dagegen als Hexahydroderivat in Reaktion tritt, so daß sich dann das folgende Schema ergibt:

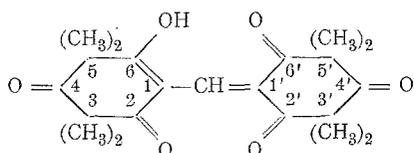


Auch die Synthese nach der oben angegebenen Gleichung IV ist viel wahrscheinlicher, wenn sich das Tetramethylphloroglucin als Triketohexamethylenderivat an der Reaktion beteiligt. Gegen die Annahme der Existenz dieser Form läßt sich a priori kein Einwand erheben, obwohl sie bis jetzt noch nicht beobachtet wurde.

Von den Substanzen, die uns im Verlaufe der Untersuchung begegneten, lassen sich alle mit Ausnahme des Kondensationsproduktes selbst in bekannte und benannte Körperklassen einreihen. Obwohl die parachinoide Form der Di- und Triphenylfarbstoffe eine analoge Konfiguration wie unser Kondensationsprodukt enthält, so ist doch in der Nomenklatur die Tatsache, daß ein Kohlenstoffatom eines (hydrierten) Benzolkernes mit 2 Valenzen an den Methankohlenstoff gebunden ist,

nicht in einer genügend übersichtlichen Weise zum Ausdrucke gebracht.

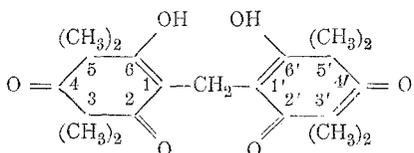
Wir schlagen daher vor, in Analogie zum Äthyliden  $=\text{CH}-\text{CH}_3$  den Rest  $=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{H}_2$  Dihydrophenyliden zu nennen, so daß unserem Kondensationsprodukte III, welches durch die Formel



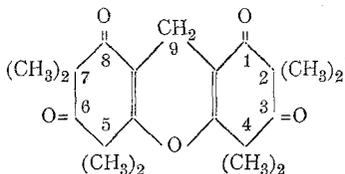
dargestellt werden kann, die Bezeichnung:

3, 3, 5, 5, 3', 3', 5', 5'-Oktomethyl-2, 4, 2', 4', 6'-Pentaketo-6-Oxy-Tetrahydrophenylhexahydrophenylidenmethan

zukommen würde. Das Reduktionsprodukt V ist entsprechend der Formel



als 3, 3, 5, 5, 3', 3', 5', 5'-Oktomethyl-2, 4, 2', 4'-Tetraketo-6, 6'-Dioxy-Oktohydrodiphenylmethan ein normales Diphenylmethanderivat und sein Anhydrid VI stellt nach der in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen angewendeten Numerierung



das 2, 2, 4, 4, 5, 5, 7, 7-Oktomethyl-1, 3, 6, 8-Tetraketo-oktohydroxanthen dar.

Die Nomenklatur gestaltet sich leider nicht sehr schön, insofern als die Namen ziemlich lang werden. Mit Rücksicht hierauf wollen wir für einkernige Phloroglucinderivate die von uns seinerzeit<sup>1</sup> vorgeschlagene Bezeichnungsweise vorläufig beibehalten.

## I. Über Tetramethylphloroglucinaldehyd.

(1, 1, 3, 3, Tetramethylphlorodion, 6-ol, 5-al).<sup>2</sup>

Von Dr. P. Rona.

Bei Gelegenheit der Behandlung des Mono- und des Dimethylphloroglucinaldehyds mit Kalilauge und Jodmethyl hat Kerényi im hiesigen Laboratorium die Bildung eines Körpers konstatiert, der seiner Zusammensetzung nach ein Tetramethylphloroglucinaldehyd sein mußte. Das weitere ausführliche Studium dieses Körpers fiel mir als Aufgabe zu und ich will im folgenden über die dabei gefundenen Tatsachen berichten.

Die Untersuchung gestaltete sich zu einer sehr schwierigen, da gleich bei Wiederholung des Versuches zur Darstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds neben diesem, von Kerényi beobachteten Körper die gleichzeitige Bildung einer zweiten Substanz konstatiert werden konnte, deren Reindarstellung einige Schwierigkeiten bereitete.

Ich will vorerst die Darstellung des Tetramethylphloroglucinaldehyds selbst schildern und dann erst auf das Nebenprodukt übergehen. Wie bereits oben erwähnt wurde, erhält man mit Jodmethyl und Kali sowohl aus dem Aldehyd des Mono-, wie aus dem des Dimethylphloroglucins denselben Tetramethylphloroglucinaldehyd. Vorteilhafter gestaltet sich aber die Darstellung aus dem Dimethylphloroglucinaldehyd.

5 g Dimethylphloroglucinaldehyd werden in Methylalkohol gelöst, die Lösung mit 5 g Kali in methylalkoholischer Lösung versetzt und nach dem Erkalten 25 g Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wird sodann einen Tag am Rückflußkühler erhitzt.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 118 (1902).

<sup>2</sup> Ebenda.

Am folgenden Tage wird das Gemisch mit der gleichen Menge Kali und Jodmethyl versetzt und wiederum einen Tag gekocht. Die ursprüngliche tief braunrote Färbung des Reaktionsgemisches verschwindet, falls man von reinem Ausgangsmaterial ausgeht, in 2 bis 3 Stunden. Der überschüssige Alkohol wird am dritten Tag abdestilliert. Der Rückstand wird durch Behandeln mit Wasser und Äther in Lösung gebracht und dadurch das Reaktionsgemisch in zwei Teile geschieden, in die wässrige Lösung der Kalisalze (I), welche den Tetramethylphloroglucinaldehyd enthält, und in eine ätherische Lösung (II), welche nach dem Abdestillieren eine gelbrötliche, schmierige Masse hinterläßt, aus der das Kondensationsprodukt isoliert wurde.

## Aufarbeitung von I.

## Tetramethylphloroglucinaldehyd.

Die wässerigen Laugen werden angesäuert, wobei ein starker, weißer Niederschlag ausfällt; dieser wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sulfitlauge gewaschen, getrocknet und zum Teil abdestilliert. Aus derselben kristallisiert beim Einengen der Tetramethylphloroglucinaldehyd in sehr schönen, großen, säulenförmigen Kristallen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose, rechteckige Plättchen, die den Schmelzpunkt 70 bis 71° zeigen.

