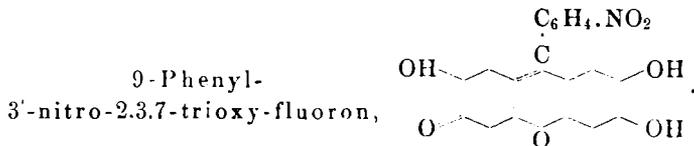


512. E. Heintschel: Zur Condensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

C. Liebermann und S. Lindenbaum¹⁾ haben gezeigt, dass man durch Condensation von 2 Mol. Oxyhydrochinon mit 1 Mol. eines Aldehyds zu beizenziehenden Farbstoffen der Fluorongruppe gelangt, die durch ihre Neigung, Sulfate zu bilden, ausgezeichnet sind. Bei Anwendung von Salicylaldehyd beobachteten sie weiter ein interessantes Nebenproduct, welches durch Zusammentreten von je 1 Mol. beider Componenten zu einem Dioxyxanthen zu Stande kommt. Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Liebermann habe ich diese Untersuchung fortgeführt.

Nachdem ich an einigen Substitutionsproducten des Benzaldehyds den gleichen Verlauf der Reaction festgestellt hatte, schien es wünschenswerth, das Verhalten des Oxyhydrochinons gegen einen Körper, der zwei Mal die Aldehydgruppe enthält, zu prüfen. Es ergab sich, dass der als Beispiel gewählte Terephtalaldehyd mit beiden Aldehydgruppen an der Reaction theilnimmt, sodass 1 Mol. desselben auf 4 Mol. Oxyhydrochinon einwirkt. In Folge des vergrößerten Moleküls unterscheidet sich der erhaltene Farbstoff durch die complicirte Zusammensetzung seines Sulfats und seine enorme Schwerlöslichkeit charakteristisch von den übrigen Fluoronen, nicht aber in der Nuance seiner Färbungen. Weiter wurden substituirte Salicylaldehyde untersucht, namentlich im Hinblick auf die oben erwähnte Nebenreaction. Diese konnte nicht beim 5-Nitrosalicylaldehyd, wohl aber beim Brom- und Dibrom-Salicylaldehyd nachgewiesen werden. Es ergab sich ferner die unerwartete Thatsache, dass bei der Condensation der Bromsalicylaldehyde mit Oxyhydrochinon leicht ein Theil des Broms entfernt wird. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten der Bromsalicylaldehyde selbst in gleicher Richtung geprüft. Für die folgenden Verbindungen wird in Betreff der Constitution, der Stellungsbezeichnung und der Methode der Analyse auf die Abhandlungen von Liebermann und Lindenbaum verwiesen.



3'-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) und 5 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) werden unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von 30 ccm Al-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1175, 2728 [1904].

kohol, 30 ccm Wasser und 5 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Aus der filtrirten Lösung beginnt bei ruhigem Stehen nach einigen Tagen die Ausscheidung des Sulfats, die aber erst nach einigen Wochen beendet ist. Ausbeute hier, wie bei den folgenden Ansätzen, bis zu $\frac{3}{4}$ vom Gewicht der Ausgangsmaterialien.

Das Sulfat bildet braune, metallglänzende Nadelchen.

0.2095 g vacuumtrockner Stbst. verloren bei 110° 0.0078 g H_2O . — 0.2258 g vacuumtrockner Stbst.: 0.1086 g H_2SO_4 , 0.1698 g $C_{19}H_{11}NO_7$.

$C_{19}H_{11}O_7N.H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 3.74, H_2SO_4 20.37, $C_{19}H_{11}O_7N$ 75.89.
Gef. » 3.29, » 20.23, » 75.19.

Der freie Farbstoff wurde durch Lösen des Sulfats in heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Fällen mit siedendem Wasser in kleinen, metallglänzenden, rothbraunen Prismen erhalten. Unlöslich in Benzol, Ligroin, schwer in Eisessig, Alkohol, Aceton mit gelbgrüner Fluorescenz. In Alkalien mit blauer Farbe löslich. Schmelzpunkt, wie der der folgenden Fluorone, über 300° .

0.1548 g bei 110° getrockneter Stbst.: 0.3527 g CO_2 , 0.0503 g H_2O . — 0.1779 g Stbst.: 6.4 ccm N (21° , 759 mm).

$C_{19}H_{11}O_7N$. Ber. C 62.46, H 3.29, N 3.84.
Gef. » 62.14, » 3.61, » 4.09.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 184° .

