

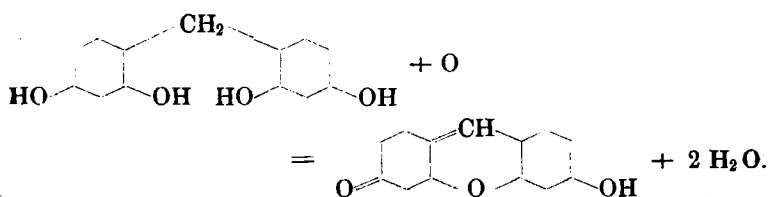
22. Leopold Kahl: Ueber Condensationsproducte von Aldehyden mit Phenolen und Phenolcarbonsäuren und davon derivirende Diphenylmethanfarbstoffe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 21. Januar.)

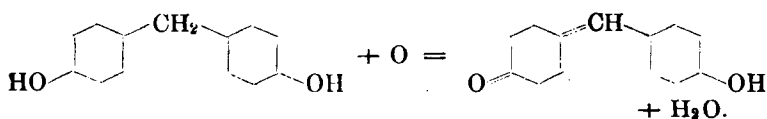
Oxyfluorone entstehen nach R. Möhlau und P. Koch¹⁾ aus solchen Condensationsproducten von Aldehyden mit phenolartigen Verbindungen, welche der Bedingung genügen, dass sie im Molekül mindestens vier Hydroxylgruppen enthalten, von denen sich zwei in Para- und zwei andere in Ortho-Stellung zu dem die beiden carbocyclischen Radicale bindenden Aldehydrest befinden.

Dieser Forderung entspricht das Methylendiresorcin, welches in Formaldehydoxyfluoron überführbar ist.



Ist die für die Entstehung von Fluoresceinfarbstoffen nothwendige Bildung des Pyronringes durch das Fehlen der beiden orthoständigen Hydroxyle ausgeschlossen, so kann die Oxydation des Condensationsproductes zu einer aurinartigen Verbindung führen.

Das einfachste derartige Aurin, das Formaurin, könnte durch Oxydation des *p*-Dioxydiphenylmethans gebildet werden.



Von diesen Gesichtspunkten aus wurde nachstehende Untersuchung auf Veranlassung von Prof. Möhlau unternommen.

I. Aldehyde und Phenole.

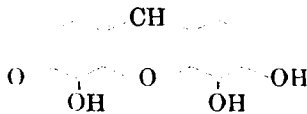
Aus der Zusammensetzung der durch Arbeiten von Baeyer und seinen Schülern Claus, Michael, Claisen, Caro, Möhlau und Koch bekannt gewordenen Condensationsproducte von Aldehyden mit Phenolen lässt sich schliessen, dass sich der Formaldehyd mit Phenolen stets im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen verbindet.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2887.

Der Acetaldehyd zeigt dieses Verbindungsverhältniss nur bei der Vereinigung mit einwerthigen Phenolen; mit mehrwerthigen Phenolen tritt er dagegen auch oder ausschliesslich im Verhältniss von zwei Molekülen Aldehyd zu zwei Molekülen Phenol zusammen. Das Gleiche gilt vom Benzaldehyd.

Einwirkung von Formaldehyd auf Pyrogallol.

Das Methylendipyrogallol wurde auf seine Ueberführbarkeit in das Formaldehydtrioxyfluoron,

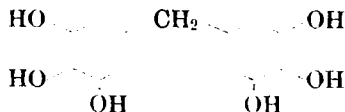


besonders deshalb geprüft, weil ein Vergleich desselben mit dem aus Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol entstehenden Gallein wegen der nahen Beziehung beider Körper von Interesse war.

Das schon von Caro¹⁾ beschriebene Methylendipyrogallol erhält man in besserer Ausbeute unter folgenden Bedingungen:

50 g Pyrogallol, in 250 ccm Wasser gelöst, versetzt man mit 15 g Formaldehydlösung von 40 pCt. und fügt sodann langsam unter Rühren concentrirte Salzsäure so lange hinzu, bis der sofort entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt. Dazu braucht man annähernd 125 ccm. Man lässt nun das Reaktionsgemisch 2—3 Stunden stehen, wobei die ganze Masse gelatineartig erstarrt. Das Product wird mit Wasser gewaschen, auf Thontellern an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 16 pCt. des angewendeten Pyrogallols. Der geringste Ueberschuss der von der Theorie geforderten Aldehydmenge hat die Bildung einer zähen, filzartigen, röthlichen Masse zur Folge, welche zum Unterschiede von Methylendipyrogallol in Alkalien unlöslich ist. Von der Concentration der Salzsäure ist die Entstehung dieses Productes unabhängig.

