

Einiges über die Äther des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins

Dr. J. Pollak.

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

Vor einigen Monaten hat Herr Prof. Weidel gemeinsam mit mir¹ aus Anlass der Untersuchung der Nitrosoproducte des Phloroglucindiäthyläthers das Verfahren zur Darstellung desselben verbessert, wobei es auch gelang, den bisher unbekanntem Monoäthyläther zu erhalten. Da es von Interesse schien, diesen Äther etwas näher zu untersuchen, so hat Herr Prof. Weidel das Studium desselben mir übertragen und mich auch gleichzeitig aufgefordert, den Dimethyläther des Phloroglucins, der zwar bei der Gewinnung des Trimethyläthers als Zwischenproduct dient, jedoch bisher nicht isolirt wurde, darzustellen, um dadurch diese Lücke in der Kenntniss der Äther des Phloroglucins auszufüllen.

Dimethyläther des Phloroglucins.

Will² gibt an, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Phloroglucins der Dimethyläther entsteht, welcher weiterhin beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali den von ihm näher beschriebenen Trimethyläther gibt. Da Will keine weitere Angabe über die Eigenschaften des Dimethyläthers macht, dürfte er denselben sicherlich nicht isolirt

¹ M. 18, 347.

² B. 21, 603.

haben, er scheint vielmehr das erhaltene Rohproduct direct der weiteren Methylierung unterworfen zu haben. Auch in der späteren Literatur konnte ich keine Beschreibung des Dimethyläthers vorfinden, welcher jedoch leicht auf Grund der bei der Äthylierung l. c. gesammelten Erfahrungen dargestellt werden konnte.

Bei genauer Befolgung des daselbst beschriebenen Verfahrens erhielt ich aus 10 g dioresorcinhaltigen Phloroglucins 9 g eines Rohproductes, das im Gegensatz zum Diäthyläther auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. Dasselbe wird wiederholt im Vacuum destillirt und gibt schliesslich eine bei 17 mm Druck bei 172—175° (uncorr.) unzersetzt übergehende Flüssigkeit, die bald zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die Menge derselben beträgt etwa 7 g. Dies entspricht bei Berücksichtigung des Umstandes, dass das verwendete Phloroglucin circa 15% Dioresorcin enthält, einer Ausbeute von beiläufig 70%. Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln zumeist ölig ab; auch in Wasser ist sie etwas löslich, hingegen wird sie von Ligroin in der Kälte nahezu gar nicht aufgenommen. Durch Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Ligroin konnten kleine, fast vollkommen farblose Kryställchen erhalten werden, die den Schmelzpunkt von 36—38° (uncorr.) zeigen und, im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, bei der Analyse und Methoxylbestimmung Werthe geben, welche mit den für den Dimethyläther des Phloroglucins berechneten übereinstimmen.

- I. 0·2175 g Substanz liefern 0·4960 g Kohlensäure und 0·1298 g Wasser.
 II. 0·2059 g Substanz liefern 0·6138 g Jodsilber.
 III. 0·1715 g Substanz liefern 0·5081 g Jodsilber.
 IV. 0·2008 g Substanz liefern 0·6010 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right.$
C	.62·19	—	—	—	62·33
H	6·63	—	—	—	6·49
OCH ₃	—	39·43	39·19	39·59	40·25

Da der Methylierung im Ganzen bloss 60 g käufliches Phloroglucin unterworfen wurden, so konnte folglich schon im vornherein nicht erwartet werden, dass es gelingen würde den Monomethyläther zu isoliren, da per Analogie mit der Äthylirung nur sehr geringe Mengen desselben (circa 10%) sich bilden dürften. Allerdings wurde bei analoger Aufarbeitung des Methylierungsproductes aus den wässerigen Laugen eine neue Verbindung gewonnen, welche jedoch nicht von Diresorcin getrennt werden konnte.

