

Über den Einfluss der eintretenden Radicale auf die Tautomerie des Phloroglucins

von

Felix Kaufler.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1900.)

Der Umstand, dass das Phloroglucin sich bei gewissen Reactionen als Keton, bei anderen als Phenol verhält, war die Veranlassung, die Bedingungen, von denen dieses differente Verhalten abhängt, einer Untersuchung zu unterziehen, um hiedurch Anhaltspunkte für das Verständnis des Verhaltens dieses Körpers zu gewinnen.

In der vorliegenden Arbeit wurden nur solche Körper untersucht, welche durch Einwirkung von Halogenderivaten auf Phloroglucin in Gegenwart von Alkali entstehen.

Von den auf solche Weise entstehenden Substanzen sind folgende unzweifelhaft als Derivate der Phenolform aufzufassen: Die durch Chloracetessigester gebildeten Furanderivate,¹ das Triacetylphloroglucin, sowie das Tribenzoylphloroglucin. Bezüglich des letzteren bestand eine Unklarheit infolge der Angabe von Skraup,² dass bei der Verseifung zwar die gesammte Benzoesäure, aber fast kein Phloroglucin erhalten wird. Eine Wiederholung des bezüglichen Versuches war daher geboten.

Das Tribenzoylphloroglucin wurde mit mäßig concentrirtem alkoholischen Kali vier Stunden gekocht und die

¹ Lang, B., XIX, 2934.

² Skraup, Monatshefte für Chemie, X, 723.

verdünnte Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wodurch das Phloroglucin quantitativ aus der Kaliverbindung freigemacht wird. Nach dem Ausschütteln der Lösung mit Amylalkohol und Übertreiben desselben mit Wasserdampf krystallisierte aus dem Rückstande das Phloroglucin in reichlicher Menge aus und wurde durch Schmelzpunkt (200°) und Krystallwasserbestimmung identifiziert.

0·3254 g Substanz verloren bei 100° 0·0716 g Wasser, entsprechend 22·00%.
Berechnet aus $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ 22·22% H_2O .

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass im geschlossenen Röhrchen der Schmelzpunkt des Hydrates $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ bei 113 bis 116° liegt, und dass bei schnellem Erhitzen auch im offenen Röhrchen bei dieser Temperatur ein vorübergehendes Schmelzen beobachtet werden kann.

Es erscheint somit für das Tribenzoylphloroglucin ein völlig normales Verhalten als Benzoessäurephloroglucinester festgestellt.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich in das Phloroglucinmolecül Kohlensäure einführen lässt, war es von Interesse, die Reaction von Chlorkohlensäureester auf Phloroglucin durchzuführen, wie dies bereits Weidel und Wenzel¹ bei den Homologen gethan haben, und zu untersuchen, ob der entstehende Körper thatsächlich ein echter Kohlensäureester des Phloroglucins sei.

Beim Schütteln von einem Molecüle Phloroglucin in einer wässerigen Lösung von vier Molecülen Kaliumhydroxyd unter langsamem Zusatze von fünf Molecülen Chlorkohlensäureester bei sehr guter Kühlung entstand ein Öl, welches, ausgeäthert und getrocknet, bei 19 mm zwischen $245\frac{1}{2}$ und 247° (uncorr.) vollständig überdestillierte; in der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren.

- I. 0·2023 g Substanz ergaben 0·3880 g Kohlensäure und 0·0970 g Wasser.
- II. 0·1948 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·3808 g Jodsilber.
- III. 0·2228 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·4337 g Jodsilber.

¹ Weidel und Wenzel, Monatshefte für Chemie, XIX, 229, 266.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_6H_3OH(OCOOC_2H_5)_2$	$C_6H_3(OCOOC_2H_5)_3$
C	52·31	—	—	53·33	52·63
H	5·33	—	—	5·18	5·26
OC_2H_5 ..	—	37·46	37·31	33·33	39·47

Nachdem bei höher äthoxylirten Körpern der Phloroglucinreihe sich oft ein Minus in der erhaltenen Äthoxylzahl zeigt, so ist mit Rücksicht auf das Resultat der Verbrennung der Körper als Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester zu bezeichnen.

