

# Über die Zusammensetzung und Konstitution des Cedrons

von

**J. Herzig**, k. M. k. Akad., und **F. Wenzel**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Oktober 1913.)

Das von Weidel und Wenzel<sup>1</sup> beschriebene Einwirkungsprodukt von Eisenchlorid auf Trimethylphloroglucin ist von Cecelsky<sup>2</sup> genauer studiert worden, welcher dieser Substanz die Formel  $C_{16}H_{18}O_6$  zuerkannte und sie Cedron benannte. In bezug auf die Konstitution hat die Arbeit von Cecelsky gar keine Aufklärung gebracht. Die zahlreichen Widersprüche in den Beobachtungen Cecelsky's ließen aber eine Wiederholung der ganzen Untersuchung als dringend notwendig erscheinen. Tatsächlich kamen wir auch trotz genauer Beobachtung der Vorschriften von Cecelsky bei fast allen Versuchen zu anderen Resultaten, welche es ermöglichten, eine neue Formel des Cedrons mit ziemlicher Sicherheit aufzustellen.

Das Cedron besitzt die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O_6$  und ist aus 2 Molekeln Trimethylphloroglucin durch Eliminierung von 4 Wasserstoffatomen entstanden. Dementsprechend ist das Cedron wieder durch Reduktion sehr leicht und mit quantitativer Ausbeute in 2 Moleküle Trimethylphloroglucin spaltbar.

Für die Konstitution des Cedrons ergeben sich nach der Art seines Entstehens mehrere Möglichkeiten, je nachdem man

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 19, 249 (1898).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 779 (1899).

nur Sauerstoff- oder Kohlenstoffbindung, beziehungsweise gemischte Typen annimmt und weiterhin, je nachdem das Trimethylphloroglucin in tertiärer Form als 1.3.5-Trimethyl-Phlorotriol (Nomenklatur von Herzig und Wenzel)<sup>1</sup> oder (teilweise oder ganz) in sekundärer Form (1.3.5-Trimethyl-Phlorotriol, 1.3.5-Trimethyl-Phlorodiol-6-on usw.) sich an der Reaktion beteiligt.

Es sei gleich bemerkt, daß eine absolut sichere Aufklärung der Konstitution der Verbindung bisher nicht gelingen wollte. Immerhin ließen sich einzelne Anhaltspunkte gewinnen, so daß wir manche Möglichkeiten mit einiger Wahrscheinlichkeit ausschließen, andere wieder als ziemlich gleich wahrscheinlich annehmen können.

Die leichte Spaltbarkeit durch Reduktion scheint uns entschieden gegen eine Diphenylbindung zu sprechen. Für die weitere Beurteilung kommen folgende Tatsachen in Betracht, welche wir hervorheben müssen.

Das Cedron liefert zwei isomere Dimethyläther, die ineinander nicht überführbar sind. Sie enthalten die Methoxylgruppen symmetrisch auf die beiden Kerne verteilt, da sie bei der Reduktion glatt und quantitativ 2 Moleküle Monomethylotrimethylphloroglucin  $C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$  liefern. Die beiden isomeren Dimethyläther sind nicht weiter acetylierbar.

Auch beim Acetylieren wurden zwei isomere Diacetyl-derivate erhalten.

Die Methode von Zerewitinoff liefert auch nur den Nachweis von zwei Hydroxylgruppen im Cedron.

Es waren also bis jetzt gar keine tautomeren Reaktionen der anderen vier Sauerstoffatome des Cedrons nachweisbar.

Der leichten Spaltbarkeit durch Reduktion steht die relativ starke Stabilität gegen die Einwirkung von Alkalien gegenüber.

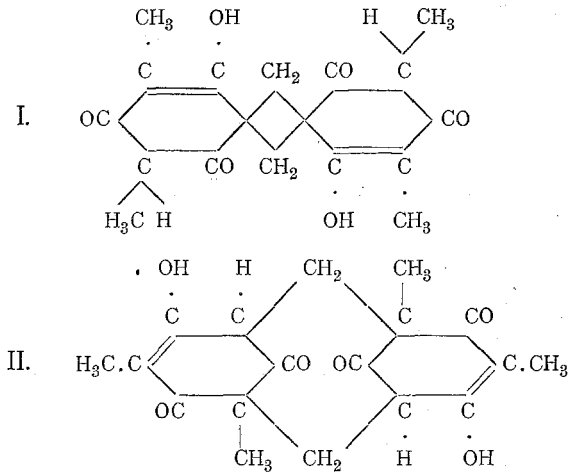
Es soll schließlich noch betont werden, daß das Cedron in seinen Eigenschaften lebhaft an die von Boehm<sup>2</sup> mittels Formaldehyd dargestellten Kondensationsprodukte der Phloro-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 215 (1901).