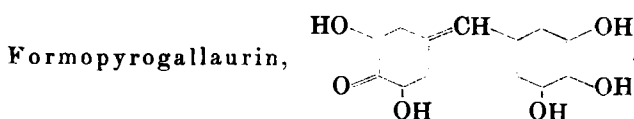
Die angestrebte Umwandlung des Methylendipyrogallols in Formaldehydtrioxyfluoron liess sich auf keine Weise erreichen. Es wird dies erklärlich, wenn man annimmt, dass die Zusammensetzung des Methylendipyrogallols durch die Formel



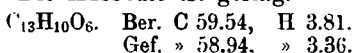
ausgedrückt wird. Eine solche Verbindung sollte aber durch Oxydation in das Analogon des Pyrogallaurins von Caro²⁾ in der Diphenylmethanreihe überführbar sein. Dies ist in der That der Fall.

¹⁾ Diese Berichte 25, 947.

²⁾ Diese Berichte 25, 2675.



Beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure erfährt das Methylendipyrogallol eine Veränderung, die sich durch eine braunrothe Färbung und durch die Entwicklung von schwefeliger Säure zu erkennen giebt. Bei 100° getrocknete Substanz wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gelöst, und die Lösung im geschlossenen Gefässe 24 Stunden der Ruhe überlassen. Lässt man darauf die schwefelsaure Lösung in offener Schale sich durch Wasseranziehung allmählich verdünnen, so fällt der neue Farbkörper in schwarzen, undurchsichtigen, krystallinischen Körnchen aus. Zur Reinigung wurde er nach dem Auswaschen in heissem Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch heissen salzsäurehaltigen Alkohol wieder abgeschieden. Die nach 24 Stunden ausgefallenen Krystalle, welche sich als schwefelfrei erwiesen, wurden nach dem Trocknen bei 135° analysirt. Die Ausbeute ist gering.

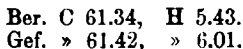


Das Formopyrogallaurin stellt ein schwarzes, metallisch-glänzendes Pulver dar, welches in heissem Wasser ziemlich löslich ist und durch Ansäuern der Lösung wieder abgeschieden wird. In Alkohol löst es sich wenig, in kohlen-sauren Alkalien leicht mit braungrauer Farbe, in Aetzalkalien mit grüner Farbe. Die Farbe ist sehr unbeständig und geht alsbald in ein schmutziges Grau über. Es ist ein Beizenfarbstoff, welcher gebromte Wolle violett anfärbt.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Pyrogallol.

Die Condensation von Acetaldehyd mit Pyrogallol liefert unter verschiedenen Bedingungen zwei Condensationsproducte, ein krystallinisches und ein amorphes.

50 g Pyrogallol wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit der einem halben Molekül entsprechenden Menge (8.8 g) Acetaldehyd versetzt. Sodann wurden langsam unter stetem Schütteln 125–150 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung farbloser Krystalle. Als sich dieselben nicht weiter vermehrten, wurden sie nach dem Erkalten abfiltrirt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Das trockene Product wurde aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus nicht vollkommen gesättigten Lösungen krystallisirt es in Nadeln, aus gesättigten in Prismen. Die im Exsiccator bis zur Gewichtconstanz getrocknete Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.



Das Krystallwasser verliert sie beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 110°

$C_{16}H_{16}O_6$. Ber. C 63.15, H 5.26.
Gef. » 62.83, » 5.28.

Hiernach ist der Körper aus zwei Molekülen Acetaldehyd und zwei Molekülen Pyrogallol durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Er ist schwer löslich in absolutem Alkohol, Aether, Aceton, Methylalkohol und Essigäther, leichter in verdünntem Aethylalkohol. In kohlen sauren Alkalien löst er sich schwer mit gelbbrauner Farbe. Von ätzenden Alkalien wird er leicht aufgenommen. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft anfangs roth, dann gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure ist er auch in der Wärme unlöslich. Der Farbstoffbildung ist er nicht zugänglich. Beim Erhitzen zersetzt er sich ohne zu schmelzen.

Führt man die Condensation bei Gegenwart überschüssigen Aldehyds und bei gewöhnlicher Temperatur aus, so resultirt ein amorphes Product, welches seiner uerquicklichen Eigenschaften halber nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von Formaldehyd auf Naphtoresorcin.

