

Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine.

III. Abhandlung: Über die Zersetzung des Tribromphloroglucins

von

J. Herzig und H. Kaserer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

Schon vor längerer Zeit hat Herzig¹ die Einwirkung von Alkali auf das Tribromphloroglucin studiert.

Er konnte dabei feststellen, dass beim Erwärmen dieses Körpers mit Lauge das ganze Brom quantitativ abgespalten wird. Später haben dann Herzig und Pollak² nachgewiesen, dass die Eigenschaft, mit Alkali unter Abspaltung des Halogens zu reagieren, nur jenen Phloroglucinderivaten zukommt, welche auch als Hexamethylenderivate auftreten können, indem die bromierten Phloroglucinäther sich als vollkommen resistent erwiesen.

Zum Behufe der Aufklärung des Mechanismus der Reaction zwischen Tribromphloroglucin und Kalilauge handelte es sich vorerst darum, festzustellen, ob die Einwirkung von Alkalien auf das Bromproduct nicht eine so heftige ist, dass schließlich nur einfach zusammengesetzte Körper, wie Kohlensäure, Essigsäure, Aceton entstehen. Abgesehen davon, dass, wie schon Herzig l. c. angibt, solche Körper durchaus nicht isoliert

¹ Monatshefte für Chemie, VI, 886.

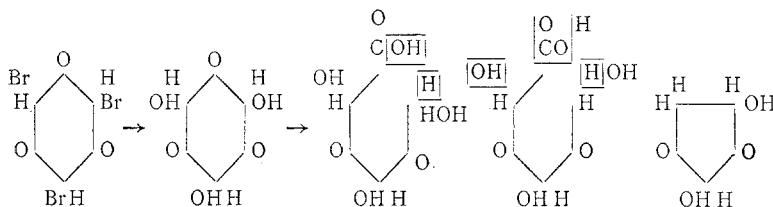
² Ebenda, XV, 700.

werden konnten, gelang es, durch einige quantitative Bestimmungen den positiven Beweis zu erbringen, dass complicirter zusammengesetzte Substanzen als Reactionsproducte resultieren. Vor allem wurde, wie weiter unten des Näheren ausgeführt wird, constatirt, dass ein Molecül Tribromphloroglucin bei der Zersetzung nur ein Molecül Kohlensäure abspaltet. Ferner wurde durch Zersetzung mit Barytwasser ermittelt, dass nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryumhydroxyds mit Kohlensäure nur wenig mehr Baryum in Lösung blieb, als den drei abgespaltenen Molekülen Bromwasserstoff entspricht. Die Menge Baryum stimmte ziemlich gut mit dem Resultate einer mittelst Kalilauge ausgeführten Titration überein, bei der nach Zersetzung in verdünnter alkalischer Lösung das unverbraucht gebliebene Alkali bestimmt wurde. Es ergab sich ein Verbrauch von vier Molekülen Kaliumhydroxyd für ein Molecül Tribromphloroglucin. Beide Versuche ließen vermuthen, dass es sich um die Bildung einer einbasischen Verbindung mit C₅ handle. Diese Vermuthung erwies sich später als unbegründet, als es sich zeigte, dass einerseits bei der Behandlung mit Kalilauge unter Umständen mehr Lauge, doch nie mehr als fünf Moleküle verbraucht wurden, anderseits beim Versuche mit Barythydrat, gemengt mit dem kohlensauren Baryum, sich auch ein schwerlösliches organisches Baryumsalz im Niederschlage fand. Es wollte jedoch trotz zahlreich angestellter, später skizzierter Versuche nicht glücken, nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren die freie Substanz aus der Lösung zu extrahieren, weil dem Anscheine nach der Körper in Wasser sehr leicht löslich war und sich außerdem sehr leicht verschmierte.