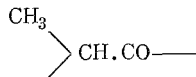
<sup>2</sup> A. 302, 171 (1898).

glucine und an das Methylenebisdihydroresorcin von Vorländer<sup>1</sup> erinnert. Wir sind infolgedessen geneigt, mit aller Reserve auch im Cedron die Bindung durch Methylengruppen anzunehmen. Es kommen dabei nur zwei Möglichkeiten in Frage.

In beiden Fällen würden 2 Moleküle 1.3.5-Trimethyl-Phlorodion-6-ol reagieren, und zwar derart, daß als verbindendes zyklisches Gebilde entweder ein Ring mit 4 (I) oder mit 8 (II) Kohlenstoffatomen entstünde.

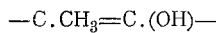


Bei I ergeben sich Reste von der Form

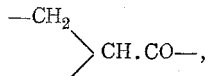


und es ist nicht einzusehen, warum keine Anzeichen einer tautomeren Reaktion dieser Gruppen zu konstatieren wären. Dieses Schema läßt aber außerdem je nach der Lage der Doppelbindung verschiedene stellungsisomere Verbindungen zu, ein Umstand, der mit dem glatten Verlauf der Bildung des Cedrons nicht sehr gut übereinzustimmen scheint.

Die Konfiguration II enthält neben der Gruppe



nur den Rest



<sup>1</sup> A. 294, 253 (1896).

wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppe Bestandteil eines anderen Ringsystems ist und man könnte vielleicht annehmen, daß diese Gruppe nicht mehr tautomer reagieren kann. Wenn man bei dieser Formulierung die Wanderung der Doppelbindung als unwahrscheinlich betrachten will, so bleibt zur Erklärung der Isomerie der Diäther noch immer die Möglichkeit einer Cis-Trans-Isomerie übrig.

Weitere Versuche, namentlich in bezug auf die Einwirkung von Alkalien, werden es hoffentlich ermöglichen, die Konstitution des Cedrons sicher und einwandfrei aufzuklären.

### Experimenteller Teil von A. Gyri.

Bevor ich auf das Cedron selbst näher eingehe, möchte ich einige Änderungen bei der Darstellung des Trimethylphloroglucins anführen, die sich im Laufe der Arbeit als zweckmäßig erwiesen.

Wir nitrierten je 25 g Mesitylen, indem wir sie in ein Gemisch von 175 g konzentrierter Salpetersäure und 350 g rauchender Schwefelsäure unter sehr kräftigem Rühren eintröpfelten. Bei der Reduktion des Nitroproduktes wurden die von Weidel und Wenzel angegebenen Mengenverhältnisse genau eingehalten. Nach der Zersetzung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff wurde nicht, wie vorgeschrieben, in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen filtriert, sondern es konnte durch einfaches Absaugen eine bessere Ausbeute erzielt werden. Allerdings wurde nie ein größeres Volum Flüssigkeit abgesaugt, als gerade zum Füllen des Vakuumdestillierapparats notwendig war. Nach dem Einengen des Filtrats im Vakuum habe ich das Chlorhydrat nicht mit gasförmiger Salzsäure gefällt, sondern die Lösung soweit konzentriert, bis sie zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen über Glaswolle wurde das Filtrat neuerdings im Vakuum eingeengt und diese Prozedur so oft wiederholt, bis sich keine brauchbare feste Substanz mehr ausschied.

Die Hydrolyse betreffend, möchte ich noch zwei Punkte erwähnen, welche zur Erreichung einer günstigen Ausbeute notwendigerweise berücksichtigt werden müssen. Das Chlor-

hydrat muß über Kali bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden und das zur Hydrolyse verwendete Wasser muß vor dem Eintragen der Substanz mindestens durch 5 Stunden unter Einleiten von Kohlensäure gekocht haben. Nachdem die Hydrolyse beendet war und der größte Teil des Trimethylphloroglucins beim Konzentrieren der Flüssigkeit sich ausgeschieden hatte, konnten aus den Laugen durch Extrahieren mit Äther im Schacherlapparat noch ziemlich bedeutende Mengen Substanz gewonnen werden.