Das von P. Friedländer und H. Rüdts¹⁾ beschriebene 1.3-Dioxynaphtalin zeigt in mehrfacher Hinsicht die Eigenschaften und das Verhalten des Resorcins; es wird daher auch als Naphtoresorcin bezeichnet. Mit Formaldehyd condensirt es sich zu Methylendinaophtoresorcin, welches in Formaldehydoxynaphtofluoron überführbar ist.

Methylendinaophtoresorcin, $CH_2 < \begin{matrix} C_{10}H_5(OH)_2 \\ C_{10}H_3(OH)_2 \end{matrix}$

Zu dessen Darstellung wurden 5 g Naphtoresorcin²⁾ in 100 cem Wasser gelöst. Die schwach opalescirende, durch Behandeln mit Thierkohle geklärte Lösung wurde mit 2 g concentrirter Salzsäure und dann mit 2 g Formaldehydlösung von 40 pCt. versetzt. Die Mischung trübte sich alsbald und schied einen Krystallbrei des Condensationsproductes ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und in dieser Form nach dem Trocknen bei 130° analysirt, da es sich beim Umlösen stark röthet.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75.90, H 4.82.
Gef. » 75.24, » 4.90.

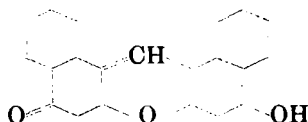
Das Methylendinaophtoresorcin bildet im reinen Zustande ein aus unregelmässigen Blättchen bestehendes farbloses Krystallpulver. In

¹⁾ Diese Berichte 29, 1609.

²⁾ Für freundliche Ueberlassung reinen Naphtoresorcins (Schmp. 124°) sind wir den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zu Dank verpflichtet.

heissem Wasser ist es sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. In Alkohol, Aether und Eisessig löst es sich leicht, desgleichen in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien und zwar mit gelber Farbe. Letztere Lösungen färben sich an der Luft erst braungelb, dann braunroth. Es schmilzt unter Röthung bei 164.5°.

Formaldehydoxynaphtofluoron,



Gegenüber dem Methylendiresorcin ist das Methylendinaphtoresorcin insofern wesentlich reactionsfähiger, als es sich in concentrirter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter Entwicklung von schwefliger Säure mit gelbrother Farbe und starker grüner Fluorescenz löst, um in das Oxyfluoron der Naphtalinreihe überzugehen.

Zu dessen Gewinnung wurde ein Theil Methylendinaphtoresorcin in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst und die sich immer tiefer färbende Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage im geschlossenen Gefässe stehen gelassen. Künstliche Erwärmung führt leicht zur Bildung von Sulfosäure. Zur allmählichen Verdünnung durch Wasseranziehung wurde dann die Farbstofflösung in feuchte Atmosphäre gebracht, unter welchen Umständen sich das Oxyfluoron allmählich in kleinen, undurchsichtigen, wavelitförmigen Krystallen abschied. Zur Reinigung wurde es erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und hierauf mehrfach aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Zur Analyse wurde es bei 130° getrocknet.

C₂₁H₁₂O₃. Ber. C 80.77, H 3.85.

Gef. » 80.26, » 4.13.

Das Formaldehydoxynaphtofluoron bildet ein dunkelgelbes bis braunes, körnig krystallinisches Pulver, in Wasser und Alkohol sehr schwer, besser in Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich, in Aether, Aceton und Benzol unlöslich. In kohlen-sauren und ätzenden Alkalien löst es sich mit gelb-rother Farbe und starker gelb-grüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit röthlich-gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz¹⁾.

¹⁾ Ergänzend sei hier bemerkt, dass die gelben Lösungen des Formaldehydoxyfluorons, Formaldehydoxytolufluorons und Acetaldehydoxyfluorons (diese Berichte 27, 2887) in concentrirter Schwefelsäure grüne Fluorescenz zeigen. Möhlau.

II. Aldehyde und Phenolcarbonsäuren.

Bezüglich der Wirkungsweise von Formaldehyd auf Phenolcarbonsäuren beweist die Existenz der Methylendigallussäure und der ferner dargestellten Methylendiresorcylsäure, Methylendisalicylsäure und Methylendikresotinsäure, dass deren Bildung durch Vereinigung eines Moleküls der ersteren mit zwei Molekülen der letzteren erfolgt.

Die Einwirkung von Acetaldehyd auf Phenolcarbonsäuren ist bisher noch nicht studirt worden. Die Untersuchung der sich hierbei bildenden Condensationsproducte wird meist durch deren geringes Krystallisationsvermögen erschwert. Bei ihrer Entstehung sind zwei Moleküle des Aldehyds und zwei Moleküle der Phenolcarbonsäure betheiligt.