Behufs Verseifung wurde die alkoholische Lösung des Körpers mit alkoholischem Natron versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war totale Verseifung eingetreten. Beim Ansäuern der Lösung in der Kälte zeigte sich keinerlei Fällung; es war also keine Carbonsäure gebildet worden. Die Isolierung des Phloroglucins wurde auch hier durch Einleiten von Kohlensäure vorgenommen und die entsprechende Menge desselben zurückerhalten. Nachdem der Körper auch sonst mit dem Phloroglucintricarbonsäureester keine Ähnlichkeit zeigt, beispielsweise bei dem Versuche, ihn zu acetylieren, langsam unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in das Triacetylphloroglucin übergeführt wird, so ist er als Derivat des Phloroglucins in der Phenolform anzusprechen.

Wurde die Darstellung des Kohlensäureesters nicht in der Kälte durchgeführt, so ergab das Product niederere Äthoxylzahlen; die Versuche, einen Dikohlensäureester herzustellen, scheiterten jedoch an der leichten Verseifbarkeit der Körper, die eine Trennung in einen alkalilöslichen und unlöslichen Theil unmöglich machten, indem beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Kali schon vollständige Zersetzung eintrat und das Kalilösliche vorwiegend Phloroglucin war.

Von den Derivaten des Phloroglucins in der Ketoform, die durch Reaction mit Halogenderivaten in Gegenwart von Alkali entstehen, sind bis jetzt bekannt das Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin, die Monomethyläther des Penta- und Tetramethylphloroglucins, sowie die analogen Äthylderivate, die

sämmtlich beim Kochen von alkalischer Phloroglucinlösung mit Halogenalkyl entstehen, und zwar sind diese Pseudoäther die einzigen nachgewiesenen Producte dieser Reaction.

Nachdem Lang in seiner bereits angeführten Arbeit bei Anwendung von drei Molecülen Natrium auf ein Molecül Phloroglucin in absolut alkoholischer Lösung Resultate erzielt hatte, die sich nur aus einem Salze $C_6H_3OH(ONa)_2$, respective $C_6H_3(ONa)_3$ erklären lassen, so dass er direct von Dinatrium- und Trinatriumphloroglucin spricht, so wurde, genau entsprechend seinen Angaben, Phloroglucin in absolutem Alkohol gelöst, die drei Atomen Natrium entsprechende Menge in absolutem Alkohol hinzugefügt und hierauf mit einem Überschusse von Jodmethyl zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde in einen alkalilöslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt.

Der unlösliche Theil war ein Öl, aus dem lange Nadeln auskrystallisierten, die auf Thonplatten vom Öle befreit und, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 77° schmolzen und vollständig die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse des Hexamethylphloroglucins zeigten (Schmelzpunkt 80 bis 83°).

Eine Methoxylbestimmung (von 0.2161 g Substanz) ergab die vollständige Abwesenheit von Methoxylgruppen.

- I. 0.2162 g Substanz ergaben 0.5372 g Kohlensäure und 0.1580 g Wasser.
 II. 0.1728 g Substanz ergaben 0.4321 g Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6(CH_3)_6O_3$
C	67.80	68.20	68.51
H	8.12	—	8.57

Das von den Krystallen abgesaugte Öl war aller Wahrscheinlichkeit nach Pentamethylphloroglucinmonomethyläther.

Der alkalilösliche Theil wurde mit Wasserdampf überdestilliert. Die Methoxylbestimmung des mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheiles ergab nur Spuren von Methoxyl, die von Verunreinigungen herrühren dürften. Die Anwesenheit von echten Äthern in irgendwie namhafter Menge ist somit auch in diesem Antheile ausgeschlossen.

Hieraus geht hervor, dass die Menge des Alkalis ganz ohne Einfluss auf den Ort des Eintrittes der Alkylgruppen ist und dass andererseits auch die ausschließliche Anwesenheit des von Lang supponierten Trinatriumphloroglucins in der Lösung einigermaßen fraglich erscheint. Dagegen spricht auch der Umstand, dass der durch drei Atome Natrium in absolut alkoholischer Phloroglucinlösung entstehende Niederschlag seiner Zusammensetzung nach zwischen das Mono- und Dinatriumsalz fällt; allerdings war wegen der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers eine genaue Analyse unmöglich.

Wurden die Lösungen von Phloroglucin und Natrium nach ihrer Vereinigung im Vacuum eingedampft und getrocknet, so reagierte der Rückstand beim Kochen mit Jodmethyl weder unter Bildung von echten Äthern, noch von Pseudoderivaten des Phloroglucins, indem beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung des Rückstandes und Ausäthern nur Phloroglucin erhalten wurde, wie die Analyse des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Productes beweist.

Der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen lag bei 113 bis 116°, jener im offenen bei 204°, es lag somit reines Phloroglucin ohne jede Beimengung der viel tiefer schmelzenden Äther oder Pseudoäther vor.