Zur Darstellung des Cedrons selbst wäre noch zu bemerken, daß ich zur alkoholischen Lösung des Trimethylphloroglucins zwar so lange Eisenchlorid zusetzte, bis die von Cecelsky beschriebene Endreaktion wahrnehmbar war, daß aber dazu die von ihm angegebene Menge des Chlorids nicht ausreichte. Die von Cecelsky über die verbrauchte Menge Eisenchlorid gemachten Angaben stimmen übrigens untereinander nicht überein.

Das Cedron ist eine farblose, schön krystallisierende Verbindung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir zu einem konstanten Schmelzpunkte von 280 bis 282° gelangen. Mit zunehmender Reinheit nimmt die Löslichkeit in Alkohol bedeutend ab. Wir haben wiederholt versucht, durch öfteres Umkrystallisieren eventuell eine Trennung in zwei Körper herbeizuführen, mußten es aber jedesmal als erfolglos aufgeben.

Der Schmelzpunkt des Cedrons sinkt bei längerem Aufbewahren bis auf 260 bis 270°, ohne daß bisher die Ursache hätte gefunden werden können. Sicher ist, daß ein derartig niedrig schmelzendes Cedron bei der Darstellung der bisher studierten Derivate qualitativ so reagiert wie das Cedron mit dem Schmelzpunkte 280 bis 282° und daß auch die Ausbeuten an den entsprechenden Derivaten keine Einbuße erleiden.

Das wiederholt aus ganz frischen Ausgangsmaterialien dargestellte Cedron gab untereinander gut stimmende Analysenwerte. Vier von verschiedenen Darstellungen stammende Proben lieferten folgende Daten:

I. 0·1565 g Substanz gaben 0·3736 g CO<sub>2</sub> und 0·0892 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1863 g Substanz gaben 0·4440 g CO<sub>2</sub> und 0·1053 g H<sub>2</sub>O.

III. 0·1935 g Substanz gaben 0·4605 g CO<sub>2</sub> und 0·1065 g H<sub>2</sub>O.

IV. 0·2105 g Substanz gaben 0·5005 g CO<sub>2</sub> und 0·1200 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C .....	65·10	64·99	64·90	64·84
H .....	6·33	6·28	6·11	6·33

Bei der Darstellung II erhielt ich durch neuerliches zweimaliges Umkrystallisieren eine Substanz, welche bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0·1820 g Substanz gaben 0·4330 g CO<sub>2</sub> und 0·1035 g H<sub>2</sub>O.

Gefunden: C .... 64·88, H .... 6·31;

Die von Cecelsky gefundenen Werte waren im Mittel:

C .... 62·95, H .... 6·01.

Den Schmelzpunkt gibt Cecelsky bei 305° unter Zersetzung an, während unser Cedron in ganz reinem Zustand ohne jede Verfärbung, wie erwähnt, bei 280 bis 282° schmolz. Vielleicht hat Cecelsky ein unreineres Produkt unter den Händen gehabt. Auch ist es nicht zu ersehen, wie er den Schmelzpunkt bestimmte. Ich habe die Bestimmungen immer im Hydrosulfatbad vorgenommen.

Unwillkürlich drängt sich aber bei solchen Widersprüchen die Frage auf, ob nicht doch Cecelsky einen anderen Körper vorliegen hatte. Mit Rücksicht darauf habe ich bei jeder Darstellung des Cedrons nach einem zweiten Körper gesucht, aber niemals auch nur eine Andeutung von der Anwesenheit eines solchen gefunden.

Aus unseren Analysen berechnet sich die Formel C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> mit den theoretischen Werten von

C .... 65·09; H .... 6·02.

Auch alle Analysen der Derivate des Cedrons sprechen für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Das Eisenchlorid hat also sowohl oxydierend als kondensierend gewirkt, denn es sind 2 Moleküle Trimethylphloroglucin unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff zusammengesetreten.