0.1905 g Stbst.: 4.4 ccm N (17° , 762 mm).

$C_{25}H_{17}O_{10}N$. Ber. N 2.74. Gef. N 2.69.

9-Phenyl-3'-brom-2.3.7-trioxy-fluoron, $C_{19}H_{11}O_5Br$.

Angewandt: 8 g *m*-Brombenzaldehyd, 12 g Oxyhydrochinon, 80 ccm Alkohol, 80 ccm Wasser, 15 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Braune, schwach metallglänzende Nadelchen.

0.2696 g vacuumtrockner Stbst. verloren bei 110° 0.0238 g H_2O . — 0.2458 g bei 110° getrockneter Stbst.: 0.1136 g $BaSO_4$, 0.1902 g $C_{19}H_{11}O_5Br$.

$C_{19}H_{11}O_5Br.H_2SO_4 + 3H_2O$. Ber. H_2O 8.80. Gef. H_2O 8.83.

$C_{19}H_{11}O_5Br.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 19.72, $C_{19}H_{11}O_5Br$ 80.28.
Gef. » 19.64, » 77.38.

Der freie Farbstoff bildet ziegelrothe, cantbaridenglänzende Prismen. Er gleicht in seinem übrigen Verhalten dem vorher beschriebenen.

0.1858 g Stbst.: 0.3857 g CO_2 , 0.0492 g H_2O . — 0.1932 g Stbst.: 0.0898 g AgBr.

$C_{19}H_{11}O_5Br$. Ber. C 56.89, H 2.76, Br 20.05.
Gef. » 56.62, » 2.94, » 19.83.

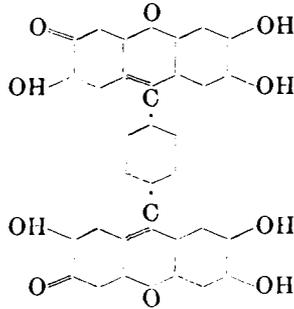
Die Acetylverbindung des Bromtrioxyfluorons krystallisirt aus Benzol-Ligroin in bräunlichen Nadeln, die bei 242° schmelzen.

0.1806 g Stbst.: 0.0684 g AgBr.

$C_{25}H_{17}O_8Br$. Ber. Br 15.24. Gef. Br 15.03.

p-Phenylen-
bis-2.3.7-trioxy-fluoron,

Angewandt: 2.4 g Terephtal-
aldehyd, 8.8 g Oxyhydrochinon,
24 ccm Wasser, 48 ccm Alkohol,
5 g concentrirte Schwefelsäure.



Das in dunkelbraunen, mikroskopischen Nadelchen auskrystallisirende Sulfat zeigt eine von den übrigen abweichende Zusammensetzung.

0.1933 g vacuumtrockner Stbst. verloren bei 110° 0.0149 g H₂O. — 0.1784 g bei 110° getrockneter Stbst.: 0.0458 g BaSO₄, 0.1566 g C₃₂H₁₈O₁₀.

3C₃₂H₁₈O₁₀.2H₂SO₄ + 9H₂O. Ber. H₂O 7.92. Gef. H₂O 7.71.

3C₃₂H₁₈O₁₀.2H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 10.49, C₃₂H₁₈O₁₀ 89.59.

Gef. » 10.82, » 87.78.

Der geringe Ueberschuss an Schwefelsäure wird durch als Baryumsalz niedergefallenen, schwer auswaschbaren Farbstoff bedingt.

Die Darstellung des Fluorons aus dem Sulfat ist wegen der grossen Schwerlöslichkeit desselben nach der gewöhnlichen Methode sehr unbequem. Bei irgend erheblichen Mengen zerlegt man das Sulfat zweckmässig durch mehrfaches Auskochen mit Wasser und Alkohol. In jedem Fall erhält man dunkelbraune, undeutliche, mikroskopische Nadelchen. Nur in siedendem Nitrobenzol etwas löslich.

0.1735 g Stbst.: 0.4328 g CO₂, 0.0518 g H₂O.

C₃₂H₁₈O₁₀. Ber. C 68.33, H 3.20.

Gef. • 68.03, » 3.36.

Der Farbstoff löst sich auch bei längerem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid nur wenig auf. Die in kaltem, verdünntem Alkali unlösliche Acetylverbindung bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Zur Analyse aus Nitrobenzol umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen.