Da nun die Bildung des von Hantzsch¹ seinerzeit erhaltenen Dioxydiketopentamethylens möglicherweise zu erwarten war, so wurde versucht, durch Ansäuern mit Essigsäure kohlensaures Baryum und organisches Baryumsalz zu trennen. Dies gelang in der That, und es konnte dann das in Wasser und Essigsäure schwer lösliche Baryumsalz mit dem von Hantzsch erhaltenen Baryumsalz des Dioxydiketopentamethylens identifiziert werden.

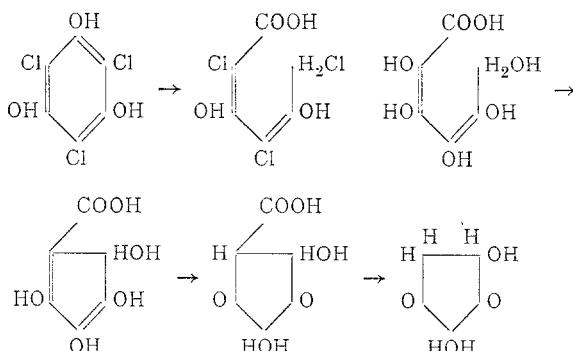
¹ Berl. Ber., XX, 2792.

Geht man von der Constitution des Tribromphloroglucins als 1-3-5-Tribromphlorotrin¹ aus, so kann man seine Zersetzung unter Berücksichtigung der von Hantzsch für die Constitution des Baryumsalzes beigebrachten Beweise in der Weise erklären, dass in demselben drei Hydroxylgruppen die drei Bromatome ersetzen, dass sodann unter Anlagerung von Wasser eine Ketogruppe sich in die Carboxylgruppe umwandelt und dass dieser Körper unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser sich zum fünfgliederigen Ringe schließt.



Hantzsch selbst hat Versuche zur Darstellung des Dioxydiketopentamethylens aus Trichlorphloroglucin angestellt. Die Reaction, welche bei dieser Zersetzung vor sich gehen sollte, stellte er sich wie folgt vor:

Aus dem Trichlorphloroglucin entsteht durch Anlagerung von Wasser und Aufspaltung des Ringes Trichlordioxyamencarbonsäure; in dieser werden sodann die drei Chloratome durch Hydroxyl ersetzt und Wasser abgespalten, wodurch ein Fünferring entsteht. Durch Umlagerung und Abspaltung von Kohlensäure entsteht daraus das Dioxydiketopentamethylen.



¹ Siehe Herzig und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XXIII, 116.

Beide Vorstellungen sind a priori berechtigt, doch trägt unsere Art der Erklärung dem Umstände Rechnung, dass die bromierten Phloroglucinäther nach Herzig und Pollak mit Alkali nicht reagieren.

Das Tribromphloroglucin als Phlorotrionderivat könnte deshalb doch in alkalischer Lösung in der tertiären Form existieren, und man müsste dann nur annehmen, dass der hydrolytisch gespaltene Theil mit dem Alkali reagiert.

Wir ziehen daher diese Interpretation vor, zumal für die Annahme der Reaction als der eines Phlorotriolderivates kein zwingender Grund vorliegt.

Übrigens ließen sich für die Auflösung des Tribromphloroglucins in Alkalien auch Formeln secundärer Art construieren.

Beim Studium der Zersetzung des Tribromphloroglucins hat sich die Beobachtung ergeben, dass die Reaction umso glatter verläuft, je niederer die Temperatur gehalten wird. Nun hat uns Rohm¹ im Tribromtrimethylphloroglucin einen Körper kennen gelehrt, dessen Bromgehalt schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Einwirkung verdünnter Alkalien quantitativ abgespalten wird. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wurde diese Zersetzung unter Anwendung von Barytlösung genauer verfolgt.