Das Cedron ist in Ammoniak, Lauge und Alkalicarbonat löslich, in letzterem unter deutlicher Gasentwicklung. Aus diesen Lösungen scheidet sich durch Zusatz von Mineralsäuren unverändertes Cedron wieder aus. Durch Kohlensäure kann es aus der alkalischen Lösung nicht gefällt werden.

### Kaliumverbindung.

Wir legten großen Wert darauf, dieses Salz rein und mit konstanten Werten zu bekommen, da Cecelsky gerade von dieser Verbindung Analysen angibt, die mit seinen sonstigen Cedronderivaten nicht in Einklang gebracht werden konnten. Er behauptet nämlich, 3 Kaliumatome im Molekül des Salzes nachweisen zu können, erhält jedoch mit Jodmethyl und Natriumalkoholat nur einen Monomethyläther und ebenso beim Acetylieren nur ein Monoacetylderivat. Uns gelang es immer nur, ein Dikaliumsalz herzustellen, obwohl der Versuch der größeren Sicherheit halber oft wiederholt wurde.

10 g Cedron trugen wir in der Kälte in die wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd ein, wobei genau die für 3 Kaliumatome berechnete Menge Kali in Anwendung kam. Obwohl jede Erwärmung vermieden wurde, trat bald Gelbfärbung der Lösung und deutlicher Geruch nach Cedernholz auf. Nach mehrstündigem Evakuieren schieden sich große, farblose Krystalle aus, die durch Absaugen von der Lauge getrennt wurden (Ausbeute 10·2 g). Aus der Lauge krystallisierte jedoch kein Kaliumsalz mehr aus, sondern es blieb ein gelber Syrup zurück. Beim Umkrystallisieren des bereits ausgeschiedenen Kaliumsalzes war aber keine Bildung der eben erwähnten syrupösen Substanz zu bemerken. Die Laugen von den Krystallen lieferten vielmehr neuerdings eine schöne krystallinische Ausscheidung. Diese Beobachtung konnte ich bei jeder Darstellung machen. Nach dem Absaugen von der Lauge wurden die Krystalle anfangs nur durch Nachwaschen mit Wasser oder Alkohol gereinigt. Dabei mußten wir uns aber, wegen der großen Löslichkeit des Salzes, auf kleine Flüssigkeitsmengen beschränken, so daß bei der Analyse Werte erhalten wurden, welche zwischen den theoretisch für ein Di- und Trikaliumsalz geforderten lagen. Als

aber später die Reinigung der Verbindung durch Umkrystallisieren aus Wasser bewerkstelligt wurde, sank der Gehalt an Kalium sofort auf den für das Dikaliumsalz berechneten Wert und blieb dann bei weiterer Reinigung konstant. Vielleicht lassen sich die hohen Werte Cecelsky's dadurch erklären, daß er einerseits beim Auskrystallisieren zu weit einengte, andererseits aber auch die erhaltenen Krystalle zu wenig reinigte.

Die Kaliumbestimmungen von Krystallen, welche von vier gesonderten Darstellungen stammten, gaben folgende Daten:

- I. 0·3017 g Substanz gaben 0·1257 g  $K_2SO_4$ .  
 II. 0·4085 g Substanz gaben 0·1707 g  $K_2SO_4$ .  
 III. 0·3255 g Substanz gaben 0·1320 g  $K_2SO_4$ .  
 IV. 0·3145 g Substanz gaben 0·1305 g  $K_2SO_4$ .

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6K_2$
	I	II	III	IV	
K . . . . .	18·69	18·74	18·20	18·61	19·15

Substanz II wurde nach neuerlichem dreimaligen Umkrystallisieren abermals analysiert.

0·2313 g Substanz gaben 0·0978 g  $K_2SO_4$ . Gefunden: K . . . . 18·97.

Für alle diese Analysen brachten wir den Körper durch Trocknen im Vakuum zur Gewichtskonstanz. Dabei gibt er sein Krystallwasser ab und die Krystalle werden undurchsichtig.

Die Analysenwerte, die Cecelsky beim Kaliumsalz angibt, sind: C . . . 46·07, H . . . 3·71, K . . . 27·83.