Aus dem Phloroglucindimethyläther wurde durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali der Trimethyläther dargestellt, um diese von Will direct mit dem Einwirkungsproducte von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung des Phloroglucins bereits vorgenommene Operation auch auf den reinen Äther anzuwenden. Beim Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls und des Alkohols hinterbleibt eine dunkle Masse, die in Wasser vertheilt wird und hierauf mit Äther extrahirt. Das ätherische Extract gibt nach dem Schütteln mit verdünntem Alkali beim Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 48—49° (uncorr.) schmilzt, während für den reinen Trimethyläther der Schmelzpunkt von 52° angegeben ist. Diese kleine Abweichung dürfte bloss durch die geringe Menge der verarbeiteten Substanz verursacht sein, die eine Reinigung durch Destillation unmöglich machte. 1 g Dimethyläther gab 0·7 g Trimethyläther.

Die eigentliche Bedeutung des Dimethylphloroglucins besteht darin, dass sich von demselben einzelne bisher synthetisch unzugängliche Naturproducte (z. B. Hydrocotoin, Protocotoin) ableiten. Thatsächlich konnte auch der Dimethyläther des Phloroglucins in das Hydrocotoin übergeführt werden. Zu diesem Behufe wurde die Benzoylverbindung dieses Äthers dargestellt. 2 g desselben werden in 80 cm³ Kalilauge (specifisches Gewicht 1·13) gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid geschüttelt. Es scheidet sich nach kurzer Zeit eine bald krystallinisch werdende Masse ab, deren Menge nach dem Waschen mit Wasser lufttrocken etwa 2·8 g (ber. 3·3 g) beträgt. Dieses Product ist in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther und Eisessig leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln

zum Theil ölig ab. Durch Ligroin wird dasselbe in der Kälte fast gar nicht aufgenommen; aus einer in der Wärme bereiteten Lösung scheidet es sich beim Erkalten krystallinisch ab. Auch die alkoholische Lösung gibt beim Versetzen mit Wasser feine Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin konnten feine glänzende Nadeln erhalten werden, die bei $41-43^{\circ}$ (uncorr.) schmelzen. Dieselben geben nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bei der Methoxylbestimmung einen auf die Formel eines Benzoylphloroglucindimethyläthers stimmenden Werth.

0.1986 g Substanz gaben 0.3520 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	<u> </u>	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ O \cdot COC_6H_5 \end{array} \right.$
OCH ₃ .	23.44	<u> </u> 24.03

Das Benzoyldimethylphloroglucin gibt nun, derselben Reaction unterworfen, durch welche Ciamician und Silber¹ von Trimethylphloroglucin ausgehend das Methylhydrocotoin erhielten, das Benzoylderivat des Hydrocotoins.

Synthese des Hydrocotoins.

2.5 g Benzoyldimethylphloroglucin werden in 30 cm³ Benzol gelöst und mit 1.5 g Benzoylchlorid und 2 g Chlorzink erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende Masse wird in Äther aufgenommen. Diese Lösung wurde zuerst mit Wasser, dann mit einer Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Product, welches mit Ligroin am Rückflusskühler erhitzt wird. Hierbei bleibt eine kleine Menge einer Verunreinigung ungelöst. Der gelöste Antheil derselben scheidet sich beim Erkalten der Ligroinlösung zuerst als gelb

gefärbtes Öl ab, von welchem die nahezu farblose Lösung abgegossen wurde. Nach längerem Stehen derselben bilden sich kleine, fast farblose Krystallblättchen, deren Laugen beim vollkommenen Verdunsten des Ligroins eine Flüssigkeit abscheiden, die noch nicht näher untersucht wurde. Die Lösung des gelben Öles in Alkohol oder Äther scheidet bei mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung noch eine kleine Menge der vorerwähnten Krystalle ab. Die beiden krystallinischen Ausscheidungen wurden vereint wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und schieden sich endlich in Form feiner glänzender Blättchen ab, die den Schmelzpunkt $117\text{--}118^\circ$ (uncorr.) zeigten.

