

Notiz über die Darstellung des Hexa- und Pentamethylphloroglucins

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 2. Juni 1910.)

Die fortgesetzten Studien über die Kernalkylierung des Phloroglucins und ähnlicher Verbindungen haben gezeigt, daß der Verlauf dieser Reaktion in bezug auf die quantitative Ausbeute sehr heikel ist und von Umständen abhängig ist, die man zum Teil gar nicht übersehen und kontrollieren kann. So haben Herzig und Wenzel¹ bei der Kernmethylierung des Orcins gefunden, daß »der Gang der Reaktion ein sehr komplizierter zu sein scheint und daß die geringste Änderung in der Konzentration und in der Temperatur auf die Natur der sich bildenden Körper von großem Einfluß sei«. Sie erklärten weiterhin, daß, was die relativen Verhältnisse der sich bildenden Körper zueinander betrifft, trotz der größten Sorgfalt in bezug auf die Einhaltung der gleichen Bedingungen kein Versuch so verlief wie der andere.

Es war uns daher nicht sehr auffallend, als wir bei der Darstellung des Hexamethylphloroglucins nach Spitzer² diesen Körper gar nicht oder nur in so geringer Menge erhalten konnten, daß die Reinigung nicht gut möglich war. Bei Wiederholung des Versuches, wobei wir uns streng an die Vorschrift hielten, wurde kein besseres Resultat erzielt. Es besteht trotzdem kein Zweifel, daß die von Spitzer angegebene

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 782 (1906).

² Monatshefte für Chemie, 11, 104 (1890).

Ausbeute erzielt worden war, und es ist nur zu vermuten, daß irgendein wesentliches Moment als irrelevant übersehen und nicht angegeben wurde.

Wir haben nun aber im Verlauf unserer Untersuchung eine Methode zur Darstellung des Hexa- neben Pentamethylphloroglucin gefunden, welche tadellos und sicher ist und bis jetzt bei acht Versuchen immer ein positives Resultat geliefert hat. Sie besteht in der Behandlung von Phloroglucin in wässriger alkalischer Lösung mit Jodmethyl in der Wärme.

5 g getrockneten Phloroglucins werden in 100 cm^3 20prozentiger wässriger Kalilösung gelöst und hierzu werden 50 g Jodmethyl hinzugefügt. Das Ganze wird im Wasserbad erwärmt, wobei nur dafür gesorgt werden muß, daß kein Siedeverzug entsteht. Das Erwärmen wird bis zur neutralen Reaktion fortgesetzt, welche in der Regel nach 36 bis 48 Stunden eintritt. Ist wegen der zu starken Verflüchtigung beim Beginn der Reaktion vor dem Auftreten der neutralen Reaktion das Jodmethyl verschwunden, so muß die Operation unterbrochen und neuerlich eine kleine Menge Jodmethyl hinzugefügt werden. Bisweilen muß auch eine Unterbrechung eintreten, wenn die Holzstäbe oder Tonstückchen zu wirken aufhören und Siedeverzug eintritt.

Nach dem Eintreten der neutralen Reaktion wird das Jodmethyl im Wasserbad abdestilliert und die Lösung stark alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich beim Erkalten das Hexamethylphloroglucin immer sofort krystallinisch aus, so daß gar kein Destillieren, weder direkt noch mit Wasserdampf, notwendig ist. Ein einmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure genügt, um reines Produkt zu erhalten. Die alkalische Lösung, angesäuert, gibt an Äther nahezu reines Pentamethylphloroglucin ab und nur bei einem Versuche war auch etwas Tetramethylphloroglucin zu konstatieren.

Die Identität wurde durch die Schmelz- und Mischschmelzpunkte sicher nachgewiesen.

Nach der Ausführung der ersten zwei Versuche ist dem einen von uns von Prof. Zeisel in Erinnerung gebracht worden, daß vor vielen Jahren Prof. H. Goldschmidt (Christiania) von ähnlichen Reaktionen in wässriger Lösung etwas erzählt hat.

Auf eine Anfrage hat uns Goldschmidt folgendes zur Antwort gegeben: »Die Versuche habe ich im Wintersemester 1891/92 ausführen lassen. Ich habe leider meine Aufzeichnungen nicht mehr auffinden können. Soweit ich mich nach 18 Jahren erinnere, wurde Phloroglucin in wässerig-alkalischer Lösung mit Jodmethyl geschüttelt. Hierbei wurde ein höheres Methylprodukt erhalten, doch weiß ich nicht mehr, ob es Penta- oder Hexamethylphloroglucin war. Ich habe eine dunkle Erinnerung, wie wenn eine Schwierigkeit bei den Versuchen aufgetreten wäre und wie wenn bei scheinbar gleichen Bedingungen nicht dieselben Produkte aufgetreten wären.«

Mit Rücksicht auf die auch hier wieder auftretende Unsicherheit wollen wir die bei acht Versuchen erzielten Ausbeuten getrennt angeben.