Es hat sich dabei jedoch ergeben, dass die Spaltung des Tribromtrimethylphloroglucins ein Vorgang viel complexerer Natur ist als die Zersetzung des Tribromphloroglucins. Es konnte zwar eine geringe Menge eines schwerlöslichen Baryumsalzes, das organische Substanz enthielt und das rein weiß war, erhalten werden; doch wurde der Baryumgehalt viel zu hoch gefunden. Die Ausbeute betrug 0·4 g aus 6 g Tribromtrimethylphloroglucin. Zwei quantitative Zersetzung von Tribromtrimethylphloroglucin mit Baryumhydroxyd im Silberkolben, analog wie beim Tribromphloroglucin, jedoch in der Kälte ausgeführt, ergaben das übereinstimmende Resultat, dass beiläufig Ba_6 in Lösung blieben, während beim Tribromphloroglucin dies im Maximum bei Ba_4 der Fall war. Außerdem ist

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 498.

zu erwähnen, dass auf dem Filter, mit dem Baryumcarbonat gemengt, sich noch erhebliche Mengen organischer Substanz befanden.

Auf die Compliciertheit dieser Reaction deutet auch das Auftreten von viel Hypobromit hin, wogegen sich davon bei der Zersetzung des Tribromphloroglucins nur sehr geringe Mengen zeigten. Damit in Einklang steht auch das Auftreten von Aldehydgeruch, wenn bei der Zersetzung Alkohol gegenwärtig ist.

Bemerkenswert ist, dass bei dieser Reaction trotz ihrer Compliciertheit wenig Kohlensäure entsteht. Eine quantitative Bestimmung ergab zwar die Bildung von Kohlensäure, aber weit weniger als einem Molecül entsprechen würde.

Darstellung des Tribromphloroglucins.

Eine besonders gute Ausbeute (92% der theoretisch berechneten Menge), verbunden mit bedeutender Zeitsparnis, konnte bei folgendem Verfahren erzielt werden:

25 g ganz reines und sorgfältig bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurden in 50 cm³ trockenem Eisessig aufgeschlämmt und sodann etwas mehr als sechs Atome Brom, welches auch gut getrocknet und in wenig Eisessig gelöst war, zugefügt. Es soll ohne Kühlung die Reaction so geleitet werden, dass die Flüssigkeit erst zum Schlusse ins Sieden geräth und etwa überschüssiges Brom entweicht. Man gießt die Flüssigkeit sodann heiß in eine Schale und lässt über Nacht im Vacum über Natron stehen. Hierauf gießt man den breiigen Inhalt der Schale in etwa 1500 cm³ kaltes Wasser, röhrt wiederholt kräftig um und saugt nach Klärung der Flüssigkeit sofort ab. Nach scharfem Abpressen löst man das Product in der Wärme unter Vermeidung längeren Kochens in wenig (300 cm³) Alkohol auf. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadelchen ab, die man absaugt, worauf der Alkohol in 1500 cm³ Wasser gegossen wird. Den dabei sich abscheidenden Rest, der ebenso rein wie das Hauptproduct ist, saugt man sofort nach Klärung der Flüssigkeit ab.

Der bei 100° getrocknete Körper zeigte den Schmelzpunkt 148 bis 149°.

Einwirkung von Kali auf das Tribromphloroglucin.

In Bezug auf die Zersetzung des Tribromphloroglucins mit Kali könnte es immerhin möglich erscheinen, dass erst beim Ansäuern die oxydierende Wirkung der Salpetersäure Halogen abspalten könnte. Es wurde infolgedessen eine Zersetzung quantitativ unter Ausschluss von Salpetersäure gemacht, indem die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und das Brom mit Silbersulfat gefällt wurde. Auch diese Bestimmung ergab völlige Abspaltung des Halogens.

Durch Ausschütteln der Zersetzungslösigkeiten mit Äther konnten geringe Mengen eines in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln leicht löslichen Körpers von hellgelber Farbe, der mitunter auch Neigung zum Krystallisieren zeigte, erhalten werden. Derselbe wies einen an Brenztraubensäure erinnernden Geruch auf; eine Reinigung desselben ist nicht gelungen.