Da nun Hesse¹ für das Benzoylderivat des Hydrocotoins den Schmelzpunkt von 113° angibt und dasselbe als in Nadeln krystallisirend beschreibt, so habe ich behufs Aufklärung dieser differenten Beobachtungen aus Hydrocotoin, welches von E. Merck bezogen wurde, durch Schütteln der alkalischen Lösung desselben mit Benzoylchlorid das Benzoylhydrocotoin dargestellt. Dasselbe zeigte nach dem Reinigen den constanten Schmelzpunkt von $115\text{--}116^\circ$ (uncorr.) und schied sich aus concentrirter alkoholischer Lösung in den von Hesse beschriebenen Nadeln ab, während aus verdünnten Lösungen sich dieselben feinen glänzenden Blättchen bilden, die auch aus dem synthetischen Producte erhalten wurden. Andererseits konnte auch dieses letztere beim Auflösen in wenig Alkohol in der Siedhitze nach dem Erkalten dieser concentrirten Lösung in Form von Nadeln erhalten werden. Der Unterschied in der Krystallform ist also vollkommen aufgeklärt und auch die Differenz im Schmelzpunkt beträgt nur mehr 2° , dürfte also auf eine unbedeutende Verunreinigung zurückzuführen sein. Endlich zeigte es sich noch, dass auch das Benzoylhydrocotoin aus Hydrocotoin in Ligroin nur in der Siedhitze löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen Blättchen abscheidet. Die Identität des synthetischen Productes mit dem Benzoylderivate des Hydrocotoins zeigte auch die Methoxybestimmung der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtconstanz gebrachten Substanz.

0·2004 g Substanz liefern 0·2606 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
OCH ₃ .	17·20	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_2 \\ \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$ 17·12

Auch die Überführung des Benzoylderivates in das Hydrocotoin gelingt leicht. Beim Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis spaltet sich Benzoësäure nahezu quantitativ ab. Die mit Wasser verdünnte intensiv gelb gefärbte Lösung wird behufs Entfernung von eventuell unzersetztem Benzoylproducte mit Äther geschüttelt. Hierauf wurde der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit das Hydrocotoin mit Äther entzogen. Nach dem Abdestilliren hinterbleibt die Verbindung in Form der von Hesse bereits beschriebenen langen strohgelben Nadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt das synthetisch erhaltene Hydrocotoin den Schmelzpunkt 93—95° (uncorr.), während Jobst und Hesse¹ und übereinstimmend mit ihnen Ciamician und Silber² den Schmelzpunkt bei 98° fanden. Da aber ein aus Merck'schem Hydrocotoin durch Überführen in das Benzoylderivat, nachherige Verseifung, sowie Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Product auch denselben Fusionspunkt zeigte als das synthetisch erhaltene, so dürfte diese Differenz nicht wesentlich sein.

Das über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Hydrocotoin gab bei der Analyse und Methoxylbestimmung mit der Formel übereinstimmende Werthe.

- I. 0·2470 g Substanz gaben 0·6282 g Kohlensäure und 0·1185 g Wasser.
 II. 0·1787 g Substanz gaben 0·3205 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

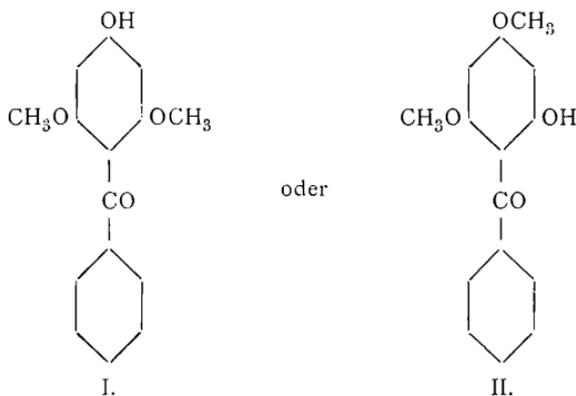
	Gefunden	Berechnet für
C	69·36	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ 69·76 ³
H	5·33	5·42
OCH ₃ ...	23·72	24·03

¹ A. 199, 58.

² B. 24, 299.

³ Jobst und Hesse, A. 199, 58 und übereinstimmend mit ihnen Ciamician und Silber, B. 24, 299 geben irrthümlich den berechneten Werth für Kohlenstoff mit 69·38 an.