Die alkoholische Lösung des Körpers färbt sich auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid kitschrot. Die Ausbeute betrug 80%.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2020 g Substanz gaben 0·4631 g Kohlensäure und 0·1216 g Wasser.  
 II. 0·2118 g Substanz gaben 0·4895 g Kohlensäure und 0·1258 g Wasser.  
 III. 0·1992 g Substanz gaben 0·4564 g Kohlensäure und 0·1171 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6O_2(CH_3)_4OHCOH$
C .....	62·52	63·03	62·91	62·85
H .....	6·68	6·60	6·52	6·66

Das Produkt ist in Benzol sehr, in Methyl- und Äthylalkohol weniger leicht löslich. In Kalilauge löst sich die Substanz ohne Farbe.

Daß bei der Behandlung des Dimethylphloroglucinaldehyds mit Kali und Jodmethyl die Aldehydgruppe unverändert geblieben ist, beweist das leicht darstellbare

### Oxim.

Um dieses zu erhalten, wird eine Lösung von 2 g Aldehyd in 15  $cm^3$  Alkohol unter Kühlung mit den erkalteten Lösungen von 1 g salzsaurem Hydroxylamin in 4  $cm^3$  Wasser und 3 g Kali in 5  $cm^3$  Wasser versetzt und 4 Stunden bei Wasserbadtemperatur am Rückflußkühler erhitzt. Man gießt dann in 50  $cm^3$  Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und äthert aus. Das Oxim scheidet sich beim Verdunsten des Äthers kristallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigäther erhält man weiße Nadeln, die sich bei 189° zu zersetzen beginnen und bei 196° zu einer dunkelgelben Masse geschmolzen sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1865 g Substanz gaben 10  $cm^3$  trockenen Stickstoff bei 18° C. und 748 mm Druck.

In 100 Teilen:

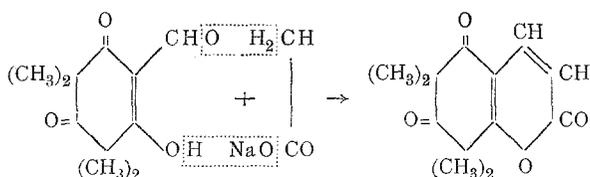
	Gefunden	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4OHCH=NOH$
N .....	6.09	6.23

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat reagiert der Tetramethylphloroglucinaldehyd glatt als *o*-Oxyaldehyd und liefert ein

### Cumarin.

Zur Darstellung desselben werden 2 g des Aldehyds mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat 6 Stunden lang im Ölbad auf 160 bis 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann am Wasserbade mit 15  $cm^3$  Wasser so lange digeriert, bis alles in Lösung gegangen war. Den beim Abkühlen sich ausscheidenden Niederschlag kristallisiert man

mehrmals aus Methylalkohol um und erhält so schließlich in schlechter Ausbeute einen Körper vom Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  bis  $208^{\circ}$ . Wie die Analyse zeigte, ist das entstandene Acetylprodukt ein Cumarin, das sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I.  $0.2005\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4923\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1172\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0.2033\text{ g}$  Substanz gaben  $0.4956\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.1090\text{ g}$  Wasser.

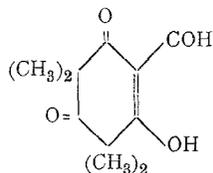
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_4O_2C_3H_2O_2$
	I.	II.	
C .....	66.97	66.54	66.67
H .....	6.49	5.93	5.98

Dieses Cumarin wird in weitaus besserer, fast quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat die Substanz zirka 5 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler kocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, wobei sofort ein kristallinischer, voluminöser Niederschlag ausfällt.

Die Versuche, aus dem Cumarin die Säure zu gewinnen, sind vorläufig gescheitert.

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd hat also folgende Konstitution:



Er leitet sich von einem Tetrahydrobenzol ab und seine Eigenschaften differieren wesentlich von denen des

Methyl- und Dimethylphloroglucinaldehyds, die sich von einem normalen Benzolkern herleiten. Während die letzteren, wie Kerenyi gezeigt hat, unter Zersetzung schmelzen, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Pentacetyl-derivate geben und man ihre Oxime mit salzsaurem Hydroxylamin bekommt, schmilzt der Tetramethylphloroglucinaldehyd unzersetzt innerhalb eines Grades, gibt nach der Perkin'schen Synthese ein Cumarin und das Oxim läßt sich nur so gewinnen, daß man aus dem Hydroxylaminchlorhydrate das Hydroxylamin mit Kali in Freiheit setzt.

### Kaliumsalz.

Der Tetramethylphloroglucinaldehyd läßt sich auch, wie ein spezieller Versuch zeigt, unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator titrieren.

0·2394 g Tetramethylphloroglucinaldehyd werden in absolutem Alkohol gelöst, mit einem abgemessenen Volumen  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge versetzt und die überschüssige Kalilauge mit  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure zurücktitriert. Von der  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge wurden 11·5 cm<sup>3</sup> verbraucht, entsprechend 0·240 g einer Substanz vom Äquivalentgewicht 210.

Ein weiterer Versuch hat gezeigt, daß die zur Neutralisation erforderliche Menge Kali die gleiche bleibt, auch wenn die Substanz in der alkalischen Lösung durch längere Zeit erwärmt wird. Es ist also der Tetramethylphloroglucinaldehyd als in der Wärme in alkalischer Lösung nicht veränderlich zu betrachten.

Es konnte auch ein sehr schön kristallisierendes Kaliumsalz dargestellt werden.

5 g Tetramethylphloroglucinaldehyd werden mit 2 g Kali (2 Moleküle Kali auf 1 Molekül Aldehyd) in wässriger Lösung versetzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung des Kaliumsalzes unter Hinzufügen einer geringen Menge Alkohol eingedampft. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Man erhält so farblose Kristalle, deren Lösung auch beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge farblos bleibt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3102 g Substanz, im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht, gaben 0·1054 g schwefelsaures Kalium.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6O_2(CH_3)_4OKCOH$
K . . . . .	15·43	15·72

Für die stark saure Natur der Hydroxylgruppe spricht weiterhin folgender Versuch:

0·5 g Kalisalz wurden in Wasser gelöst und dann ungefähr eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet. Die Prüfung mit Phenolphthaleïn zeigte neutrale Reaktion an. Es entsteht durch Kohlensäure keine Fällung und auch beim Schütteln mit Äther geht nichts in diesen über. Die Lösung wurde dann angesäuert und der entstandene Niederschlag in Äther aufgenommen, woraus der Tetramethylphloroglucinaldehyd (mit dem Schmelzpunkte 68 bis 70°) auskristallisiert. Das Kalisalz ist also durch Kohlensäure nicht zersetzt worden.