Zum Zwecke des Studiums dieser Reaction wurde versucht, die Zersetzung mit alkoholischem Kali auszuführen und den Körper direct in alkoholischer Lösung zu esterificieren, indem Salzsäuregas eingeleitet wurde; es konnten jedoch nur dunkelgefärzte, eigenthümlich riechende, im Vacuum nicht destillable Sirupe erhalten werden.

Da vermuthet wurde, dass die stark alkalische Reaction der Flüssigkeit bei der Zersetzung Ursache der Braunfärbung und des Verschmierens sei, wurde neben zahlreichen Versuchen in verdünnter Lösung, die aber auch kein anderes Resultat ergaben, auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Tribromphloroglucin studiert. Es geschah dies auch deshalb, weil die alkalischen, braun bis roth gefärbten Zersetzungslösigkeiten durch Zinkstaub momentan entfärbt wurden. Allerdings entstand auch durch Einwirkung von Amalgam eine hell gefärbte Flüssigkeit, nach dem Ausschütteln mit Äther resultierte aber ein Körper, der durch die Fichtenspan-reaction, durch den Schmelzpunkt des Hydrates, der, wie Kaufler¹ angibt, bei 113 bis 116° liegt und durch den Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers als Phloroglucin identifiziert wurde.

¹ Monatshefte für Chemie, XXI, 994.

Dementgegen muss bei dieser Gelegenheit nochmals betont werden, dass sich bei der Zersetzung mit Kali oder Baryt Phloroglucin durchaus nicht nachweisen ließ.

Das Tribromphloroglucin wird auch durch Wasser beim Kochen angegriffen, besonders bei Gegenwart von Bromwasserstoff, daher das Umkristallisieren des Rohproductes besser aus Alkohol als aus Wasser erfolgt. Bei einer vorgenommenen quantitativen Bestimmung ergab sich, dass $0\cdot5\text{ g}$ reines Material, die mit 1 l Wasser 8 Stunden hindurch gekocht wurden, nur zum Theile zersetzt wurden. Gegen Alkohol ist das reine Material auch bei anhaltendem Kochen völlig indifferent.

Kohlensäurebestimmung.

Das Tribromphloroglucin wurde mit Lauge längere Zeit gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und die entweichende Kohlensäure in Kalilauge aufgefangen und gewogen:

- I. 2 g Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure $0\cdot2490\text{ g}$ Kohlensäure.
- II. $2\cdot3465\text{ g}$ Substanz ergaben nach Abzug der in der Lauge enthaltenen Kohlensäure $0\cdot321\text{ g}$ Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
	I II	1 Molecül CO_2
$\text{CO}_2 \dots\dots$	$12\cdot45$ $13\cdot6$	$12\cdot1$

Titration.

Je $0\cdot2\text{ g}$ Tribromphloroglucin wurden in 100 cm^3 Wasser aufgeschlämmt, Zehntelnormal-Kalilauge im Überschusse zugesetzt und nach längerem Kochen mit Zehntelnormal-Schwefelsäure zurücktitriert.

Für je $0\cdot2\text{ g}$ Substanz wurden an Lauge verbraucht:

$21\cdot6, 19\cdot0, 20\cdot1, 22\cdot3\text{ cm}^3$.

Vier Moleküle Kaliumhydroxyd würden $22\cdot5\text{ cm}^3$ Lauge verlangen; die erhaltenen Werte kommen diesem ziemlich nahe. Es wurde allerdings bemerkt, dass unter anderen Versuchsbedingungen, so namentlich größerer Verdünnung und

längerem Erhitzen, mehr Lauge nöthig ist; die Gesammtmenge hat aber auch da niemals fünf Moleküle KOH erreicht.

Zersetzung mit Baryt.