Es ist somit ziemlich unwahrscheinlich, dass wir die Alkylierung derart auffassen können, als ob direct an Stelle des Metalles das Alkyl trete.

Benzyläther des Phloroglucins.

Nachdem weder Variationen in der Metallmenge, noch im Lösungsmittel von Einfluss bezüglich der Bildung von Pseudoäthern waren, so wurden Versuche mit anderen halogenisierten Kohlenwasserstoffen angestellt, die mit den bereits angewendeten — Methyl- und Äthyljodid — ähnlich sind. Zunächst wurde auf ganz analoge Weise, wie Herzig und Zeisel die Pseudoäther des Phloroglucins dargestellt haben, Benzylchlorid auf alkalische Phloroglucinlösung einwirken gelassen, und zwar im Mengenverhältnisse von 8 Molecülen Benzylchlorid auf die alkoholische Lösung von 7 Molecülen Kaliumhydroxyd und 1 Molecül Phloroglucin.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterblieb eine schmierige Masse, die in Äther aufgenommen und in einen alkalilöslichen und alkaliunlöslichen Theil getrennt wurde.

Alkalilöslicher Theil.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine klebrige braune Masse aus, die zur Reinigung in Lauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, aufgelöst und fractioniert mit Säure ausgefällt wurde. Die reinste Fraction wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser fractioniert ausgefällt und das Verfahren so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant war. So wurde ein feines lichtgelbes Pulver erhalten, das bei 62 bis 64° schmilzt, in den meisten Solventien sehr leicht löslich ist, aus Alkohol oder Aceton durch Wasser als Öl ausgefällt wird und in krySTALLISIRTER Form nicht erhalten werden konnte.

0·1909 g Substanz ergaben 0·5480 g Kohlensäure und 0·0995 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3OH(OC_7H_7)_2$
C	78·29	78·43
H	5·79	5·88

Es entstand somit der Phloroglucindibenzyläther.

Alkaliunlöslicher Theil.

Nach der Entfernung des alkalilöslichen Antheiles hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers das Alkaliunlösliche im Gemische mit Benzylalkohol und Benzylchlorid, die im Vacuum bei 140° abdestilliert wurden. Durch eine Analyse des so zurückbleibenden Rohproductes wurde zunächst constatirt, dass eine Bildung von mehr als dreifach substituierten Benzylderivaten des Phloroglucins nicht eingetreten war. Die Reinigung geschah auch hier durch wiederholte fractionierte Fällung aus Eisessig. Der gereinigte Körper schmilzt bei 39 bis 41° und zeigt in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen Übereinstimmung mit dem Dibenzylderivat.

0·1845 g Substanz ergaben 0·5561 g Kohlensäure und 0·1002 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_7H_7)_3$
C	82·20	81·82
H	6·03	6·06

Der Umstand, dass bei der Benzilylierung nur ein alkali-lösliches Diderivat und ein alkaliunlösliches Triderivat entstehen, lässt sich nicht anders erklären, als dass beide Körper die echten Dibenzyl-, respective Tribenzyläther des Phloroglucins sind.

Die Phloroglucinbenzyläther sind äußerst beständig; es gelang weder durch alkoholisches Kali, noch durch Schwefelsäure verschiedener Concentration eine Verseifung herbeizuführen. Rauchende Jodwasserstoffsäure spaltet beim Erhitzen zwar Benzyljodid ab, gleichzeitig verharzt jedoch der Rückstand.

Wird zur Bildung der Benzyläther anstatt Benzylchlorid Benzyljodid angewendet, so sind die entstehenden Producte dieselben, so dass also dem Halogen ein Einfluss auf den Gang der Reaction bei der Bildung von echten Äthern nicht zugeschrieben werden kann.

Benzyläther des Dimethylphloroglucins.

Analog wie das Phloroglucin wurde Dimethylphloroglucin benzilyert und die entstehenden Körper auf gleiche Weise gereinigt.

Dimethylphloroglucindibenzyläther, Sm. P. 60°:

0·1909 g Substanz ergaben 0·5549 g Kohlensäure und 0·1135 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OC_7H_7)_2$
C	79·27	79·05
H	6·60	6·59

Dimethylphloroglucintribenzyläther-Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen:

0·1984 g Substanz ergaben 0·5935 g Kohlensäure und 0·1172 g Wasser

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_7H_7)_3$
C	81·60	82·02
H	6·57	6·57

Die Benzylisierung des Dimethylphloroglucins verläuft somit ganz gleich mit jener des Phloroglucins, und nachdem die entstehenden Producte sich vollständig analog verhalten, wurde von der Darstellung der Benzylderivate der übrigen Phloroglucinhomologen abgesehen.