Diese Tatsachen sind sehr bemerkenswert und überraschend, da — wie ich später eingehender mitteilen werde — trotz der anscheinend starken Acidität dieser Verbindung bei allen Versuchen, das Kaliumsalz in einen Äther überzuführen, immer nur ein negatives Resultat erhalten wurde, indem bei den Alkylierungsversuchen in alkalischer Lösung anstatt des erwarteten Alkylproduktes stets das bereits erwähnte Kondensationsprodukt auftrat, welches (das sei vorausgeschickt) methoxyfrei ist. Es werden daher die einschlägigen Beobachtungen beim Kondensationsprodukt abgehandelt werden müssen.

Infolge der erwähnten Umstände waren also nur zwei Möglichkeiten für die Darstellung des Alkyläthers vorhanden, und zwar erstens die Behandlung der Substanz mit Alkohol und Salzsäure, zweitens die mit Diazomethan.

Erstere Reaktion ergab kein Resultat, insoferne die ursprüngliche Substanz unverändert blieb. (0·5 g wurden in 10  $cm^3$  absolutem Äthylalkohol gelöst und die Lösung am Rückflußkühler in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt, dann

eine Stunde in der Wärme und weitere 4 Stunden bei normaler Temperatur Salzsäuregas eingeleitet. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestilliert; der Schmelzpunkt der zurückgewonnenen Verbindung lag bei 67 bis 69°.)

### Methyläther.

Tetramethylphloroglucinaldehyd reagiert mit Diazomethan sehr energisch. Nach Beendigung der Einwirkung wird die ätherische Lösung abdestilliert. Es hinterbleibt als Rückstand ein schwach gelblich gefärbter Sirup, der von feinen Kriställchen durchsetzt ist. Um die letzteren zu gewinnen, wurde die Masse auf eine poröse Tonplatte gestrichen, wodurch der Sirup aufgesogen wurde, die Kriställchen aber zurückblieben. Sie wurden aus Alkohol umkristallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 100°. Die Methoxylbestimmung ergab folgendes Resultat.

0·2189 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben nach Zeisel 0·2026 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3OCH_3$
OCH <sub>3</sub> .....	12·21	13·48

Wenn die Zahlen auch nicht gut übereinstimmen, so ist damit doch die Bildung eines Methyläthers nachgewiesen.

Der aus der Tonplatte extrahierte Sirup schied nach längerer Zeit noch eine geringe Menge von Kristallen des Äthers ab, verfärbte sich aber allmählich bis dunkelrot. Auch durch Destillation im Vakuum gelang es nicht, aus dem Sirup nennenswerte Quantitäten des Äthers zu isolieren.

### Oxydation des Tetramethylphloroglucinaldehyds.

Die Versuche, den Aldehyd in die ihm entsprechende Carbonsäure überzuführen, hatten wohl nicht den gewünschten Erfolg; immerhin aber lieferten sie Resultate, deren Mitteilung sich als sehr wünschenswert erweist.

Das Kalisalz des Aldehyds wurde in Wasser gelöst, überschüssige Kalilauge dazugegeben und unter fortwährender Kühlung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Auf 1 g Tetramethylphloroglucinaldehydkalium wurden 0·7 g Kaliumpermanganat genommen. Die ursprüngliche Grünfärbung der Lösung verschwand nach einiger Zeit. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte wässrige Lösung wurde angesäuert, wobei ein starker, weißer Niederschlag ausfiel, welcher ausgeäthert wurde. Aus dem ätherischen Auszuge schieden sich schöne Kristalle in Form von glänzenden Schüppchen in guter Ausbeute ab, die stets einen Schmelzpunkt von zirka 100° zeigten. Das Schmelzen erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung. Auch beim Versuche, den Körper in Alkohol oder Benzol zu lösen, zeigte sich beim Erwärmen deutliche Gasentwicklung. Das dabei entweichende Gas wurde wiederholt untersucht und durch Einleiten in Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Erwärmt man nun die alkoholische Lösung so lange, bis keine Gasentwicklung mehr wahrnehmbar ist, so kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung eine Substanz in körniger Form aus, welche konstant bei 204 bis 206° schmilzt und auch sonst die Eigenschaften des später zu beschreibenden Kondensationsproduktes zeigt. Ausbeute zirka 40%.

Zur genauen Identifizierung des so erhaltenen Körpers mit dem Kondensationsprodukte wurde er mittels Diazomethan in den Äther verwandelt, welcher sich mit dem später zu beschreibenden Äther des Kondensationsproduktes als identisch erwies. Der Schmelzpunkt des aus obigem Körper erhaltenen Äthers lag bei 163 bis 165°. Der Mischschmelzpunkt mit einem aus dem Kondensationsprodukte dargestellten Äther war ebenfalls 163 bis 165°.

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·1999 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1318 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5OCH_3$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	8·55	7·98

Nach dem in der Einleitung bereits Gesagten hat die Erklärung des Entstehens des Kondensationsproduktes bei der Oxydation des Tetramethylphloroglucinaldehyds gar keine Schwierigkeit. Viel komplizierter gestaltet sich die Aufklärung des Zwischenproduktes, welches bei ungefähr 100° schmilzt und Kohlensäure abspaltet. Zur Entscheidung dieser Frage bedarf es einer gründlichen experimentellen Bearbeitung des Gegenstandes.

Es ist vorerst noch fraglich, ob ein chemisches Individuum oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorliegt. Es könnte z. B. ein Gemisch von Säure und Aldehyd vorhanden sein; die Säure würde dann Tetramethylphloroglucin liefern und damit wären die Schwierigkeiten behoben. Man kann aber auch Verbindungen von Säure mit Aldehyd konstruieren, welche unter Eliminierung von Kohlensäure das Kondensationsprodukt liefern könnten.

## Aufarbeitung von II.

### **Isolierung des Kondensationsproduktes.**

Wie oben erwähnt, wird bei der Behandlung des Dimethylphloroglucins mit Kalilauge und Jodmethyl aus dem ätherischen Auszuge des neutralen Reaktionsgemisches eine braune, ziemlich schmierige Masse in schlechter Ausbeute erhalten, welche einen vom Tetramethylphloroglucinaldehyd verschiedenen festen Körper enthält. Dieser läßt sich rein darstellen, wenn man die schmierige Masse mit Benzol anrührt und die ausgeschiedenen Kristalle aus Benzol umkristallisiert. Man erhält so eine Substanz, die sich in Alkohol und in Äther leicht, in Benzol aber schwer löst und den konstanten Schmelzpunkt 205 bis 210° besitzt.