Die gleichen Verhältnisse gelten für den Benzaldehyd.

Einwirkung von Formaldehyd auf Salicylsäure.

Die Methylendisalicylsäure wird in fast quantitativer Ausbeute nach dem von J. R. Geigy & Co. beschriebenen Verfahren¹⁾ erhalten.

2 Theile Salicylsäure wurden mit 1 Theil Formaldehydlösung von 40 pCt. und 8 Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver verwandelt hatten. Das mit Wasser ausgekochte Product wurde zur weiteren Reinigung in heisser 50-procentiger Essigsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Wasser ausgespritzt.

Die Methylendisalicylsäure fällt so in feinen, bald erstarrenden Tröpfchen aus. In gut krystallisirtem Zustande konnte sie nicht erhalten werden. In Wasser ist sie sehr schwer, in absolutem und verdünntem Alkohol und in Essigsäure leicht löslich. Nach der Angabe des Patentes schmilzt sie bei 238°. Nach meiner Beobachtung erweicht sie bei dieser Temperatur und schmilzt unter Aufschäumen bei 242°.

$C_{15}H_{12}O_6$. Ber. C 62.50, H 4.16.

Gef. » 62.10, » 4.29.

Formaurindicarbonsäure, $\text{HOOC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{COOH}$
 $\text{O} \qquad \qquad \qquad \text{OH}$

Eingangs wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, dass durch Oxydation des *p*-Dioxydiphenylmethans Formaurin gebildet werden könne. Orientirende Versuche haben jedoch zu einem fassbaren Product bisher nicht geführt. Bei der Methylendisalicylsäure waren dieselben von besserem Erfolge begleitet, indem es gelang, aus dieser Säure eine Dicarbonsäure des Formaurins zu erhalten.

¹⁾ D. R. P. No. 49970.

Löst man 20 g bei 120° getrockneter Methylendisalicylsäure in der Kälte in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und versetzt diese Lösung mit der 1 Mol. N_2O_3 entsprechenden Menge Nitrosylschwefelsäure, so färbt sie sich sofort roth. Um einer Nitrirung vorzubeugen ist es nothwendig, während des Eintropfens der Nitrose gut zu kühlen. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, der orange-flockig ausfallende Farbstoff einige Male mit Wasser digerirt und schliesslich mit Wasser bis zum Sieden des letzteren erhitzt, wobei er zu einem Harz zusammenschmolz. Eine weitere Reinigung gelingt auf Grund der Ueberführbarkeit in eine fast farblose Schwefligsäureverbindung, aus welcher der Farbstoff beim Erwärmen mit verdünnten Säuren regenerirt wird. Schliesslich wurde er mehrfach aus Aceton umgelöst.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.94, H 3.49.

Gef. » 62.26, » 4.22.

Die Formaurindicarbonsäure bildet ein gelb-rothes, in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig leicht lösliches Pulver. In kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit gelblich-rother, in Aetzalkalien mit dunkel-rother Farbe. Die Calcium-, Baryum- und Aluminium-Salze sind in Wasser unlöslich.

Einwirkung von Formaldehyd auf Orthokresotinsäure.

Die Methylendikresotinsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute durch Erhitzen von 2 Theilen Orthokresotinsäure mit 1 Theil Formaldehydlösung von 40 pCt. und 8 Theilen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade dargestellt und durch Auskochen mit Wasser gereinigt. Das für die Analyse verwendete Product wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.55, H 5.06.

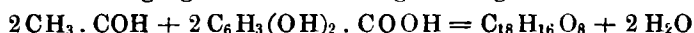
Gef. » 64.43, » 5.01.

Die Methylendikresotinsäure ist in Alkohol, Aether und Essigsäure weniger löslich als die Methylendisalicylsäure. Aus Alkohol und Eisessig krystallisirt sie in Prismen und schmilzt unter Aufschäumen bei 276—277°. In dem Geigy'schen Patent No. 49970 wird der Schmelzpunkt zu 290° angegeben. Bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung durch N_2O_3 wird gleichfalls ein Farbstoff gebildet, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Bemühungen, die Methylendiresorcyllsäure in Formaldehyd-oxyfluorondicarbonsäure überzuführen, scheiterten an der Tendenz dieser Säuren, Kohlendioxyd abzuspalten. Ueber analoge Versuche mit Methylendigallussäure wird demnächst berichtet werden.