Mit Rücksicht auf die oben angeführten Umstände war es dringend geboten, das Cedron aus dem Kaliumsalz zu regenerieren. Dies kann leicht durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Mineralsäuren geschehen. Die ausgeschiedene Substanz abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen, zeigte roh den Schmelzpunkt 272 bis 286°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt konstant bei 280 bis 282°. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Cedron gab auch keine Depression. Auf dem Weg über das Kaliumsalz kann man aus Cedron, dessen Schmelzpunkt durch längeres Liegen auf 260 bis 270° gesunken ist, wieder zu reinem Cedron vom Schmelzpunkt 280 bis 282° gelangen.



Das Kaliumsalz wurde benützt, um in methylalkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Jodmethyl, eventuell wie Cecelsky Ätherbildung herbeizuführen. Dieser Versuch fiel jedoch bei der Temperatur des Wasserbades negativ aus. Auch mit Dimethylsulfat trat keine Alkylsubstitution ein. Eine Methylierung mit einem Überschuß von Kali und Jodmethyl oder Dimethylsulfat erschien nach den Erfahrungen bei der Darstellung des Kaliumsalzes nicht angezeigt.

Glücklicherweise reagiert aber das Cedron ganz glatt bei der

### Einwirkung von Diazomethan.

Bei dieser Reaktion bilden sich zwei isomere Dimethyläther. Der Versuch wurde auf folgende Weise wiederholt mit demselben Resultate durchgeführt.

10 g Cedron vom Schmelzpunkte 280 bis 282° wurden mit Diazomethan aus 30 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan 4 Tage unter häufigem Umschwenken stehen gelassen. Nur ein ganz kleiner Teil ging dabei in Lösung. Infolge dessen war die Einwirkung auch ziemlich träge. Nach dem Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Diazomethans resultierte ein Produkt vom Schmelzpunkte 210 bis 222° (11·3 g Ausbeute). Eine Methoxylbestimmung gab einen Gehalt von 16·83% (OCH<sub>3</sub>). Durch Umkrystallisieren aus Essigäther konnten ziemlich leicht zwei Produkte erhalten werden, von denen das eine (2·5 g) bei einem Schmelzpunkte von 253 bis 256° konstant blieb, das andere (6·8 g) bei 211 bis 214°. Beide sind, wie die Analysen zeigen, Dimethyläther des Cedrons. Der Äther vom Schmelzpunkt 253 bis 256° gab folgende Werte:

0·2063 g Substanz gaben 0·5022 g CO<sub>2</sub> und 0·1258 g H<sub>2</sub>O.

0·1730 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2245 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C .....	66·38	66·63
H .....	6·73	6·71
OCH <sub>3</sub> .....	17·12	17·21

Der Äther vom Schmelzpunkte 211 bis 214° lieferte folgende Daten:

0·1983 g Substanz gaben 0·4844 g CO<sub>2</sub> und 0·1205 g H<sub>2</sub>O.

0·2048 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2630 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C .....	66·61	66·63
H .....	6·74	6·71
OCH <sub>3</sub> .....	16·95	17·21

Beide Äther erwiesen sich sowohl nach langem Aufbewahren als auch nach dem Behandeln mit Wasser, auch in der Wärme, als vollkommen beständig. Die Schmelzpunkte blieben selbst nach Monaten vollkommen konstant. Mischschmelzpunkte der beiden Äther sind bei 215 bis 232° beobachtet worden, und zwar auch dann, wenn der Versuch mit dem innigen Gemisch beider Verbindungen nach längerem Liegen (3 bis 8 Wochen) wiederholt wurde.

Von dem tiefer schmelzenden Dimethyläther machten wir auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Essigäther.

Lösungsmittel: 17·83 g.

I. 0·5381 g Substanz gaben eine Erhöhung um 0·218°.

II. 0·9832 g Substanz gaben eine Erhöhung um 0·403°.

K, nach Hans Meyer<sup>1</sup> 26·8.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>
	I	II	
Molekulargewicht. . .	371·00	366·70	360·19

Versuche, die beiden Methyläther des Cedrons noch weiter zu acetylieren, blieben erfolglos.

Cecelsky will einen Monomethyläther vom Schmelzpunkt 298° erhalten haben. Seine Analysenwerte sind im Mittel: C... 63·67, H... 6·04, OCH<sub>3</sub>... 11·14.

<sup>1</sup> Analyse und Konstitutionsermittlung (Berlin 1909), Springer.

## Acetylprodukte des Cedrons.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Cedron bekamen wir nicht wie Cecelsky ein Monosubstitutionsprodukt, sondern analog den Dimethyläthern zwei isomere Diacetylderivate.