Bei dem merkwürdigen Verlaufe der bei der Entstehung des Kondensationsproduktes in Betracht kommenden Reaktionen wäre eine Identifizierung der Verbindung schwierig, wenn man nur auf die bisher erwähnten Konstanten des Kondensationsproduktes angewiesen wäre. Es muß aber schon jetzt im voraus hervorgehoben werden, daß glücklicherweise dieses Kondensationsprodukt sich mit Diazomethan sehr leicht

und nahezu quantitativ methylieren läßt, daß der Methyläther ein großes Kristallisationsvermögen, einen sehr schönen, konstanten Schmelzpunkt besitzt und es infolge dessen möglich ist, die Bildung des Kondensationsproduktes nicht nur durch die Konstanten der Substanz selbst, sondern auch durch die Analysenzahlen und Konstanten des Methyläthers sicher festzustellen.

Dieser Äther entsteht sehr leicht und quantitativ bei der Einwirkung von Diazomethan. Er hinterbleibt beim Abdestillieren des überschüssigen Diazomethans als kristallinische Masse, welche sich aus Alkohol sehr gut reinigen läßt. Die Kristalle zeigen einen konstanten Schmelzpunkt von 163° bis 164° und die Analysen weisen auf die Formel



Mein weiteres Streben ging nun dahin, die qualitative und quantitate Ausbeute an Kondensationsprodukt zu verbessern. Die diesbezüglichen Versuche ergaben das Resultat, daß die Ausbeute von der Dauer der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf den Dimethylphloroglucinaldehyd abhängig ist. So konnte ich z. B. nach 5 Tagen aus 30 g Dimethylphloroglucinaldehyd 14 g des Kondensationsproduktes neben Tetramethylphloroglucinaldehyd erhalten. Allerdings war dabei die Qualität und Quantität des letzteren bedeutend schlechter geworden.

Nachdem nun aber, wie schon oben erwähnt, sicher festgestellt worden war, daß schon in den ersten Stadien der Einwirkung fast quantitativ der Tetramethylphloroglucinaldehyd sich bildet, so war die Annahme berechtigt, daß das Nebenprodukt sein Entstehen der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf den vorher entstandenen Tetramethylphloroglucinaldehyd verdankt. Ein direkter Versuch ergab die Richtigkeit dieser Annahme.

Es konnte sogar auf dem Wege der

#### **Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds**

eine sehr einfache und gute Methode zur Darstellung des Kondensationsproduktes gewonnen werden.

5 g Kalisalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds werden in wässriger Lösung mit einem Überschusse von Dimethylsulfat versetzt, dann wird noch reichlich Wasser dazugegeben und das Reaktionsgemisch einen Tag in der Kälte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle werden abgesaugt, aus Benzol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202 bis 205°, sie geben mit Kalilauge eine gelbe Lösung. Zur genauen Identifikation mit dem Kondensationsprodukte wird die Substanz mit Diazomethan in den Äther übergeführt. Der Schmelzpunkt des Äthers liegt bei 163 bis 164°. Der Mischschmelzpunkt mit dem früher dargestellten Methyläther des Kondensationsproduktes war gleichfalls 163 bis 164°.

Die Methoxylbestimmung gab folgende Zahlen:

0·1890 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1204 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$
$OCH_3$ . . . . .	8·37	7·98

Für den Fall, der manchmal eintritt, daß die erste Auscheidung aus der wässrigen Lösung zu niedrig schmilzt, muß man diese noch einmal mit Kalilauge und Dimethylsulfat behandeln, um eine gute Ausbeute, die etwa 70% beträgt, zu erlangen. Daß keine gewöhnliche Alkylierung bei dieser Operation stattfinden kann, war dadurch erwiesen, daß die Substanz sich als methoxylfrei erwies. Immerhin mußte man aber bei der Natur des Ausgangsmateriales auch an eine Kernmethylierung denken. Andererseits lag aber die Möglichkeit vor, daß es sich nur um eine gewöhnliche Kondensation handelt, welche unter Einwirkung des Kalis, der entstehenden Jodwasserstoff-, respektive Schwefelsäure oder auch der Wärme allein sich einstellt.

Um die Verhältnisse genau zu ermitteln, wurden folgende drei Versuche angestellt.

Je 1 g Tetramethylphloroglucinaldehyd wurde in 50  $cm^3$  Methylalkohol gelöst und mit 50  $cm^3$  Wasser verdünnt. Die Lösung I wurde ohne weiteren Zusatz der Kondensation über-

lassen. Zur Lösung II wurden 2 Moleküle Dimethylsulfat, zur Lösung III 2 Moleküle Ätzkali zugefügt. Die Lösungen I und II trübten sich nach kurzer Zeit und es schieden sich allmählich feine Nadelchen aus. Diese nahmen mit der Zeit an Größe zu und erreichten nach zirka 14 Stunden eine Länge von 3 *cm*. Vielfach waren sie gekrümmt und federfahnenartig gruppiert. Die Lösung III blieb vollständig unverändert. Daraus konnte man schließen, daß in alkalischer Lösung keine Kondensation eintritt.

Ging die Kondensation in methylalkoholischer Lösung ohne jeden Zusatz vor sich, so konnte man die Möglichkeit erwägen, denselben Effekt durch Kochen mit Wasser allein in kürzerer Zeit erzielen zu können. Der Versuch gelang vollständig und das Ergebnis war in jeder Hinsicht zufriedenstellend. Dauerte es bei den früheren Verfahren einige Tage, bis die Kondensation beendet war, so geschah dies jetzt in einigen Minuten. Dabei litt die Qualität des erhaltenen Produktes nicht im geringsten. Nachfolgend der Versuch.

1 *g* Tetramethylphloroglucinaldehyd wurde pulverisiert und mit 100 *cm*<sup>3</sup> Wasser gekocht. Zunächst trat Schmelzen des Aldehyds zu Öltröpfchen ein. Allmählich wurde die Flüssigkeit trübe und es schieden sich rasch Kriställchen aus. Nachträgliche Zugabe von zweimal 50 *cm*<sup>3</sup> Wasser brachte diese nicht zur Lösung. Die Kristalle wurden abgesaugt und zeigten den Schmelzpunkt von 212 bis 214°. Die Ausbeute betrug zirka 0.7 *g*.