Einwirkung von Acetaldehyd auf β -Resorcyllsäure.

Die Vereinigung beider Verbindungen erfolgt nach der Gleichung



auch dann, wenn man nur die für die Bildung von Aethylendiresorcyllsäure nöthige Aldehydmenge in Anwendung bringt.

10 g Resorcyllsäure wurden mit concentrirter Salzsäure überschichtet und mit 1.42 g Acetaldehyd versetzt, gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Tagen war die Reaction beendet indem sich die Resorcyllsäurekrystalle in ein amorphes, farbloses Product verwandelt hatten. Dasselbe wurde mit Wasser ausgekocht und in 50-procentiger Essigsäure gelöst. Nach dem Erkalten wurde von einer geringen Menge eines krystallinischen Körpers abfiltrirt und aus dem Filtrat das Condensationsproduct durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, welches sich in Form kleiner, bald erstarrender Tröpfchen ausschied. Der Körper ist ausserordentlich hygroskopisch und wurde erst bei 24-stündigem Erhitzen auf 135° gewichtsconstant.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8$. Ber. C 60.00, H 4.44.

Gef. » 59.76, » 4.80.

Er ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel in krystallinischer Form erhalten werden. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Gallussäure.

Acetaldehyd wirkt auf Gallussäure ungleich schwieriger und unter anderen Verhältnissen als Formaldehyd ein. 100 g Gallussäure wurden mit concentrirter Schwefelsäure überschichtet und mit 12.9 g Acetaldehyd versetzt. Die Reaction, welche durch öfteres Durchschütteln der Masse unterstützt wurde, geht sehr langsam von statten und giebt sich durch Braunfärbung des Reaktionsgemisches kund. Nach 48-stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt. Der Rückstand wurde sodann zur Entfernung der Gallussäure mit Wasser ausgekocht. Es blieb ein gelb-braunes, in der Kälte erstarrendes Harz ungelöst, welches getrocknet, fein zerrieben und in möglichst wenig heissem, 50-procentigem Alkohol gelöst wurde. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten gut ausgebildete, farblose, prismatische Kryställchen ab, welche von einem gelben Oel umgeben waren. Letzteres wurde durch Waschen mit Alkohol beseitigt und die zurückbleibende Krystallmasse mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung war nach 24-stündigem Erhitzen auf 135° gewichtsconstant.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9$. Ber. C 57.75, H 3.74.

Gef. » 57.24, » 4.41.

Den allerdings nicht scharf stimmenden, analytischen Werthen nach ist sie aus zwei Molekülen Acetaldehyd und zwei Molekülen Gallussäure durch Austritt dreier Moleküle Wasser entstanden. Sie ist in Alkohol und Aether, sowie in Alkalien und Alkalicarbonaten löslich. Letztere Lösungen färben sich an der Luft gelbbraun. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Nitrosylschwefelsäure violett gefärbt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallussäure.

Die Vereinigung beider Verbindungen gelang in folgender Weise:

20 g Gallussäure wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren in 200 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und sodann mit 6.2 g Benzaldehyd versetzt. Nach erfolgter Lösung wurde das Reactionsgemisch im geschlossenen Gefässe einige Tage der Ruhe überlassen und dann im flachen Gefäss an die feuchte Luft gestellt. Allmählich schied sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher aus feinen Nadelchen unveränderter Gallussäure, aus Oeltröpfchen unveränderten Benzaldehyds und aus warzigen Kryställchen des Condensationsproductes bestand. Die Masse wurde in Wasser gegossen, filtrirt und der Rückstand in heisses Wasser eingetragen. Das ungelöst bleibende Harz wurde mit Wasser ausgekocht, fein zerrieben und in 50-procentiger Essigsäure gelöst. Daraus krystallisirte das Condensationsproduct in undurchsichtigen, warzigen Kryställchen. Die mehrmals in dieser Weise gereinigte Substanz wurde bei 135° getrocknet.

$C_{28}H_{16}O_8$. Ber. C 70.00, H 3.33.
Gef. » 69.74, » 3.59.

Somit ist der Körper nach der Gleichung

$2 C_6H_5 \cdot CHO + 2 C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH = C_{28}H_{16}O_8 + 4 H_2O$
entstanden.

Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Durch Nitrosylschwefelsäure wird diese Lösung schmutzig rothviolett gefärbt. In kohlen-sauren Alkalien löst er sich schwierig, leichter in Aetzalkalien und Ammoniak mit vergänglicher rothbrauner Farbe.