2 g Tribromphloroglucin wurden mit 20 g chemisch reinem Baryumhydroxyd und 100 cm^3 Wasser 3 Stunden im Silberkolben gekocht, sodann in der Wärme bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, vom Baryumcarbonat abfiltriert und bis zur Abwesenheit von Halogen gewaschen. Das Filtrat wurde auf 1000 cm^3 gebracht und für jede Bestimmung 200 $cm^3 = 0\cdot4\text{ g}$ verwendet.

Je eine Partie von 200 $cm^3 = 0\cdot4\text{ g}$ lieferte 0·5845 g Bromsilber, respective 0·4882 g Baryumsulfat. 0·5845 g Bromsilber entsprechen aber nur 0·3622 g Baryumsulfat, so dass 0·126 g Baryumsulfat, respective 0·074 g Baryum auf die organische Substanz entfallen.

Dabei wurde aber, wie schon erwähnt, die Beobachtung gemacht, dass das Baryumcarbonat deutliche Mengen organischer Substanz enthielt, und da die Entstehung des von Hantzsch dargestellten Baryumsalzes des Dioxydiketopentamethylens sehr wahrscheinlich war, so wurde der gesammte Barytniederschlag mitsamt der Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, wobei das organische Baryumsalz größtentheils ungelöst suspendiert bleibt. Dasselbe wurde abfiltriert und so lange gewaschen, bis im Filtrate kein Brom mehr nachweisbar war. Das Product wurde sodann bei 150° zur Constanze getrocknet, und es lieferte die Substanz aus zwei Darstellungen bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2127 g lieferten, mit Bleichromat gemischt, 0·1733 g Kohlensäure und 0·0445 g Wasser.

II. 0·0455 g lieferten 0·393 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_5H_4O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden von Hantzsch
C	22·22	—	21·88	21·7
H	2·61	—	1·8	2·4
Ba	—	50·8	50·00	49·5

Der Körper muss somit, soweit überhaupt bei der amorphen Natur desselben eine Identificierung möglich ist, mit dem von Hantzsch dargestellten Baryumsalze als identisch angesehen werden.

Das Product ist feucht dunkelbraun, als trockenes Pulver bräunlichgelb gefärbt.

Den von Hantzsch angegebenen Krystallwassergehalt konnten wir nicht ermitteln; bei mehreren Versuchen enthielt das lufttrockene Salz mehr Wasser als Hantzsch angibt. Das bei 150° getrocknete Salz ist äußerst hygroskopisch. Da dasselbe in Alkohol und den anderen Lösungsmitteln unlöslich, in Wasser in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich schwer löslich ist, so ist eine Reinigung durch Umkrystallisieren nicht möglich, und man muss daher von vornherein darauf Bedacht nehmen, möglichst hellfarbiges Baryumsalz zu erzeugen. Dies geschieht am besten in folgender Weise:

20 g chemisch reines Baryumhydroxyd werden in etwa 100 cm^3 Wasser gelöst und in die auf dem Wasserbade auf etwa 70° erwärmte Flüssigkeit die Lösung von 5 g Tribromphloroglucin in Alkohol unter Umschütteln langsam eintropfen gelassen. Zur Vollendung der Reaction wird einige Zeit erwärmt, heiß mit Essigsäure angesäuert und nach dem Erkalten über ein gehärtetes Papierfilter filtrirt und gewaschen. Man trocknet Filter und Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure und den Niederschlag sodann gepulvert bei 150° .

Aus 5 g Tribromphloroglucin erhält man auf diese Weise $1 \cdot 2 \text{ g}$ analysenreine trockene Substanz, während theoretisch $3 \cdot 7 \text{ g}$ verlangt wird.

Versuche, aus diesem Baryumsalz das freie Dioxydiketopentamethylen oder Derivate desselben darzustellen, waren nach den Erfahrungen von Hantzsch ziemlich aussichtslos. Ein Versuch zur directen Acetylierung ergab in der That kein positives Resultat.
