

Notiz über Hexa- und Pentamethylphloroglucin

von

J. Herzig, k. M. k. Akad., und **Br. Erthal**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1911.)

Nachdem jetzt durch die Methylierung in wässriger alkalischer Lösung sehr leicht und bequem reines Hexamethylphloroglucin erhalten werden konnte, gedachten wir einige bisher aus Mangel an Material nicht genügend studierte Reaktionen zu untersuchen.

Die tautomeren Phloroglucinderivate haben die typischen Ketonreaktionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht geliefert. Wir haben nunmehr negative Resultate bei Hexamethylphloroglucin auch mit Paranitrophenylhydrazin und Semicarbazid zu verzeichnen. Ebenso wenig konnten wir eine Einwirkung von Amylnitrit konstatieren. Reduktionen, unter anderen auch nach Willstätter mit Platin, mißlingen, indem das Hexamethylphloroglucin ganz unverändert blieb. Schließlich konnten wir aber doch das Hexamethylphloroglucin mit Magnesiumjodmethyl nach Grignard in Reaktion bringen.

Zu 3 g Magnesiumspänen fügten wir etwa 40 cm^3 über Natrium getrockneten Äther und 12·5 g Jodmethyl. Die Mengen sind so bemessen, daß etwa 1 g Magnesium ungelöst bleibt. Durch Erwärmen oder Hinzufügen eines Körnchens Jod wird die Reaktion eingeleitet; das Magnesium löste sich unter bedeutender Wärmeentwicklung und, nachdem sich die Reaktion beruhigt hatte, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurden dann 3 g

Hexamethylphloroglucin, in 50 cm^3 trockenem Äther gelöst, hinzugegtröpfelt. Es stellte sich anfangs lebhaft Reaktion ein; das Reaktionsgemisch wurde dann durch eine Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzten wir verdünnte Salzsäure hinzu und extrahierten die organische Substanz mit Äther, welcher beim Abdestillieren 2.8 g fester Substanz hinterließ. Auch beim Arbeiten mit größeren Mengen wurden ähnliche Ausbeuten erzielt, so z. B. zweimal aus je 10 g Hexamethylphloroglucin je 8 g Reaktionsprodukt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton konnten wir unter geringen Verlusten die Substanz auf den konstanten Schmelzpunkt 258 bis 260° bringen.

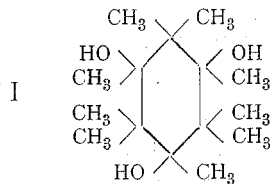
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat.

I. 0.3060 g Substanz gaben 0.3205 g Wasser und 0.7800 g Kohlensäure.

II. 0.1080 g > > 0.1130 g > > 0.2758 g >

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Gef. C I 69.51 , II 69.54 ; H I 11.71 , II 11.70 . Ber. C 69.76 ; H 11.62 .

Die Methoxylbestimmung verlief rein negativ. Nach diesen Ergebnissen dürfte sich tatsächlich der erwartete dreiwertige Alkohol I gebildet haben:



Weitere Versuche zur Aufklärung dieser Substanz ergaben kein positives Resultat. Der Körper ist in Alkohol unlöslich, im Kohlensäurestromen unzersetzt sublimierbar und erweist sich als gegen viele Reagenzien vollkommen resistent. Hierher gehören Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetat, Diazomethan, Phenylisocyanat, Kali und Dimethylsulfat und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Ätznatron oder Pyridin. In allen anderen Fällen, wo scheinbar eine Einwirkung stattfand, trat vollkommene Verschmierung ein, so daß kein faßbares Reaktionsprodukt erhalten werden konnte. In diese Kategorie fallen: die

Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure, von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, von Acetylchlorid und von Thionylchlorid.

Mit Rücksicht auf diese Umstände möchten wir nicht ermangeln, die Tatsache zu erwähnen, daß wir die Darstellung dieser Verbindung mit demselben Erfolge noch zweimal wiederholt haben. Aus je 7 g wurden 7 g, respektive 5·5 g vom Schmelzpunkte 258 bis 260° erhalten und die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2045 g Substanz gaben 0·2092 Wasser und 0·5223 g Kohlensäure.

II. 0·2350 g » » 0·2450 » » 0·5995 g » »

$C_{15}H_{30}O_3$: Gef. C I 69·59, II 69·56; H I 11·49, II 11·66. Ber. C 69·76; H 11·62.

Einwirkung des Grignard-Reagens auf Pentamethylphloroglucinmethylläther.

Viel merkwürdiger ging die Einwirkung auf den Pentamethylphloroglucinmonomethylläther vor sich. Die Darstellung war genau so, wie beim Hexamethylphloroglucin oben beschrieben. Es resultierte eine Substanz, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 67 bis 68° besaß. Mit dem Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkte 52 bis 55° gemischt, schmolz sie bei 30 bis 35°. Sie erwies sich als frei von Methoxylgruppen und die Analyse ergab folgende Daten.

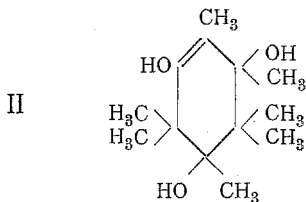
0·2235 g Substanz (im Vakuum getrocknet) 0·6085 g Kohlensäure und 0·2150 g Wasser.

$C_{13}H_{22}O_2$: Gef. C 74·23; H 10·76. Ber. C 74·28; H 10·47.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieben die Zahlen konstant. Auch wurde die Darstellung mit dem gleichen Erfolge wiederholt und die Substanz neuerdings analysiert. Wir erhielten so bei weiteren drei Analysen folgende Werte: C 74·34, 74·22, 74·28; H 10·70, 10·71, 10·73.

Die Ausbeute war schwankend, aber bei beiden Darstellungen nicht so gut wie beim Hexamethylphloroglucin. Obwohl das Reaktionsprodukt methoxylfrei ist, konnten wir es bis jetzt aus dem Pentamethylphloroglucin selbst nicht erhalten.

Eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_{22}O_2$ könnte aus dem normalerweise zu erwartenden Alkohol II durchenspaltung eines Mol Wasser entstehen und es ergeben sich eine Reihe von Möglichkeiten. Die Frage ist aber vorläufig nicht



spruchreif, weil das Studium dieser Verbindung aus verschiedenen Gründen nicht genügend gründlich und ausführlich gestaltet werden konnte. Nach Beschaffung des nötigen Ausgangsmaterials behalten wir uns die weitere Untersuchung dieser Substanz sowie die der oben beschriebenen Verbindung vor.
