

8.5 g β -Oxy-propylmercaptan wurden in 35 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf dem Dampfbad $\frac{1}{4}$ Stde. erwärmt. Fast unmittelbar trübte sich die Lösung, und nach einigen Minuten hatte sich eine Ölschicht gebildet. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Wasser gewaschen. Dabei trübte sich die Ätherlösung. Sie wurde darauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Bei etwa 100 mm und 62° destillierten 7 g β -Chlor-propylmercaptan. Ausb. 69%.

Farbloses Öl, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, schwer löslich in Wasser.

Sdp.₇₆₄ 125–125.5°, d_{20} 1.1062, n_D^{20} 1.4820, n_D^{30} 1.4852, n_D^{30} 1.4929, n_D^{30} 1.4994, Mol.-Refr._D 28.66, At.-Refr._D für S 7.74.

0.0385 g Sbst.: 0.0453 g CO₂, 0.02195 g H₂O. — 0.2099 g Sbst.: 0.2708 g AgCl. — 0.1048, 0.1308 g Sbst.: 9.23, 11.515 ccm 0.1024-*n*. Jod.

C₃H₇ClS (110.57). Ber. C 32.56, H 6.38, Cl 32.07, S 29.00.

Gef. „ 32.1, „ 6.38, „ 31.92, „ 28.91, 28.90.

0.1111 g Sbst. in Alkohol: 7.90 ccm 0.1269-*n*. NaOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 110.57. Gef. Äquiv.-Gew. 110.8.

3. Wilhelm Gruber: Dialdehyde des Phloroglucins und seiner Homologen.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. November 1941.)

Dialdehyde von Oxybenzolen sind bisher nur als Nebenprodukte der Reimer-Tiemannschen Synthese aufgefunden worden. Dagegen fehlen im Schrifttum Angaben über die Entstehung von Phenylendialdehyden bei der Einwirkung von Blausäure und Chlorwasserstoff auf die entsprechenden Phenole nach Gattermann.

In der vorliegenden Arbeit konnten Dialdehyde des Phloroglucins und einiger seiner Homologen bei der Gattermann-Reaktion nachgewiesen werden. Als in einer früheren Arbeit¹⁾ *C*-Äthyl-phloroglucin-aldehyd zu Vergleichszwecken nach Gattermann dargestellt wurde, ließ sich mittels kaltgesättigter Natrium-bicarbonat-Lösung aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes eine Verbindung abtrennen (Auszug Z), deren Analyse auf die Formel des *C*-Äthyl-phloroglucin-dialdehyds (I) stimmte. Die Konstitution von I wurde durch Reduktion nach Clemmensen nachgewiesen, bei der in ganz ausgezeichneter Ausbeute Äthyldimethylphloroglucin (II) entstand, das in seinen Eigenschaften und Analysenwerten mit diesem übereinstimmte.

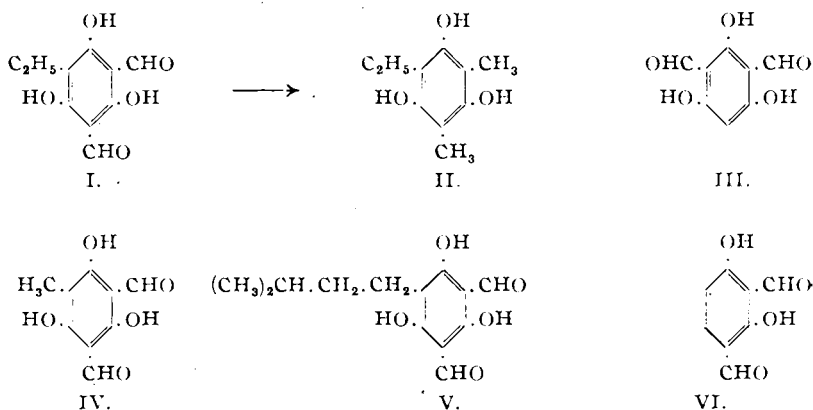
Nach der Einwirkung von wasserfreier Blausäure und HCl auf gut getrocknetes Phloroglucin war kein Dialdehyd abzutrennen. Analog den Löslichkeitsverhältnissen des Resorcin-dialdehyds lag die Vermutung nahe, daß auch Phloroglucin-dialdehyd (III) in Benzol leichter löslich sei, als der Monoaldehyd. Ich habe nun versucht, den Dialdehyd unter den etwas schärferen Bedingungen mit Zinkeyanid und HCl darzustellen. Durch Ausziehen mit heißem Benzol und Abkühlen konnten Krystalle erhalten werden, die sich sehr leicht reinigen ließen und nach der Analyse den gesuchten Dialdehyd III vorstellten.