Versuch I. 5 g trockenes Phloroglucin gaben 3·12 g Hexamethylphloroglucin, 2·8 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch II. 5 g trockenes Phloroglucin gaben 2·6 g Hexamethylphloroglucin, 2·5 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch III. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 23·1 g Hexamethylphloroglucin, 8·1 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch IV. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 18 g Hexamethylphloroglucin, 11 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch V. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 13 g Hexamethylphloroglucin, 19 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VI. 16 g trockenes Phloroglucin gaben 12 g Hexamethylphloroglucin, 12 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VII. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 17·1 g Hexamethylphloroglucin, 11 g Pentamethylphloroglucin.

Versuch VIII. 20 g trockenes Phloroglucin gaben 14 g Hexamethylphloroglucin, 15 g Pentamethylphloroglucin.

Wie man sieht, ist das relative Verhältnis der beiden entstehenden Verbindungen zueinander durchaus nicht immer das gleiche, aber die Ausbeute an Hexamethylphloroglucin ist immerhin befriedigend. Um die Reinheit zu charakterisieren, sei erwähnt, daß bei Versuch III aus 23·1 g Hexa- und 8·1 g Pentamethylphloroglucin sehr leicht und rasch 16 g, beziehungsweise 6 g ganz reines Produkt erhalten werden konnten. Beim Versuch V war neben Penta- auch Tetramethylphloroglucin zu konstatieren, was die Reinigung sehr erschwert hat.

Die Behandlung mit Jodmethyl in wässriger alkalischer Lösung bietet noch einen weiteren Vorteil insofern, als man mittels dieser Reaktion auch vom Pentamethylphloroglucin aufsteigend zum Hexamethylphloroglucin gelangen kann. Dies ist bis jetzt in alkoholischer Lösung nicht gelungen, weil die im Tetra- und Pentamethylphloroglucin vorhandene Hydroxylgruppe fixiert zu sein scheint, so daß die entsprechenden Monomethyläther entstehen. Allerdings zeigten die Alkoxybestimmungen Differenzen, welche auf Rechnung einer wahrnehmbaren Kernalkylierung zu setzen waren. In wässriger alkalischer Lösung überwiegt aber auch beim Pentamethylphloroglucin die Kernmethylierung, wie folgende zwei Versuche zeigen:

5 g Pentamethylphloroglucin wurden in 50 cm³ 20-prozentiger wässriger Kalilauge gelöst und mit einem Überschuß von Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Bei der Aufarbeitung, die in der bereits oben genau beschriebenen Weise vorgenommen wurde, erhielten wir als Resultat 3.7 g Hexamethyl neben 1.5 g unveränderten Pentamethylphloroglucins. Ein zweiter Versuch mit 10 g Pentamethylphloroglucin ergab eine Ausbeute von 5 g Hexamethylphloroglucin, während der Rest unverändert blieb.

Wie vorläufige Versuche zeigen, wird die Kernmethylierung in wässriger Lösung noch eine nicht unbedeutende Rolle beim Orcin spielen, welches, wie bereits bekannt, auch in alkoholischer Lösung dem Phloroglucin viel analoger reagiert als das Resorcin. Außerdem gedenken wir noch einige andere Versuche mit dem nunmehr leicht darstellbaren Hexa- und Pentamethylphloroglucin zu unternehmen.

Es sei aber schon jetzt in dieser Richtung folgendes erwähnt:

Der Methyläther des Pentamethylphloroglucins ist bis jetzt immer mit Kali und Jodmethyl dargestellt und als dickes Öl erhalten worden. Es war zu erwarten, daß die Verbindung bei Zimmertemperatur fest sein werde, so daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes auf Rechnung einer geringen Verunreinigung mit Hexamethylphloroglucin zu setzen wäre. Wir haben die Gelegenheit benützt, die Richtigkeit

dieser Schlüsse dadurch zu prüfen, daß wir das Pentamethylphloroglucin mit Diazomethan behandelten, wobei nach den bisherigen Erfahrungen eine Kernmethylierung nahezu ausgeschlossen war. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen ätherischen Diazomethanlösung hinterblieb ein Rückstand, der sehr bald in langen Nadeln erstarrte. Die rohe Substanz schmolz gegen 40° und konnte der Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bis auf 52 bis 55° gebracht werden. Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.2257 g Substanz gaben nach Zeisel 0.2568 g AgJ.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2(\text{OCH}_3)$: ber. OCH_3 14.76 ; gef. OCH_3 15.07 .

Der Methyläther ist im Gegensatz zum Pentamethylphloroglucin selbst ziemlich beständig und zersetzt sich auch nach Wochen an der Luft nicht. Ein im Jänner eingewogenes Präparat hat im offenen Röhrchen bis zum Mai sein Gewicht nicht geändert und der Schmelzpunkt ist auch konstant geblieben.

Wie bei den Alkyläthern der Tetraalkylphloroglucine konnte auch hier die leichte Verseifbarkeit des Methyläthers des Pentamethylphloroglucins konstatiert werden. 1 g ist mit 2 Molekülen Kali in alkoholischer Lösung 30 Minuten am Rückfluß erwärmt, der Alkohol abdestilliert, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt worden. Der Äther hinterließ eine Substanz, welche nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den konstanten Schmelzpunkt 110 bis 114° besaß.