Damit war die Art der Bildung dieser Substanz aufgeklärt, eine bequeme und gute Methode zur Darstellung derselben gewonnen und es blieb nur die Bestimmung der Zusammensetzung und der Ermittlung der Konfiguration übrig.

---

## II. Über ein Kondensationsprodukt des Tetramethylphloroglucinaldehyds.

Von Wilhelm Reismann.

Zunächst hat es sich darum gehandelt, ein anderes Lösungsmittel für die Substanz zu eruieren, als das von Rona

in Anwendung gebrachte Benzol. Die Verbindung war, aus Benzol umkristallisiert, immer noch etwas klebrig und besaß einen Stich ins Gelbliche. Der Schmelzpunkt lag bei  $210^{\circ}$  bis  $212^{\circ}$ . Am geeignetsten zur Reinigung erwiesen sich Chloroform und Petroläther. Im ersteren außerordentlich leicht löslich, wurde die Substanz durch langsames Zutropfen des letzteren ausgeschieden. Es bildeten sich hierbei nadelförmige Kriställchen, die zuweilen zu Drusen vereinigt waren. Sie hatten vollständig weiße Farbe, die Lauge war jedoch gelbgefärbt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren auf oben erwähnte Weise stieg der Schmelzpunkt bis auf  $217^{\circ}$ . Bei zu raschem Zusatz des Petroläthers schied sich das Kondensationsprodukt aus der Chloroformlösung amorph und klebrig aus.

In der Folge konnte der Körper auch aus Methylalkohol unter Zusatz einer Spur Salzsäure ohne Zersetzung umkristallisiert werden bis zum konstanten Schmelzpunkt von  $217^{\circ}$ .

Dieses und das mit Hilfe von Chloroform und Petroläther umkristallisierte Produkt wurden der Analyse unterworfen. Dieselbe mußte langsam und mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

- I. 0·1947 *g* Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben 0·4813 *g* Kohlensäure und 0·1255 *g* Wasser.  
 II. 0·2010 *g* Substanz gaben 0·4963 *g* Kohlensäure und 0·1253 *g* Wasser.  
 III. 0·1943 *g* Substanz gaben 0·4817 *g* Kohlensäure und 0·1263 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C .....	67·41	67·34	67·61
H .....	7·16	6·93	7·22

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_6$
C .....	67·45	67·38
H .....	7·10	6·95

Um einen Anhaltspunkt für die Größe des Moleküls zu erhalten, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der

Siedepunktmethode durchgeführt. Als Lösungsmittel der Substanz diene Chloroform. Dieses wurde mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen destilliert. Die Substanz selbst wurde in Pastillen gepreßt und dann gewogen.

0·3427 g abgewogene Substanz.

39·85 g Chloroform.

Die Siedepunktserhöhung  $(t-t_0) = 0·8^\circ$ .

$$M = \frac{100k \cdot S}{L(t-t_0)} = \frac{100 \cdot 36 \cdot 6 \cdot 0 \cdot 3427}{39 \cdot 85 \times 0 \cdot 8} = 393.$$

Wie zu ersehen ist, stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel  $C_{21}H_{26}O_6$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_6$
Molekulargewicht..	393	374

Diese Formel wird durch die Analyse des

### Methyläthers

wesentlich gestützt.

4 g Kondensationsprodukt, in trockenem Äther gelöst, werden mit einer Partie Diazomethan (entsprechend 8  $cm^3$  Nitrosomethylurethan) versetzt; die Reaktion ist ungemein lebhaft und nimmt bis zum Schluß an Heftigkeit nur wenig ab. Die Gelbfärbung bleibt noch nach 6 Stunden bestehen und ein Überschuß an Diazomethan ist noch vorhanden, da der abdestillierte Äther noch Gelbfärbung zeigt. Aus dem ätherischen Rückstände scheiden sich sehr schöne, farblose Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert und bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden. Die Menge betrug 3·2 g. Der Schmelzpunkt lag konstant bei 163 bis 164°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2106 g Substanz gaben 0·5264 g Kohlensäure und 0·1937 g Wasser.
- II. 0·2036 g Substanz gaben 0·5099 g Kohlensäure und 0·1282 g Wasser.
- III. 0·2015 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1302 g Jodsilber.
- IV. 0·1987 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1180 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$
C .....	68·16	68·30	—	—	68·04
H .....	7·37	6·99	—	—	7·21
$OCH_3$ .....	—	—	8·57	7·94	7·98

Es möge hier noch erwähnt werden, daß dieser Äther auch mit Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat oder Natriummethylat zu reagieren scheint und daß ein konstant bei 182° schmelzender stickstoffhaltiger Körper erhalten werden konnte. Aus Mangel an Material ist diese Reaktion vorläufig nicht weiter studiert worden, zumal eine genaue, ausführliche Durchforschung aller sekundären Phloroglucinderivate in Bezug auf Oximbildung noch immer aussteht.

Bei der leichten Alkylierbarkeit mit Diazomethan mußte, wenn dieselbe von einem Phenolhydroxyl herrühren würde, derselben eine ebenso leichte Acetylierbarkeit entsprechen. Dies ist nun, wie ein in dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, nicht der Fall.

1 g Kondensationsprodukt wird mit 1 g Natriumacetat in 10  $cm^3$  Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde am Steigrohr auf dem Drahtnetze gekocht. Beim Ausgießen des Reaktionsgemisches in Wasser fällt sogleich ein schön kristallisierter Körper aus, der, aus Benzol umkristallisiert und getrocknet, den Schmelzpunkt 206 bis 208° zeigt. Zur genauen Identifikation mit dem Kondensationsprodukte wurde der Körper mittels Diazomethan in den Äther übergeführt.

Der Schmelzpunkt dieses Äthers ist 163 bis 166°. Der Mischschmelzpunkt mit früher dargestelltem Äther des Kondensationsproduktes liegt bei 163 bis 166°.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab folgende Zahlen.

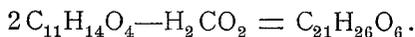
0·1752 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1113 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{21}H_{25}O_5(OCH_3)$
$OCH_3$ .....	8·42	7·98

Man könnte nun an eine stark acide Hydroxylgruppe denken, welche allerdings mit Diazomethan sich alkylieren, aber mit Essigsäureanhydrid sich nicht acetylieren müßte. Als Konsequenz dieser Auffassung würde sich die Forderung einer leichteren Verseifbarkeit des Methyläthers ergeben. Die leichte Verseifbarkeit konnte nun tatsächlich, wie weiter unten berichtet werden soll, konstatiert werden.