¹⁾ E. Späth u. W. Gruber, B. **74**, 1492 [1941].

Nach einer ähnlichen Behandlung von Resorcin mit Zinkcyanid und HCl konnte kein Resorcin-dialdehyd abgetrennt werden. Diese schon lange bekannte Verbindung (VI) müßte sich sehr leicht durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsprodukt isolieren lassen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Dialdehyde von Phloroglucin (III), *C*-Methyl-, *C*-Äthyl- und *C*-Isoamyl-phloroglucin (IV, I, V) lassen sich wegen ihrer stärkeren Säurenatur aus einer ätherischen Lösung mit Natriumbicarbonat ausschütteln und fallen nach Ansäuern mit Mineralsäuren aus. Sie sind in Wasser schwerer löslich als die entsprechenden Monoaldehyde und können auf Grund ihrer erhöhten Flüchtigkeit sehr gut durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt werden. In Methanol und Eisessig sind sie leicht, in Äther, Benzol und Wasser schwerer löslich, so daß man sie gut aus verd. Methanol umlösen kann. Ihre Zersetzungspunkte liegen im allgemeinen tiefer als die der Monoaldehyde; bei sehr langsamem Erhitzen trat im Falle des *C*-Methyl- und *C*-Isoamyl-phloroglucin-dialdehyds (IV und V) kein Schmelzen ein, sondern der Inhalt des Röhrchens färbte sich nur dunkel.

Der Konstitutionsbeweis wurde durch Reduktion nach Clemmensen mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure geführt. Dabei entstehen aus den Dialdehyden in guten Ausbeuten die Dimethylphloroglucine, die zum Teil schon von Wenzel und Weidel²⁾ dargestellt worden sind und in ihren Reaktionen mit den dort angegebenen übereinstimmen. Obwohl die Bildung eines isomeren Formylester-aldehyds wegen der Unbeständigkeit solcher Verbindungen wenig wahrscheinlich war, wurden von den Reduktionsprodukten Methoxyl-Bestimmungen gemacht, die jedoch alle negativ verliefen.



Zur weiteren Kennzeichnung der Dialdehyde wurden von I und IV Phenylhydrazone dargestellt. Der bisher noch unbekannte Isoamyl-phloroglucin-monoaldehyd krystallisierte nicht und ist im Gegensatz zum Dialdehyd V nicht sublimierbar; er wurde durch sein Phenylhydrazon charakterisiert.

Vergleicht man die Ausbeuten an Dialdehyden, so fällt auf, daß sie mit Zunahme der Länge der Seitenkette besser werden; später nimmt die Re-

²⁾ Monatsh. Chem. 19, 257 [1898].

aktionsfähigkeit des Systems wieder ab. Die angeführten Ausbeuten sind Mittelwerte aus mindestens zwei Ansätzen.

Beschreibung der Versuche.

Phloroglucin-dialdehyd (III).

60 g gut getrocknetes Phloroglucin wurden mit 60 g Zinkcyanid in 500 ccm absol. Äther gelöst, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und nach 12-stdg. Absitzenlassen des dabei ausgefallenen Aldimids nach Gattermann aufgearbeitet.

73 g des so erhaltenen Reaktionsprodukts wurden mit heißem Benzol (etwa 500 ccm) ausgezogen, zur Krystallisation stehengelassen und dieser Vorgang so lange wiederholt, bis sich nichts mehr ausschied. Der gesammelte Auszug wurde in Äther gelöst und mit kalt gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung mehrmals durchgeschüttelt. Durch Ansäuern der vereinigten Bicarbonatauszüge konnten 1.3 g einer blaßgelben Verbindung erhalten werden, die im Hochvak. bei 0.005 Torr und 150—160° Luftbadtemp. in rein weißen Krystallen sublimierte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 221—224° (Zers., Vak.-Röhrchen). Ausb., bezogen auf Phloroglucin, 1.5% d. Theorie.

4.774 mg Sbst.: 9.290 mg CO₂, 1.540 mg H₂O.

C₈H₆O₅. Ber. C 52.75, H 3.32. Gef. C 53.07, H 3.61.