Die soeben besprochene Synthese des Hydrocotoins unterscheidet sich sowohl von der von Ciamician und Silber l. c. durchgeführten Synthese des Methylhydrocotoins, als auch von den von Doebner¹ gefundenen Bildungsweisen der Benzoyl-derivate des Benzo-resorcins und Benzobrenzcatechins, da bei all diesen Reactionen alle Hydroxyle entweder durch Methyl oder durch Benzoyl besetzt sind, während im Benzoylhydrocotoin ein Hydroxyl benzoylirt, zwei aber methylirt sind. Dem Benzoylhydrocotoin und folglich auch dem Hydrocotoin können also zwei verschiedene Formeln zukommen, je nachdem die Benzoylgruppe in die Para-Stellung zum benzoylirten oder zu einem der beiden methylirten Hydroxyle getreten ist. Schon mit Rücksicht auf eventuelle analoge Synthesen hat es ein Interesse, zu constatiren, welche der beiden Para-Stellungen durch die Benzoylgruppe besetzt wird. Ciamician und Silber² konnten die Stellung des Hydroxyls in Hydrocotoin nicht nachweisen, sie konnten folglich zwischen den zwei möglichen Formeln



nicht entscheiden. Durch Anwendung einer Reaction, die bereits Ciamician und Silber³ beim Cotoin ausgeführt hatten, gelang es diese Entscheidung herbeizuführen. Sie erhielten beim Behandeln von Cotoin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben dem Acetylcotoin noch ein Acetylproduct des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins, dessen Bildung das Vorhanden-

¹ A. 210, 256 und 261.

² B. 27, 419.

³ B. 27, 411.

sein einer freien Hydroxylgruppe in der Ortho-Stellung zum Carbonyl voraussetzt. Dies ist auch thatsächlich in einer jeden der beiden für das Cotoin möglichen Formeln der Fall. Das Hydrocotoin hingegen kann nur, wenn es nach Formel II constituirt ist, ein Derivat des Phenylcumarins geben, nicht aber wenn ihm die Formel I zukommt. Nun erhielten allerdings Jobst und Hesse,¹ vom Hydrocotoin ausgehend, ausschliesslich ein Acetylderivat, dieser Versuch war aber nicht beweisend für die Constitution, da sie ohne Natriumacetat nur mit Essigsäureanhydrid acetylirt hatten. Thatsächlich bildet sich auch beim Kochen von Hydrocotoin mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben dem schon von Hesse beschriebenen Acetylderivate eine, wenn auch nur geringe Menge eines zweiten Productes, welches in Alkohol viel schwerer löslich ist und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt werden konnte. Die so erhaltenen feinen seidglänzenden Nadeln schmelzen bei 166—167° (uncorr.), während für das Acetylproduct Jobst und Hesse den Schmelzpunkt von 83° angeben. Die Menge dieser neuen Verbindung betrug bei Verarbeitung von 2 g Hydrocotoin 0·3 g und ist dieselbe der Dimethyläther des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins. Dies ergibt sich aus dem bei der Methoxylbestimmung erhaltenen Werthe, sowie aus der Isolirung des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins in dem bei dieser Bestimmung hinterbleibenden Rückstande.

Die Methoxylbestimmung wurde mit der über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz vorgenommen und ergab einen Werth, der auf die Formel eines Dimethoxy Phenylcumarins stimmt.

0·1513 g Substanz geben 0·2498 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

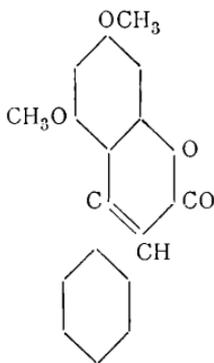
	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3 .	21·84	21·98

Der Inhalt des Kölbchens wurde nach vollendeter Methoxylbestimmung in Wasser gegossen; hiebei scheidet sich eine in

Nadeln krystallisirende Substanz ab, die der Flüssigkeit mit Äther entzogen wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Schütteln mit schwefliger Säure beim Abdestilliren ein gelb gefärbtes Product, welches beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich in Form von kleinen weissen Nadeln abscheidet, die den Schmelzpunkt $227\text{--}229^\circ$ (uncorr.) zeigen. Diese Verbindung ist also identisch mit dem *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin, welches Kostanecki und Weber¹ synthetisch dargestellt haben, und welches Ciamician und Silber in Form des Acetylderivates des Monomethyläthers aus Cotoin erhielten. Die letzteren konnten aus diesem neben Acetylcotoin entstehenden Körper durch Abspalten der Acetylgruppe und des Methyls mit Jodwasserstoff auch das *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin isoliren, für welches sie den Schmelzpunkt von $233\text{--}234^\circ$ gefunden haben. Mein Product zeigt, wie bereits angegeben, den Schmelzpunkt $227\text{--}229^\circ$, und mit Rücksicht auf die kleine Menge desselben erscheint die Abweichung nicht wesentlich.