Entsprechend der oben aufgestellten Formel  $C_{21}H_{26}O_6$  müßte aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd der Komplex  $H_2CO_2$  abgespalten werden entsprechend der Gleichung:



Es wurde zunächst daran gedacht, daß möglicherweise bloß Abspaltung von Kohlensäure eingetreten sei. Ein Versuch, den ich diesbezüglich angestellt habe, ergab ein unbefriedigendes Resultat insofern, als die Gewichtszunahme des Kaliapparates zu gering war. Weitere Anhaltspunkte ergaben sich jedoch aus der Beobachtung, daß die Laugen, welche aus der Kondensation des Tetramethylphloroglucinaldehyds durch Kochen mit Wasser erhalten wurden, bei weiterer Konzentration sauer reagierende Dämpfe liefern, welche einen stechenden Geruch aufweisen.

In dieser Säure konnte man schon der oben gegebenen Gleichung nach Ameisensäure vermuten. Qualitative Versuche, namentlich die stark reduzierende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung, standen damit in Einklang. Es war daher mein Streben dahin gerichtet, dieses wichtige Resultat durch Darstellung und Analyse des Baryumsalzes der Ameisensäure festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde eine größere Menge Tetramethylphloroglucinaldehyds durch Kochen mit Wasser ins Kondensationsprodukt verwandelt, die Lauge mit Baryumcarbonat geschüttelt und die filtrierte Lösung eingedampft. Da neben der Ameisensäure noch kleine Mengen Kondensationsprodukt, beziehungsweise Tetramethylphloroglucinaldehyd in Form ihrer Baryumverbindungen in Lösung geblieben waren, mußte man das ameisensaure Baryum durch wiederholtes Umkristallisieren

aus Wasser reinigen. Doch war es dadurch sehr zweifelhaft geworden, ob ein analysenreines Produkt zu erhalten wäre. Es mußte daher ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Nach dem Kochen des Tetramethylphloroglucinaldehyds mit Wasser am Rückflußkühler und nach dem Abdestillieren der Lauge im Vakuum wurde das Destillat, welches vollkommen farblos war, mit überschüssigem Baryumcarbonat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und abfiltriert. Die wässerige Lösung, über konzentrierter Schwefelsäure ins Vakuum gestellt, lieferte Kristalle, welche bei zirka 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert wurden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2594 g Substanz gaben 0.2659 g Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für (HCOO) <sub>2</sub> Ba
Ba .....	60.26	60.35

Dadurch ist der Nachweis erbracht, daß das Kondensationsprodukt aus 2 Molekülen Tetramethylphloroglucinaldehyd unter Abspaltung von einem Molekül Ameisensäure entstanden ist.

Um Anhaltspunkte über die Konfiguration des Kondensationsproduktes zu gewinnen, habe ich die

### Spaltung,

welche dasselbe durch Kali erleidet, genauer studiert. Bevor wir aber darauf eingehen, müssen wir einer sehr interessanten Reaktion des Kondensationsproduktes gedenken. Dasselbe löst sich nämlich in Alkali mit intensiv gelber Farbe auf. Die gelbe Färbung ist auch an der Haut sehr deutlich zu bemerken, wenn nur die geringste Spur der Lösung mit derselben in Berührung kommt. Außerdem tritt die gelbe Färbung, wenn auch nicht so intensiv, ohne jeden Zusatz auch in der alkoholischen Lösung auf; es ist infolgedessen nicht sehr leicht, ein absolut weißes Produkt aus Alkohol zu erhalten. Ja selbst beim Umkristallisieren

aus Benzol genügt eine geringe Spur Feuchtigkeit, um eine schwache Gelbfärbung der Lösung zu verursachen. Diese Färbung ist außerordentlich empfindlich und es hat sich schon durch diese Reaktion das Vorhandensein des in Frage stehenden Körpers fast immer mit großer Sicherheit voraussagen lassen. Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung des Kondensationsproduktes verschwindet die Gelbfärbung von selbst. Schneller geht dies vor sich, wenn man die gelbe Lösung eindampft. Dabei erhielt ich eine kristallinische Verbindung, welche rein dargestellt werden konnte und sich bei der Untersuchung als das schon beschriebene Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds erwies.

Ein titrimetrischer Versuch in der Wärme ergab, daß bei dieser Zersetzung 2 Moleküle Ätzkali verbraucht wurden.

0·1950 g wurden mit einem Überschusse von  $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge versetzt und dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Zurücktitrieren unter Zusatz von Phenolphthalein ergab sich ein Verbrauch von  $10\cdot3\text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  normaler Kalilauge.

[Gefunden 0·0567 g KOH statt der auf 2 Moleküle berechneten 0·0568 g].

Ob das schon oben erwähnte Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds das bei dieser Zersetzung einzig auftretende Produkt ist oder nicht, sollte ein weiterer Versuch zeigen.

3 g Kondensationsprodukt wurden mit einer Lösung von 6 g Ätzkali in  $150\text{ cm}^3$  Wasser am Wasserbad eingedampft, bis Ausscheidung von Kristallen begann, wobei eine große Menge von glänzenden Kristallblättern sich aus der konzentrierten Lauge ausschied. Die Kristalle erwiesen sich bei der Untersuchung als das Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds. Nach dem Ansäuern ihrer Lösung konnte Tetramethylphloroglucinaldehyd erhalten werden. Die vom Kaliumsalz des Tetramethylphloroglucinaldehyds abgesaugte Lauge ließ ich nach weiterem Einengen einige Zeit stehen.

In diesem Stadium nun zeigte sich, daß aus der konzentrierten wässrigen ätzkali- und kaliumcarbonathaltigen

Lösung sich neben einigen Kriställchen von Tetramethylphloroglucinaldehydkalium ein gelbgefärbtes Öl abschied. Beim Absaugen blieben die Kriställchen auf dem Leinwandfilter zurück, wodurch sich das Gewicht des Kaliumsalzes des Tetramethylphloroglucinaldehyds auf 1·8 g erhöhte, eine Menge, welche bei Wiederholung des gleichen Versuches stets wieder erhalten wurde. Das oberwähnte, gelbe Öl besteht im wesentlichen aus dem Kaliumsalz des zweiten Spaltproduktes, welches daraus durch Ansäuern mit Salzsäure als fester Körper ausgeschieden werden kann. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 192°. Die Ausbeute betrug 1·2 g. Aus siedender Benzollösung kristallisierte sie in glänzenden Nadeln. In Methylalkohol sehr leicht löslich, kristallisierte sie daraus in flachen, durchsichtigen Plättchen. Durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung tritt auch beim Erwärmen keine Reduktion ein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1776 g Substanz gaben 0·4293 g Kohlensäure und 0·1149 g Wasser.  
 II. 0·2009 g Substanz gaben 0·4552 g Kohlensäure und 0·1385 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C .....	65·93	66·30
H .....	7·47	7·66

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Tetramethylphloroglucins.