Die Ursache, warum das Benzylchlorid vollständig verschieden von den niederen Halogenalkylen reagiert, kann entweder in der elektronegativen Natur der Phenylgruppe oder in der Größe, beziehungsweise in der räumlichen Configuration des Benzylrestes erblickt werden. Um hier eine Entscheidung treffen zu können, wurde die Reaction der nächsten Homologen des Äthyljodids — des Propyl- und Isopropyljodids — auf das Phloroglucin untersucht. Nachdem es sich hier nur um den Nachweis handelte, in welcher Form das Phloroglucin reagiert, wurde nur der alkaliunlösliche Antheil des Reaktionsgemisches untersucht, zumal da die Reinigung des alkalilöslichen Theiles infolge seiner Zersetzung bei der Destillation im Vacuum schwierig gewesen wäre.

Die Darstellung der Propyl- und Isopropylderivate geschah nach dem bekannten von Herzig und Zeisel für die Alkylierung angegebenen Verfahren. Die ätherische Lösung des Alkaliunlöslichen wurde wiederholt mit schwefliger Säure und mit Alkali gewaschen, nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vacuum getrocknet und destilliert.

I. Reaction von Normalpropyljodid auf Phloroglucin.

Das alkaliunlösliche Reactionsproduct war ein lichtgelbes Öl, das bei 22 *mm* zwischen 190° und 217° übergieng. In der Kältemischung wurde es fest, ohne zu krystallisieren. Die Producte von zwei Darstellungen, bei denen im ersten Falle (Darst. I) auf 1 Molecül Phloroglucin 6 Molecüle KOH und 7 Molecüle C_3H_7J , im zweiten Falle (Darst. II) $7\frac{1}{2}$ Molecüle

KOH und $8\frac{1}{2}$ Molecüle C_3H_7J in Anwendung gekommen waren, ergaben folgende Analysenresultate:

Darst. I. 0·2177 g Substanz ergaben 0·5884 g Kohlensäure und 0·2067 g Wasser.

0·2289 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·2013 g Jodsilber.

Darst. II. 0·1491 g Substanz ergaben 0·4020 g Kohlensäure.

0·1444 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·1341 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Tetrapropylphloroglucin	Pentapropylphloroglucin
O	73·71	73·54	73·47	75·00
H	10·54	—	10·20	10·71
OC_3H_7	22·08	23·35	—	—

II. Reaction von Isopropyljodid auf Phloroglucin.

Der alkaliunlösliche Antheil des Reactionsproductes war ein gelbliches Öl, das bei 15 *mm* zwischen 180° und 188° übergieng und in der Kältemischung fest wurde, ohne zu krystallisieren. Auch hier wurden zwei Darstellungen mit denselben Mengenverhältnissen wie beim Phloroglucin vorgenommen.

Darst. I. 0·1920 g Substanz ergaben 0·5101 g Kohlensäure und 0·1764 g Wasser.

0·1778 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·3710 g Jodsilber.

Darst. II. 0·1506 g Substanz ergaben 0·4019 g Kohlensäure und 0·1305 g Wasser.

0·1769 g Substanz ergaben nach Zeisel 0·3770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	Triisopropylphloroglucin	Tetraisopropylphloroglucin
C	72·45	72·77	71·43	73·47
H	10·20	9·63	9·52	10·20
OC_3H_7	52·4	53·5	—	—

Aus den Analysenresultaten ergibt sich zunächst, dass durch Normalpropyljodid mehr Alkylreste eintreten, als durch

Isopropyljodid, indem das Reactionsproduct mit Isopropyljodid in der Mitte zwischen einem Tri- und einem Tetrasubstitutionsproducte steht, während die Zusammensetzung des mit Normalpropyljodid erhaltenen zwischen Tetra- und Pentapropylphloroglucin liegt, wenngleich näher zum Tetrasubstitutionsproducte. Über die Stelle, an der die Substitution eingetreten ist, gibt die Zeisel'sche Alkoxybestimmung Aufschluss, indem sie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen Alkylgruppen bestimmen lässt, und somit die Vertheilung der Alkylgruppen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff anzeigt. Berechnet man aus den Analysen die durchschnittlich in ein Molecül Phloroglucin eingetretenen Alkylgruppen, sowie die Zahl der an Sauerstoff gebundenen, so ergeben sich folgende Resultate:

		Eingetretene C_3H_7 -Gruppen		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Propyl.....	I	4·14	1·12	3·02
	II	4·04	1·17	2·87
Isopropyl	I	3·44	2·40	1·04
	II	3·62	2·52	1·10

Für die anderen analogen, in dieser Arbeit betrachteten Substitutionsproducte ergibt sich folgendes Bild:

		Eingetretene Substituenten		
		Totale	an O gebunden	in den Kern
Methyl, Äthyl	Maximum.....	6	0	6
	Minimum	5	1	4
Benzyl		3	3	0
Acidyl		3	3	0

Während also Propyljodid der Hauptmenge nach anscheinend unter Bildung von biscundären kernsubstituierten Monoäthern und wenig höher alkoxyhaltigen Körpern reagiert, bewirkt Isopropyljodid die Entstehung eines Gemisches von Äthern, unter denen der echte Triäther in erheblicher Menge vorhanden sein muss und das von Monoäthern höchstens geringe Spuren enthalten kann. Die Propylgruppe schließt sich somit an die Methyl- und Äthylgruppe an, bei denen sich im alkaliumlöslichen Theile Körper wie Tetramethylphloroglucinmonomethyläther und Pentamethylphloroglucinmonomethyläther vorfinden. Allerdings findet schon vom Äthyl zum Propyl eine Abnahme in der Bildung von Pseudoäthern statt, indem unter den entstehenden alkaliumlöslichen Substitutionsproducten des Methyls und Äthyls keines weniger als fünf Alkylgruppen und unter diesen höchstens eine an Sauerstoff gebundene enthält und sogar — beim Methyl — sehr beträchtliche Mengen alkoxyfreie Product (Hexaalkylphloroglucin) entstehen, während beim Propyl der Durchschnitt der eingetretenen Alkylgruppen stark unter fünf liegt und der Durchschnitt der an Sauerstoff gebundenen etwas mehr als eine beträgt. Noch weit mehr entfernen sich hievon die Isopropylsubstitutionsproducte, die sich schon den echten Phenolderivaten nähern, da hier die Kernsubstitution gegenüber der Ätherbildung stark zurücktritt.

Dieses von der Größe des Alkyls abhängige verschiedene Verhalten macht sich bereits beim Übergange vom Methyl zum Äthyl geltend, indem hier — wenn auch die entstehenden Producte genau analog sind — in den relativen Mengenverhältnissen insoferne ein Unterschied zu bemerken ist, als bei der Methylierung das Hexamethylphloroglucin eines der Hauptproducte ist, während bei der Äthylirung das Hexaäthylphloroglucin nur in sehr untergeordneter Menge entsteht.

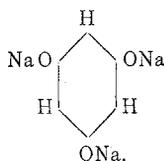
Die Art und Weise, in der halogenisierte Kohlenwasserstoffe mit dem Phloroglucin reagieren, ist somit abhängig von der Größe und der räumlichen Configuration des eintretenden Substituenten, indem bei größer werdendem Molecül und bei Verzweigung der Kohlenstoffkette die Tendenz zur Bildung von Pseudoäthern mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylreste vollständig zu verschwinden; man könnte

nun allerdings dem elektronegativen Charakter der Phenylgruppe einen Einfluss zuschreiben, allein auch ohne diese Annahme erscheint der Reaktionsverlauf vollständig plausibel, so dass voraussichtlich auch schon bei genügend großen und verzweigten aliphatischen Ketten, wie beim Tertiärbutyl, nur echte Äther entstehen werden.

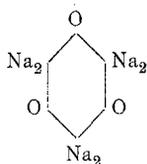
Sauerstoffhaltige Radicale reagieren ausschließlich mit der Phenolform.

Versucht man, sich diesen Reaktionsverlauf auf Grund des bisher angenommenen Schemas vorzustellen, nach dem die Alkylierung als Ersatz eines Metallatoms durch Eintritt von Alkyl an derselben Stelle aufgefasst wird, so stößt man auf erhebliche Schwierigkeiten.

Die Reaction mit einer Reihe von Körpern, z. B. mit Benzylchlorid, Acetylchlorid, veranlasst zur Annahme der Existenz eines Salzes:



Die Entstehung der Hexaalkylderivate steht in Gegensatz zu dieser Annahme und lässt sich am einfachsten durch die Anwesenheit des Salzes



erklären.