Die Verbindung vom Schmelzpunkt $166\text{--}167^\circ$ ist also der

Dimethyläther des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins.



Durch die Bildung dieses Cumarinderivates ist für das Hydrocotoin die Formel II bewiesen. Demnach ist die Benzoylgruppe in die *o*-Stellung zum benzoylirten Hydroxyl (OH Schema II) des Benzoyldimethylphloroglucins getreten.

Schliesslich will ich noch die bereits in der Einleitung erwähnten Versuche, welche mit dem Monoäthylphloroglucin vorgenommen wurden, anführen.

¹ B. 26, 2906.

Phloroglucinmonoäthyläther.

Die Darstellung desselben ist in der bereits citirten Arbeit¹ beschrieben, woselbst auch die Analyse und Äthoxylbestimmungen mitgetheilt wurden. Zu seiner weiteren Charakterisirung will ich noch Folgendes mittheilen. Er destillirt bei 30 *mm* Druck bei 220—221° (uncorr.) unzersetzt. Das bald krystallinisch erstarrende Destillat scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in den für diese Verbindung charakteristischen Krystallnadeln ab.

Beim Behandeln der äthylalkoholischen Lösung des Monoäthyläthers mit Salzsäuregas verwandelt sich derselbe, wie zu erwarten war, nahezu quantitativ in den Diäthyläther, der von den letzten Spuren des Ausgangsproductes nach der l. c. beschriebenen Methode getrennt werden konnte. Der so erhaltene Diäthyläther zeigte den richtigen Schmelzpunkt und gab bei der Äthoxylbestimmung mit der Formel übereinstimmende Werthe.

0·2101 *g* Substanz gaben 0·5190 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
OC ₂ H ₅	47·45	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OC_2H_5)_2 \end{array} \right.$
	47·45	49·45

Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf den Monoäthyläther entsteht nicht der Triäthyläther, sondern es bildet sich ein Gemisch der Pseudoäther, wie dies Herzig und Zeisel² für das Phloroglucin bereits bewiesen haben. Es zeigt mithin der Monoäthyläther auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Cotoin, in welchem ebenfalls eine Hydroxylgruppe des Phloroglucinrestes alkylirt ist. Ciamician und Silber³ erhielten aus diesem Naturproducte bei der Methylierung nicht den entsprechenden Triäther, das Methylhydrocotoin, sondern einen Pseudoäther. Behufs Darstellung der Pseudoäther wurde die alkoholische Lösung des Monoäthyläthers mit Jodäthyl und Kali so lange

¹ M. 18, 347

² M. 9, 217.

³ B. 27, 417

gekocht, bis eine in Wasser gegossene Probe neutral reagirte. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Jodäthyls hinterbleibende Rückstand wird in Wasser vertheilt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieses ätherische Extract gab an verdünnte Alkalien bloss eine geringe Menge eines Öles ab, das nicht weiter untersucht wurde. Der Äther hinterliess nach dem Schütteln mit schwefliger Säure beim Abdestilliren eine zähe Flüssigkeit, die die Phloroglucinreaction nicht mehr zeigte, und nach dem Trocknen im Vacuum bei 100° bei der Analyse und Äthoxylbestimmung Zahlen gab, die auf ein Gemisch der Pseudoäther hindeuten.

I. 0·2145 g Substanz gaben 0·5571 g Kohlensäure und 0·1792 g Wasser.

II. 0·2702 g Substanz gaben 0·4744 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_3$
	I	II	
C	70·83	—	68·57
H	9·28	—	8·57
OC_2H_5	—	33·72	64·28

Da mir nur eine geringe Menge dieser Substanz zur Verfügung stand, so verzichtete ich auf eine Trennung.