In 100 Teilen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
C .....	66·11	65·93
H .....	7·56	7·69

Da jedoch der gefundene Schmelzpunkt etwas höher liegt als er bisher angegeben ist (Reisch<sup>1</sup> 187 bis 188°), wurde zur

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 493 und 499 (1898).

sicheren Identifizierung der Methyläther und das für das Tetramethylphloroglucin so charakteristische Dibromprodukt dieses Äthers dargestellt.

Ersterer wurde durch Methylierung mit Diazomethan erhalten. Die Reaktion ging glatt und quantitativ von statten. Das Produkt zeigte seinen Schmelzpunkt bei 63 bis 64° (Reisch<sup>1</sup> 63°). Die Methoxylbestimmung lieferte folgenden Wert:

0·1713 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2146 g Jodsilber.

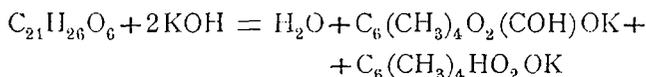
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2 \cdot OCH_3$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	16·54	17·03

Um das Dibromprodukt des Äthers darzustellen, wurde 1 g Äther in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 7·5 g Brom, mit Eisessig verdünnt, zugefügt. Es trat Entfärbung ein. Im Vakuum über Kalk kristallisierten aus dem Reaktionsgemische farblose Nadeln. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 95° (Herzig und Theuer<sup>2</sup> 95°).

Damit ist das zweite Spaltprodukt des Kondensationsproduktes mit Sicherheit als Tetramethylphloroglucin erwiesen.

Durch Einwirkung von Ätzkali wird somit das Kondensationsprodukt im Sinne der Gleichung:



zersetzt.

### Synthese aus den Spaltprodukten.

Mit derselben Leichtigkeit wie aus Tetramethylphloroglucinaldehyd bildet sich das Kondensationsprodukt aus seinen zwei Spaltprodukten. Nachfolgend der Versuch.

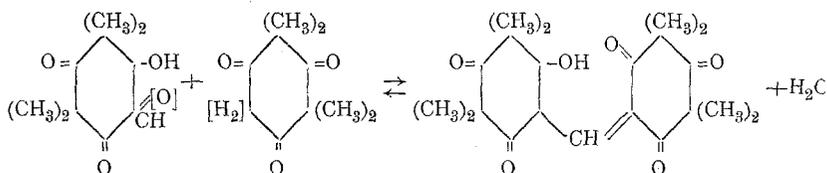
1 g Tetramethylphloroglucinaldehyd und 0·87 g Tetramethylphloroglucin, entsprechend den molekularen Mengen, wurden gemischt und fein pulverisiert. Das Gemisch wurde in

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 498 (1898).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 358 (1898).

Wasser suspendiert und unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure am Rückflußkühler einige Minuten gekocht. Zunächst bemerkte man neben unverändertem Tetramethylphloroglucin zu Öltröpfchen geschmolzenen Aldehyd. Die Menge desselben nahm bei weiterem Kochen zusehends ab, bis schließlich die Öltröpfchen völlig verschwunden waren und homogene Kristalle sich ausgebildet hatten. Sie wurden abgesaugt, aus Methylalkohol umkristallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 214 bis 216°.

Die Bildung und Spaltung der Verbindung ist außerordentlich einfach und glatt nach folgendem Schema zu erklären.



### Zersetzung des Äthers.

Eine der vorhin angeführten Spaltung des Kondensationsproduktes analoge des Äthers hätte einen Hinweis auf die Stellung des Hydroxyls liefern müssen. Leider sind die diesbezüglichen Versuche gescheitert, da der Äther in wässrigem Kali unlöslich, bei Zugabe von Methylalkohol zuerst verseift und dann gespalten wird, so daß dieselben Spaltprodukte erhalten werden wie beim Kondensationsprodukte selbst. Auch in quantitativer Hinsicht verlief die Spaltung ganz analog.

Der Versuch zur

### Verseifung des Äthers

in saurer Lösung ergab entsprechend der Haltbarkeit des Produktes ein rein positives Resultat. Der Äther wurde mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch einige Minuten auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, worauf sich Kristalle ausschieden. Diese zeigten, aus Methylalkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 208°. Das Verhalten beim Schmelzen sowie die anderen Reaktionen waren dieselben, wie sie das Kondensationsprodukt zeigt.

### Reduktionsprodukt.

Eine wesentliche Stütze für die oben aufgestellte Strukturformel konnte sowohl durch das analytische sowie synthetische Studium des Reduktionsproduktes beigebracht werden. Das Kondensationsprodukt wurde in folgender Weise ins Reduktionsprodukt umgewandelt.

1 g Kondensationsprodukt wird in 15  $cm^3$  starker Kalilauge gelöst, Zinkstaub zugegeben und mit Wasser verdünnt. Es trat schwache Erwärmung ein und die anfangs entstandene Gelbfärbung verschwand bald. Nach vollständiger Entfärbung wurde der Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei sich Kristalle in Form feiner Nadelchen abschieden. Diese zeigten, aus Benzol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 170 bis 171°. In Methylalkohol ist der Körper schwer löslich. Aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 173°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2028 g Substanz gaben 0·4970 g Kohlensäure und 0·1380 g Wasser.  
 II. 0·2044 g Substanz gaben 0·5012 g Kohlensäure und 0·1393 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{28}O_6$
C .....	66·85	66·87	67·02
H .....	7·56	7·57	7·45

### Synthese des Reduktionsproduktes.

Versuch I. 0·5 g Tetramethylphloroglucin wurde mit 0·25  $cm^3$  Formalin versetzt, zirka 2  $cm^3$  konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und auf zirka 40° erwärmt. Die Lösung, in Wasser gegossen, schied ein öliges Produkt ab, welches bald erstarrte. Dieses, aus heißem Methylalkohol umkristallisiert, lieferte beim Erkalten feine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 173° beobachtet wurde.