Keine der beiden hypothetischen Verbindungen genügt aber zur Erklärung der Verhältnisse bei der Reaction mit Propyljodid und Isopropyljodid.

Nach dem Ergebnisse der Titration und der Neutralisationswärme wäre am ehesten ein — allerdings stark hydrolysiertes — Dinatriumsalz anzunehmen.¹

¹ Herzig und Kaserer, Monatshefte für Chemie, XXI.

Diese Schwierigkeit lässt sich aber umgehen, wenn man in der Lösung alle tautomeren Salze des Phloroglucins als nebeneinander existierend annimmt.

Wenn nun je nach der Größe und räumlichen Anordnung der Radicale die Reaction entweder nur mit den tertiären oder nur mit den secundären Formen der Salze vor sich gehen sollte, so wäre im Verschwinden der einen Form die Möglichkeit oder vielmehr die Nothwendigkeit der Nachbildung derselben immer wieder gegeben, und so wäre es erklärt, dass die Endproducte nur von der einen Art sind, während in der Lösung Salze verschiedener Formen existieren.

Für diese Auffassung ist es selbstverständlich ganz gleichgiltig, ob man die Reaction den ionisierten oder nichtionisierten Salzen zuschreibt.

Es muss aber betont werden, dass die neuerdings von Nef¹ entwickelte Theorie der Alkylierung in diesem Falle auch vollkommen genügt, insoferne als sie das gesammte vorliegende experimentelle Material ebenso gut aufklärt wie die vorerwähnte Vorstellungsweise.

Nach Nef ist die Rolle des Alkalis bei der Alkylierung die, dass es aus den halogenisierten Kohlenwasserstoffen Halogenwasserstoff abspaltet. Die so entstandenen zweiwertigen Reste lagern dann das zu alkylierende Product an, welches infolge der Hydrolyse immer zum Theile im freien Zustande vorhanden sein muss.

Die Art des entstandenen Körpers hängt in unserem Falle dann wieder nur davon ab, in welcher Richtung — je nach seiner Configuration — der zweiwertige Rest das Phloroglucin anzulagern befähigt ist. Die Reaction mit Säurechloriden lässt sich ganz analog durch Addition der zweiwertigen Gruppe

$$RC \begin{array}{l} \diagup O- \\ \diagdown Cl \end{array} \quad \text{und darauffolgende Halogenwasserstoffabspaltung erklären.}$$

Zur vollkommenen Aufhellung der in Betracht kommenden Verhältnisse müssen beide Arten der Auffassung die tautomeren Reaktionsformen des Phloroglucins als gegeben annehmen,

¹ Nef, *Annalen*, 270 267, 280 291, 298 202.

insoferne, als dieselben sich nicht als Consequenzen dieser Theorien ergeben.

Bei auftretenden sterischen oder anderen Verhinderungen muss in beiden Fällen die durch den Sauerstoff vermittelte Substitution, respective Anlagerung, als die bevorzugte angesehen werden. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bischoff,¹ welcher im Falle sterischer Hinderung die Verkettung mittelst Sauerstoff constatieren konnte.

Dort, wo mit der einzuführenden Gruppe bereits größere Atomcomplexe — wie beim Benzylreste — verbunden sind, wird eine Substitution oder Anlagerung des Phloroglucinkernes räumlich verhindert sein, und die Reaction mit dem Hydroxylwasserstoff stattfinden; bei kleinen Gruppen ist die Kernanlagerung, respective Kernsubstitution möglich und findet nach Analogie der Methylierung entocarbonyler Methylengruppen ungehindert statt. Bei größeren oder verzweigten Ketten, wie Propyl und Isopropyl, nimmt die Leichtigkeit der Bildung von Kernsubstitutionsproducten ab und es bilden sich in dem Maße, als die Reaction des Kernes erschwert ist, die echten Äther. Dasselbe gilt von den einfachen sauerstoffhaltigen Gruppen, welche durchwegs an den Sauerstoff treten.

Die Art der entstehenden Producte erklären also beide Theorien gleich gut, während die eigentliche Ursache der tautomeren Reactionsformen des Phloroglucins nach wie vor in der leichten Verschiebbarkeit der Wasserstoffatome und der subsequenten Verschiedenheit der reagierenden Phloroglucinreste zu suchen wäre.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Herzig, auf dessen Anregung ich die vorliegende Arbeit unternommen habe, meinen wärmsten Dank für die thatkräftige Unterstützung auszusprechen, die er mir bei diesen Versuchen angedeihen ließ.

¹ Bischoff, B., XXXII, 1945.