0.1853 g Stbst.: 0.4228 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

C₄₁H₃₀O₁₆. Ber. C 62.41, H 3.55.

Gef. » 62.23, » 3.71.

9-Phenyl-5'-nitro-2.3.7.2'-tetraoxy-fluoron, C₁₉H₁₁O₈N.

Angewandt: 6 g 5-Nitrosalicylaldehyd, 10 g Oxyhydrochinon,
60 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser, 10 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Braune, auch unter dem Mikroskop einheitliche Nadelchen.

0.2439 g vacuumtrockner Sbst. verloren bei 110° 0.0176 g H₂O. — 0.2263 g bei 110° getrockneter Sbst.: 0.1022 g BaSO₄, 0.1753 g C₁₉H₁₁O₈N.

C₁₉H₁₁O₈N.H₂SO₄ + 2H₂O. Ber. H₂O 6.99. Gef. H₂O 7.21.

C₁₉H₁₁O₈N.H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 21.46, C₁₉H₁₁O₈N 79.50.
Gef. » 20.98, » 77.47.

Den freien Farbstoff erhält man in prachtvollen, canthariden-glänzenden Prismen oder Würfeln; er ist ebenso wie die folgenden Farbstoffe leichter löslich als die Trioxyfluorone.

0.1937 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0512 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₉H₁₁O₈N. Ber. C 59.84, H 2.89, N 3.67.
Gef. » 59.76, » 2.94, » 3.93.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisirt aus schwach verdünntem Eisessig in orangerothern Nadeln, die bei 193° schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 4.7 ccm N (20°, 768 mm).

C₂₇H₁₉O₁₂N. Ber. N 2.55. Gef. N 2.83.

5-Brom-salicylaldehyd und Oxy-hydrochinon.

Angewandt: 8 g 5-Bromsalicylaldehyd, 10 g Oxyhydrochinon, 80 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol, 15 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Prachtvolle, hellrothe Säulen mit blauem Oberflächenglanz, in geringer Menge mit farblosen Blättchen durchsetzt. Die letzteren entfernt man nach kurzem Trocknen der Reactionsmasse durch Ausziehen mit Aether. Das aus dem zurückbleibenden Sulfat erhaltene Fluoron hat wie die Analyse zeigt bei seiner Bildung zugleich Brom verloren.

0.1937 g Sbst.: 0.0455 g AgBr. — 0.1812 g Sbst.: 0.0711 g AgBr.

C₁₉H₁₁O₆Br. Ber. Br 19.28. Gef. Br 14.29, 16.72.

Von einer Analyse des Sulfats wurde unter diesen Umständen abgesehen.

Aus diesem Farbstoff erhält man unter völliger Entfernung des Broms ein einheitliches Product durch ca. 3-stündiges Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es ist als 9-Phenyl-2.3.6.7.2'-pentaacetoxy-xanthen zu bezeichnen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich lösliches, weißes Krystallpulver, das bei 196° schmilzt. Derselbe Körper entsteht durch reducirende Acetylierung aus dem von C. Liebermann und S. Lindenbaum dargestellten (l. c.) 9-Phenyl-2.3.7.2'-tetraoxyfluoron wodurch seine Constitution gesichert ist.

0.1986 g Sbst.: 0.4607 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1761 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

C₂₉H₂₄O₄. Ber. C 63.50. H 4.38.
Gef. » 63.27, 63.76, » 4.27, 4.72.

Die oben erwähnte ätherische Lösung des farblosen Nebenproductes ist durch aufgenommene Mutterlauge gelb gefärbt. Aus der mit etwas Thierkohle behandelten Lösung erhält man beim Verdunsten schwach bräunlich gefärbte Blättchen, die an der Luft beim Trocknen nur geringe Beständigkeit zeigen. Sie wurden deshalb in die Acetylverbindung übergeführt. Farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 146°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, unlöslich in Ligroin. Der Analyse nach liegt das erwartete 7-Brom-2.3-diacetoxy-xanthen vor. Eine nähere Charakterisirung wurde durch die sehr geringe Ausbeute (0.2—0.3 g) verhindert.

0.1694 g Sbst.: 0.3355 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.0976 g AgBr.

C₁₇H₁₃O₅Br. Ber. C 54.11, H 3.45, Br 21.22.
Gef. » 54.03, » 3.58, » 20.53.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd und Oxy-hydrochinon.