Versuche, aus dem Monoäthyläther ein Oxim darzustellen, misslangen bisher stets, woraus allerdings nicht der stringente Schluss gezogen werden kann, dass das Oxim sich nicht bilden könne. Von einem Körper, der Pseudoäther gibt, sollte man nach den Erfahrungen, die beim Phloroglucin gemacht wurden, annehmen, dass er auch ein Oxim bilden könne. Die Nichtexistenz desselben wird aber plausibel, wenn man bedenkt, dass der Monoäthyläther des Phloroglucins mit dem Resorcin bis zu einem gewissen Grade vergleichbar ist. Letzteres gibt zwar Pseudoäther,¹ kann aber, wie dies Baeyer² nachgewiesen hat, in kein Oxim übergeführt werden.

Der Phloroglucinmonoäthyläther gibt auch eine Acetylverbindung. Er wird mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, hierauf das überschüssige Reagens im Vacuum abdestillirt. Da der Rückstand keine Tendenz zum

¹ Herzig und Zeisel, M. 10, 147.

B. 19, 163.

Krystallisiren zeigt, wird derselbe der Destillation im Vacuum unterworfen. Hiebei geht die Verbindung bei 30 *mm* Druck bei 194—196° (uncorr.) unzersetzt über und erstarrt bald zu einer krystallinischen weissen Masse, die in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther sehr leicht löslich ist und auch von Ligroin in der Wärme leicht aufgenommen wird. Aus allen diesen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Ligroins, scheidet sich das Acetylderivat zunächst ölig ab, und dauert es einige Zeit, bis dasselbe krystallinisch erstarrt. Die Ligroinlösung gibt beim Verdunsten zu Drusen verwachsene, kleine farblose Krystallblättchen, die den Schmelzpunkt von 40—42° (uncorr.) zeigen. Die Analyse und Äthoxylbestimmung dieses im Vacuum über Schwefelsäure zur Constanz gebrachten Productes stimmt vollständig auf ein Diacetylderivat des Phloroglucinmonoäthyläthers. Die Acetylbestimmung jedoch, die Herr Dr. Wenzel nach seiner unlängst veröffentlichten Methode¹ vorzunehmen die Güte hatte, ergab ein Manco von etwa 4%. Auch Herr Prof. Herzig hat, als er obgenannte Methode auf das Triacetylphloroglucin anwendete, ein Minus an Acetyl erhalten, und konnte in diesem Falle auch gleichzeitig constatiren, dass hiebei eine gelb gefärbte Substanz entsteht, die ihre Bildung offenbar der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Acetylderivat verdankt, und über welche er seinerzeit berichten wird. Da nun mein Monoäthylphloroglucindiacetat bei der Acetylbestimmung auch eine gelb gefärbte Verbindung gibt, so glaube ich, dass auch hier durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure eine Condensation eingetreten ist.

- I. 0·2020 *g* Substanz gaben 0·4468 *g* Kohlensäure und 0·1075 *g* Wasser.
- II. 0·2398 *g* Substanz gaben 0·2293 *g* Jodsilber.
- III. 0·3111 *g* Substanz gaben Essigsäure, welche 23·3 *cm*³ $\frac{1}{10}$ norm. Kalilauge neutralisirt, entsprechend 0·0995 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ (O \cdot COCH_3)_2 \end{array} \right.$
	I	II	III	
C	60·32	—	—	60·50
H ...	5·91	—	—	5·88
OC ₂ H ₅	—	18·36	—	18·90
CH ₃ CO	—	—	31·98	36·13

¹ M. 18, 659.

Zum Schlusse wurde noch die Benzoylverbindung des Phloroglucinmonoäthyläthers dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde 1 g desselben in 80 cm^3 Kalilauge (specifisches Gewicht 1·13) gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, das bald erstarrt. Die krystallinischen Krusten wurden mit Wasser gewaschen und betrug ihre Menge lufttrocken 1·5 g (ber. 2·3 g). Dieses Product löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, etwas schwerer in Ligroin. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin scheiden sich fast farblose Blättchen ab, die den Schmelzpunkt von 75—77° (uncorr.) zeigen. Die im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz gab bei der Äthoxylbestimmung einen mit dem für ein Dibenzoylmonoäthylphloroglucin berechneten übereinstimmenden Werth. 0·2447 g Substanz liefern 0·1496 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
OC_2H_5	11·74	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ (O.COC_6H_5)_2 \end{array} \right.$ 12·43

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [106_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Pollak Jakob

Artikel/Article: [Einiges über die Äther des Phloroglucins und eine Synthese des Hydrocotoins. 749-761](#)