1.1 g dieser Verbindung wurde in 20 ccm Äthanol und 10 ccm Eisessig gelöst, mit 50 g amalgamiertem Zinkstaub, 46 ccm Wasser und 34 ccm rauchender Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten dekantiert und ausgeäthert. Zur Entfernung von Eisessig und Zink wurde die Ätherlösung mit Bicarbonat durchgeschüttelt, getrocknet und verdampft. Das erhaltene *C*-Dimethyl-phloroglucin ließ sich aus Benzol umlösen und destillierte bei 0.005 Torr und 130—140° (Luftbad). Schmp. 160—161°, Ausb. 0.627 g, d. s. 63% d. Theorie.

5.040 mg Sbst.: 11.530 mg CO₂, 2.960 mg H₂O.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 62.35, H 6.50. Gef. C 62.39, H 6.57.

Die Mischprobe mit Dimethylphloroglucin aus *C*-Methyl-phloroglucin-aldehyd ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

C-Methyl-phloroglucin-dialdehyd (IV).

Zur Darstellung von *C*-Methyl-phloroglucin wurden 50 g Phloroglucin-monoaldehyd der Clemmensen-Reduktion unterworfen. Die dunkelbraune Lösung des Aldehyds in 100 ccm Äthanol, 50 ccm Eisessig, und 800 ccm Salzsäure (1 : 1) entfärbte sich allmählich während des Kochens mit 400 g amalgamiertem Zinkstaub. Nach dem Aufarbeiten sublimierte das *C*-Methyl-phloroglucin bei 0.005 Torr und 150—160° (Luftbad). Schmp. 215—217°. Ausb. 12 g = 26% d. Theorie.

11 g *C*-Methyl-phloroglucin wurden mit 18 ccm wasserfreier Blausäure versetzt und in 190 ccm absol. Äther mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Verseifung des Aldimids wurde in viel Äther aufgenommen und mit konz. Bicarbonat-Lösung so lange durchgeschüttelt bis auf Zusatz von verd. Salzsäure nichts mehr ausfiel. Die durch Ansäuern der vereinigten Bicarbonatauszüge gewonnene Verbindung sublimierte bei 0.005 Torr und 110—120° (Luftbad) zu rein weißen Krystallen. Schmp. 225—227° (Zers. bei raschem

Erhitzen, Vak.-Röhrchen). Ausb. 1.02 g, d. s. 6.6% d. Th., bezogen auf C-Methyl-phloroglucin.

1.663 mg Sbst.: 3.350 mg CO₂, 0.600 mg H₂O.

C₉H₈O₅. Ber. C 55.11, H 4.11. Gef. C 54.94, H 4.03.

0.800 g wurden in 30 ccm Äthanol und 15 ccm Eisessig gelöst und zur Reduktion nach Clemmensen mit 40 g amalgamiertem Zinkstaub, 45 ccm 6-n. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde wie oben angegeben aufgearbeitet. Das erhaltene Trimethyltrioxybenzol sublimierte bei 0.005 Torr und 130—140° (Luftbad) in schönen, farblosen Krystallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und nochmaligem Sublimieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 187—189°; Ausb. 0.629 g, d. s. 93% d. Theorie.

3.510 mg Sbst.: 8.240 mg CO₂, 2.280 mg H₂O.

C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.27, H 7.19. Gef. C 63.95, H 7.26.

Phenylhydrazon: 0.2 g des Dialdehyds wurden in 80-proz. Eisessig gelöst, mit 5 Tropfen frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und kurz auf 60° erwärmt, wonach sofort Krystallisation eintrat. Die Krystalle wurden aus verd. Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt umgelöst. Schmp. 230—232° (Zers., Vak.-Röhrchen).

2.729 mg Sbst.: 0.363 ccm N (25.5°, 759 mm).

C₂₁H₂₀O₃N₄. Ber. N 14.89. Gef. N 15.19.

C-Äthyl-phloroglucin-dialdehyd (I).

12 g Äthyl-phloroglucin, gewonnen durch Clemmensen-Reduktion des Phloracetophenons, wurden der Gattermann-Reaktion mit wasserfreier Blausäure unterworfen¹⁾ und wie zuvor aufgearbeitet. Die aus den Bicarbonat-Auszügen durch Ansäuern gewonnene Verbindung ließ sich leicht im Hochvak. sublimieren und wurde dann noch aus verd. Methanol umgelöst. Zur Analyse wurde nochmals sublimiert. Schmp. 176—178° (Zers., Vak.-Röhrchen), Ausb. 4 g, d. s. 24% d. Th., bezogen auf Äthyl-phloroglucin.

4.938 mg Sbst.: 10.330 mg CO₂, 2.170 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.18, H 4.76. Gef. C 57.16, H 4.92.