Angewandt: 6.5 g 3.5-Dibromsalicylaldehyd, 7.2 g Oxyhydrochinon, 65 ccm Wasser, 80 ccm Alkohol und 12 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Schöne, dichroïtische, blaurothe Säulen, durchsetzt von farblosen Blättchen. Trennung wie oben. Das Fluoron hat das eine Bromatom fast völlig verloren.

0.1993 g Sbst.: 0.1027 g AgBr.

C₁₉H₁₀O₆Br₂. Ber. Br 32.37.

C₁₉H₁₁O₆Br. • » 19.25. Gef. Br 21.93.

Zur Sicherheit wurde der als Ausgangscomponente angewandte 3.5-Dibromsalicylaldehyd analysirt.

0.1861 g vacuumtrockne Sbst.: 0.2491 g AgBr.

C₇H₄Br₂O₂. Ber. Br 57.14. Gef. Br 56.96.

Aus dem rohen Farbstoff erhält man durch völlige Entfernung des labilen Halogenatoms mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wie oben das bei 210° schmelzende 9-Phenyl-3'-brom-2.3.6.7.2'-pentaacetoxy-xanthen.

0.2052 g Sbst.: 0.4163 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 0.0520 g AgBr.

C₂₉H₂₃O₁₁Br. Ber. C 55.50, H 3.67, Br 12.76.

Gef. » 55.33, » 3.87, » 12.43.

Das aus der ätherischen Lösung wie beim 5-Bromsalicylaldehyd isolirte und acetylirte Nebenproduct zeigt gleichfalls nicht die erwartete Zusammensetzung C₁₇H₁₂O₅Br₂, sondern enthält ein Bromatom weniger. Ausbeute sehr gering.

0.1802 g Sbst.: 0.3551 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 0.0937 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_5Br_3$. Ber. C 41.74, H 2.63, Br 35.09.

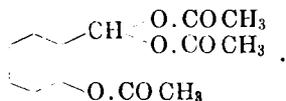
$C_{17}H_{13}O_5Br$. » » 54.11, » 3.45, » 21.22.

Gef. » 53.74, » 3.91, » 21.29.

Gegen die Auffassung des Körpers als Bromdiacetoxyxanthen spricht ausser dem auffallend hohen Schmelzpunkt, 242—243°, der Umstand, dass die Substanz bei längerer, reducirender Acetylierung einen halogenfreien, bei 184° schmelzenden Körper liefert, der mit dem event. zu erwartenden Diacetoxyxanthen von C. Liebermann und S. Lindenbaum (Schmp. 110°) nicht identisch ist.

Die beobachtete, leichte Austauschbarkeit des Halogens in den Derivaten der Bromsalicylaldehyde leitete dazu, das Verhalten der Bromsalicylaldehyde selbst unter gleichen Bedingungen zu prüfen.

3 g 5-Bromsalicylaldehyd werden mit 3 Theilen Natriumacetat, ca. 30 Theilen Essigsäureanhydrid und 4—5 Theilen allmählich zugegebenem Zinkstaub unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit lässt sich in einer mit Wasser aufgekochten und filtrirten Probe durch Silbernitratlösung das Halogen nachweisen. Die vollständige Durchführung des Versuchs erfordert aber 10—12-stündiges Kochen. Das bisweilen schwierig zur Krystallisation zu bringende Reactionproduct ist halogenfrei und identisch mit einem schon bekannten, von Perkin¹⁾ und Barbier²⁾ beschriebenen Körper vom Schmp. 101°, der nach moderner Nomenclatur als Acetylsalicylaldehyddiacetat zu bezeichnen wäre.



0.2017 g vacuumtrockne Subst.: 0.4329 g CO_2 , 0.0954 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O_6$. Ber. C 58.65, H 5.26.

Gef. » 58.49, » 5.26.

Unterwirft man den 3,5-Dibromsalicylaldehyd etwa 8 Stunden der gleichen Behandlung, so resultirt das 3-Brom-acetylsalicylaldehyddiacetat; aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 134° schmelzende Prismen.

0.1892 g vacuumtrockne Subst.: 0.3131 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.2131 g Subst.: 0.1141 g AgBr.

$C_{13}H_{13}O_6Br$. Ber. C 45.22, H 3.77, Br 23.19.

Gef. » 45.13, » 3.89, » 22.81.

In den gebromten Salicylaldehyden ist daher das eine der Bromatome auffallend leicht beweglich.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 205 [1868]. ²⁾ Bull. soc. chim. 33, 55.