Beim Acetylieren fällt im Falle des Cedrons die Dauer des Erhitzens sehr ins Gewicht. Die normale Zeitdauer des Erhitzens des Reaktionsgemisches (30 bis 60 Minuten) führte zu keinen einheitlichen Produkten, da offenbar neben der Acetylierung auch Kondensationen vor sich gehen. Je länger die Einwirkung andauert, desto höher liegen die Schmelz-, beziehungsweise Zersetzungspunkte der gebildeten Substanzen. Durch forcierte Behandlung konnte ich schließlich zu Produkten gelangen, die bis über  $360^\circ$  vollkommen fest und nahezu unzersetzt blieben. Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen wurde mit gutem Erfolge der entgegengesetzte Weg eingeschlagen, der darin bestand, die Einwirkung möglichst kurze Zeit andauern zu lassen.

In die siedende Lösung von 1 g Natriumacetat in  $10\text{ cm}^3$  Essigsäureanhydrid wurde feingepulvert 1 g Cedron gestreut; sobald klare Lösung eintrat, was nach wenigen Sekunden der Fall war, wurde das ganze Reaktionsgemisch rasch in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine krystallinische Verbindung ausschied. Ausbeute 1.3 g. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz lag bei  $175$  bis  $200^\circ$ . Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther konnten zwei gut krystallisierende, reine Produkte isoliert werden. Die Schmelzpunkte liegen bei  $268$  bis  $270^\circ$  und  $195$  bis  $197^\circ$ .

Die Analysen gaben folgende Werte:

- I.  $0.1920\text{ g}$  Substanz (F.  $195$ — $197^\circ$ ) gaben  $0.4465\text{ g CO}_2$  und  $0.1010\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 II.  $0.2155\text{ g}$  Substanz (F.  $268$ — $270^\circ$ ) gaben  $0.5005\text{ g CO}_2$  und  $0.1135\text{ g H}_2\text{O}$ .  
 III.  $0.2070\text{ g}$  Substanz (F.  $195$ — $197^\circ$ ) gaben bei der Acetylbestimmung nach Wenzel  $0.0596\text{ g}$  Essigsäure.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6(\text{CH}_3\text{CO})_2$
C .....	63.38	63.34	—	63.43
H .....	5.84	5.80	—	5.81
$\text{CH}_3\text{CO}$ .....	—	—	20.66	20.65

Cecelsky hat ein Monoacetylderivat vom Schmelzpunkt  $260^\circ$  beschrieben. Seine Analysenwerte sind im Mittel: C... 62·40, H... 6·08,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ... 12·65.

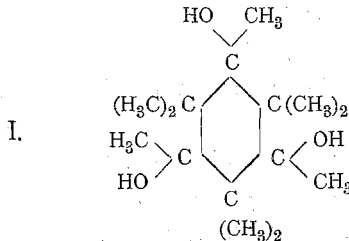
Die Kaliumverbindung, die Methyl- und Acetyläther zeigen einwandfrei zwei Hydroxylgruppen im Cedron an. Es war nun von Interesse, für den Nachweis der Hydroxylgruppen auch die Methode von Zerewitinoff in Anwendung zu bringen, die jetzt als die empfindlichste bezeichnet zu werden verdient, da sie auch in solchen Fällen die Hydroxylgruppen konstatieren ließ, in denen die anderen Methoden vollkommen versagten.<sup>1</sup>

0·1250 g Cedron (F. 280 bis  $282^\circ$ ) gaben nach Zerewitinoff  $18\cdot8 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$  bei  $744 \text{ mm}$  und  $22^\circ$ .

$$(\text{OH}) = \frac{0\cdot0764\cdot17\cdot03}{0\cdot125} = 10\cdot40. \text{ Ber. f. } \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_2 \dots 10\cdot24.$$

Hiermit erscheint die Zahl der Hydroxylgruppen sicher festgestellt und man kann wohl die Möglichkeit einer tautomeren Reaktion, welche die Bildung weiterer Hydroxylgruppen bedingen würde, mit einiger Wahrscheinlichkeit ausschließen.