Versuch II. 0·5 g Tetramethylphloroglucin wird in Methylalkohol gelöst, 0·5  $cm^3$  Formaldehyd und 1  $cm^3$  starke Kalilauge zugefügt und das Ganze mäßig erwärmt. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich beim Erwärmen vollkommen. Nach Ansäuern mit Salzsäure schied sich sofort ein weißer Körper aus, der nach dem Abfiltrieren harzig war. In Methylalkohol gelöst und mit wenig Wasser versetzt, schied er sich in feinen Nadelchen aus. In Benzol leicht löslich, wurde er durch Zugabe von Methylalkohol ausgefällt und zeigte einen Schmelzpunkt von 173°.

Versuch III. Tetramethylphloroglucin wurde in Wasser suspendiert, Formaldehyd zugesetzt und hierauf am Rückflußkühler kurze Zeit gekocht. Die Umwandlung ins Reduktionsprodukt ging glatt und quantitativ vor sich.

In allen diesen Fällen konnte die Identität dieser Körper auch durch einen Mischschmelzpunkt mit dem durch Ätzkali und Zinkstaub erhaltenen Reduktionsprodukte festgestellt werden.

### Äther des Reduktionsproduktes.

Nach dem Ergebnisse der Analysen sind somit in das Kondensationsprodukt zwei Wasserstoffe eingetreten, andererseits konnte durch die Ätherifizierung des Reduktionsproduktes die Bildung einer früher nicht vorhandenen Hydroxylgruppe nachgewiesen werden.

0·8825 g Reduktionsprodukt wurden in ätherischer Lösung in einer gewogenen Glasschale mit Diazomethan methyliert, nach Beendigung der Reaktion der überschüssige Schwefeläther abgedampft und der auskristallisierte Körper im Vakuum getrocknet. Die Gewichtszunahme der Glasschale betrug 0·076 g. Der Bildung eines Diäthers müßte eine Gewichtszunahme von 0·0656 g entsprechen. Die Substanz stellt, durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, derbe Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 81° zeigen.

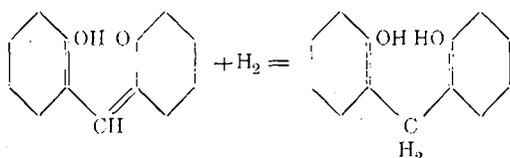
Durch eine Methoxylbestimmung konnte die Anwesenheit zweier Methoxylgruppen nachgewiesen werden.

0·2040 g im Vakuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2385 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_4 (OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub> . . . . .	15·43	15·34

Demnach hat eines der bei Reduktion eintretenden Wasserstoffatome eine Carbonylgruppe in  $-\text{C}(\text{OH})-$  umgewandelt und es ergibt sich für das Reduktionsprodukt, von der früher angeführten Formel ausgehend, folgendes Schema:



Die bei der Methoxylbestimmung aus obigem Äther erhaltene Verbindung erwies sich nicht als zurückgebildetes Reduktionsprodukt, sondern es war ein Anhydrid entstanden, in dem unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Ringschluß Wasserabspaltung erfolgte. Derselbe Körper konnte auch aus dem Reduktionsprodukte direkt mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurde 1 g Reduktionsprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch einige Minuten auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Ein zu starkes Erhitzen muß wegen Gefahr einer Zersetzung der Substanz vermieden werden. Beim Eingießen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich sofort nadelförmige Kriställchen ab, welche, aus Alkohol umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 190° zeigten.

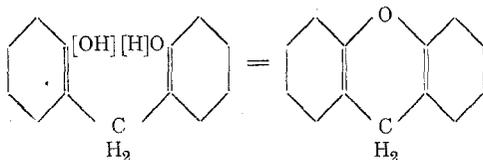
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten:

0·2145 g Substanz gaben 0·5522 g Kohlensäure und 0·1457 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_5$
C . . . . .	70·21	70·39
H . . . . .	7·54	7·29

Der Körper ist im Sinne folgender Gleichung entstanden zu denken:



Derselbe Körper entsteht auch nach dem bei der Acetylierung üblichen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurde  $\frac{1}{2}$  g Reduktionsprodukt mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{4}$  g Natriumacetat versetzt, durch zirka 4 Stunden zum Kochen erhitzt und die Lösung in Wasser gegossen. Es schieden sich Öltröpfchen ab, die jedoch bald kristallinisch erstarrten. Dieselben, aus Alkohol umkristallisiert, zeigten einen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von  $190^\circ$ .

Mit Rücksicht auf das Ergebnis dieses Versuches unterblieb die ursprünglich geplante reduzierende Acetylierung des Kondensationsproduktes, da auch hier jetzt nur das Anhydrid zu erwarten war. Hingegen hätte die reduzierende Acetylierung des Äthers des Kondensationsproduktes noch immer einiges Interesse beansprucht. Dieser Versuch soll gelegentlich nachgetragen werden.

Es wäre nur noch zu bemerken, daß man mit Rücksicht auf die leichte Bildung dieses Anhydrids die Bedingungen, unter welchen man das Reduktionsprodukt synthetisch aus Tetramethylphloroglucin, Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure erhält, bezüglich der Temperatur genau einhalten muß. Das Erhitzen über  $40^\circ$  ist zu vermeiden, da man sonst statt des primär auftretenden Reduktionsproduktes das durch Wasserabspaltung sekundär gebildete Anhydrid erhält.

Zum Schlusse muß ich noch einer Substanz gedenken, welche bei längerer Dauer der Alkylierung mit Kali und Jodmethyl neben dem eigentlichen Kondensationsprodukt und dem Tetramethylphloroglucinaldehyd bisweilen erhalten wurde und bei der Behandlung des Sirups mit Methylalkohol sich als schwer löslich ausgeschieden hat. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methylalkohol schied sich dieser Körper in

schönen, seidenglänzenden Kristallnadeln aus, welche einen Schmelzpunkt von  $173^{\circ}$  zeigten. Das Produkt erwies sich als ein Methyläther und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

- I.  $0\cdot2000\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot5031\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1203\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0\cdot2027\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot5098\text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot1232\text{ g}$  Wasser.  
 III.  $0\cdot1103\text{ g}$  Substanz gaben nach Zeisel  $0\cdot0777\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C .....	68·60	68·60	—
H .....	6·67	6·75	—
OCH <sub>3</sub> .....	—	—	9·29

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel  $C_{22}H_{26}O_6$ .

Nachdem die Substanz nur in einer Menge von  $1\cdot5\%$  vom Ausgangsmaterial isoliert werden konnte und außerdem diese Methode der Darstellung des Kondensationsproduktes in der Folge nicht angewendet wurde, mußte von einer weiteren Untersuchung dieser Verbindung abgesehen werden.