Zur Reduktion nach Clemmensen wurden 2 g des Dialdehyds in 20 ccm Äthanol und 10 ccm Eisessig gelöst, mit 80 g amalgamiertem Zinkstaub und 80 ccm 5-n. Salzsäure 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten dekantiert und mit Äther aufgenommen. Zur Entfernung des Zinkchlorids und des Eisessigs wurde mit kaltgesättigter Natriumbicarbonat-Lösung durchgeschüttelt und der Äther verdampft. Der Rückstand ging im Hochvak. bei 0.005 Torr und 125—130° (Luftbad) über und erstarrte sofort. Das Äthyl-dimethyl-phloroglucin ließ sich gut aus Benzol umlösen und wurde zur Analyse noch einmal destilliert. Schmp. 135—136°, Ausb. 1.129 g, d. s. 67.5% d. Theorie. Die Verbindung reduziert schon in der Kälte ammoniakal. AgNO₃-Lösung und gibt eine dunkelbraune EisenIII-chlorid-Reaktion, die aber infolge Reduktion zum EisenII-Salz bald ausbleicht. Sie verhält sich somit ähnlich wie das von Weidel und Wenzel²⁾ beschriebene Trimethyl-phloroglucin.

4.798 mg Sbst.: 11.560 mg CO₂, 3.250 mg H₂O.

C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 65.91, H 7.74. Gef. C 65.71, H 7.57.

Phenylhydrazon des Dialdehyds: 0.5 g wurden in verd. Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und dann 10 Tropfen frisch destilliertes Phenylhydrazin zugesetzt; nach kurzer Zeit begann die Abscheidung von feinen, blaßbraunen Nadeln, die nach längerem Stehenlassen abgesaugt wurden. Nach häufigerem Umlösen aus verd. Methanol lag der Schmelzpunkt konstant bei 230—232° (unter Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

3.161 mg Sbst.: 0.404 ccm N (24.5°, 759 mm).

C₂₂H₂₂O₃N₄. Ber. N 14.35. Gef. N 14.64.

Isoamyl-phloroglucin-dialdehyd (V).

2.54 g Isoamyl-phloroglucin vom Schmp. 124—126°, hergestellt nach den Angaben von E. Späth und K. Eiter³⁾, wurden in 45 ccm absol. Äther gelöst, mit 5 ccm wasserfreier Blausäure versetzt, in die Mischung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und über Nacht stehengelassen. Der Äther wurde abgegossen und das Aldimid mit 80 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad verseift. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen (Ätherschicht S) und die äther. Lösung mit Bicarbonat-Lösung ausgezogen. Durch Ansäuern wurden blaßgelbe Krystalle ausgefällt, die bei 0.005 Torr und 150—160° (Luftbad) sublimierten. Nach dem Umlösen aus verd. Methanol und einer 2. Sublimation lag der Schmp. bei 176—177°. Ausb. 0.431 g, d. s. 15% d. Theorie.

3.421 mg Sbst.: 7.725 mg CO₂, 1.927 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 61.88, H 6.39. Gef. C 61.58, H 6.30.

0.3 g Dialdehyd wurden wie sonst nach Clemmensen reduziert. Das dabei entstandene Isoamyl-dimethyl-phloroglucin destillierte bei 0.005 Torr und 130—140° (Luftbad) und wurde aus Benzol umgelöst. Da diese Verbindung im Hochvak. als Öl übergeht und dann nur sehr schwer krystallisiert, wurden die aus Benzol umgelösten Krystalle für die Analyse im Hochvak. bei 90° (Wasserbad) getrocknet. Ausb. 0.244 g, d. s. 92% d. Theorie.

2.176 mg Sbst.: 5.547 mg CO₂, 1.648 mg H₂O.

C₁₃H₂₀O₃. Ber. C 69.61, H 8.99. Gef. C 69.52, H 8.47.

Der in der Hauptmenge entstandene Isoamyl-phloroglucin-monoaldehyd wurde aus der Ätherschicht S durch Abdampfen gewonnen. Er konnte nicht krystallisiert erhalten werden und zersetzte sich bei der Destillation im Hochvakuum.

Phenylhydrazon des Monoaldehyds: 0.3 g des Öls wurden in verd. Methanol gelöst und mit 6 Tropfen frisch destilliertem Phenylhydrazin bei 60° versetzt. Die ausgefallenen Krystalle wurden aus Methylalkohol-Wasser umgelöst. Gelbes Krystallmehl. Schmp. 204—206° (unter Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

4.236 mg Sbst.: 0.342 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₈H₂₂O₃N₂. Ber. N 8.91. Gef. N 9.19.

³⁾ B. 74, 1851 [1941].