<sup>1</sup> Obwohl nicht streng hierher gehörig, möchte ich folgenden Fall hier erwähnen. Das Reaktionsprodukt (I) des Hexamethylphloroglucins mit dem Grignardreagens ist nach Herzig und Erthal [Monatshefte für Chemie, 32, 505 (1911)] gegen Essigsäureanhydrid mit und ohne Natriumacetat, Diazomethan, Phenylisocyanat, Kali und Dimethylsulfat und gegen Benzoylchlorid bei Gegenwart von Ätznatron oder Pyridin vollkommen resistent.



Die drei nicht nachweisbaren Hydroxylgruppen reagieren aber ganz glatt nach Zerewitinoff, wie folgende Zahlen zeigen:

0·0932 g bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz gaben  $22\cdot29$  reduzierte  $\text{cm}^3 \text{ CH}_4$ .  
Gefunden:  $18\cdot27 \frac{0}{10} \text{ OH}$ ; berechnet für  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_9(\text{OH})_3$   $19\cdot80 \frac{0}{10} \text{ (OH)}$ .  
Hydroxylzahl daher 2·77.

Die Reaktion verläuft mit Hexamethylphloroglucin selbst, wie zu erwarten, vollkommen negativ.

Eine für die Aufklärung des Cedrons wichtige Tatsache hat ferner auch die reduzierende Acetylierung ergeben.

### Reduzierende Acetylierung.

Zuerst wurden die beiden isomeren Dimethylverbindungen dieser Reaktion unterworfen. Da in beiden Fällen der Vorgang derselbe war und auch das gleiche Resultat erzielt wurde, können die Versuche gemeinsam abgehandelt werden.

2 g Substanz wurden mit 14 g Zinkstaub und 2 g geschmolzenem Natriumacetat innig vermischt und mit 14  $cm^3$  Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit wurden weitere 20  $cm^3$  Anhydrid hinzugefügt und abermals 3 Stunden gekocht. Die vom Zink direkt in kaltes Wasser an der Pumpe abgesaugte Lösung schied nach einiger Zeit eine krystallinische Substanz aus. Der Schmelzpunkt dieses rohen Stoffes lag bei 66 bis 70°. Die Verbindung wurde mit Methylalkohol in Lösung gebracht und durch Zusatz von ganz wenig Wasser krystallisierte sie sehr schön und rein aus. Sie zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 66 bis 68°. Beide Dimethyläther lieferten dieselbe Substanz und es war aus den Analysen der Schluß berechtigt, daß ein Monomethyldiacetyltrimethylphloroglucin vorlag.

0·1985 g Substanz gaben 0·4575 g  $CO_2$  und 0·1190 g  $H_2O$ .

0·1270 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1098 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_2(CO \cdot CH_2)_2OCH_3$
C .....	62·87	63·15
H .....	6·66	6·76
$OCH_3$ .....	11·41	11·65

Zum Vergleich acetylierten wir einen Monoäther des Trimethylphloroglucins, welcher das Originalpräparat der Arbeit von Weidel und Wenzel darstellte. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt erwiesen die vollkommene Identität mit unserem Produkt.

Die Ausbeute war im Falle der Reduktion der beiden Diäther fast quantitativ. 2 g des Dimethyläthers (F. 253 bis 256°) lieferten 1·90 g, während 2 g des zweiten Dimethyläthers

(F. 211 bis 214°) 1·92 g des Produktes vom richtigen Schmelzpunkt 66 bis 68° gaben. Es ist also mit dieser Reaktion eine glatte quantitative Spaltung des Cedrons in die beiden Phloroglucinreste gegeben und außerdem die symmetrische dinucleare Verteilung der beiden vorhandenen Hydroxylgruppen erwiesen.

Es wurde nunmehr das Cedron selbst reduzierend acetyliert. Dabei hielt ich dieselben Bedingungen ein wie bei den Äthern und gelangte auch zu einem ganz analogen Produkte, nämlich zum Triacetylotrimethylphloroglucin, welches durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wurde. Es krystallisierte in prachtvollen Krystallen und zeigte einen Schmelzpunkt von 165 bis 167°. Auch hier konnten wir durch den Vergleich mit dem Originalpräparat von Weidel und Wenzel die Identität nachweisen. Die Ausbeute war auch in diesem Falle fast theoretisch. 0·6 g Cedron lieferten 0·68 g Rohprodukt (F. 150 bis 157°), welche 0·52 g vom richtigen Schmelz- und Mischschmelzpunkte gaben.

---