

Über Verbindungen des Vanillins mit Pyrogallol und Phloroglucin.

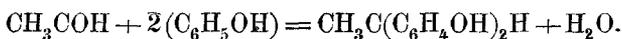
Von C. Etti.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

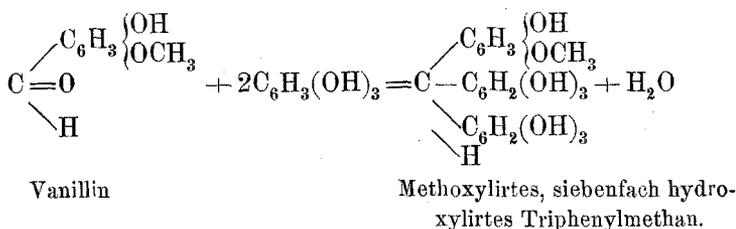
Die intensive Rothfärbung des Fichtenholzes durch Phloroglucin unter Mitwirkung von concentrirter Salzsäure wurde zuerst von Wiesner beobachtet. Diese Erscheinung findet nach der im diesjährigen Junihefte dieser Zeitschrift, p. 399, von Herrn Max Singer mitgetheilten Versuchen darin ihre Erklärung, dass Vanillin ein ständiger Bestandtheil des Holzes ist und mit Phloroglucin unter Mitwirkung von wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, besonders aber Salzsäure, eine feurig rothgefärbte Verbindung bildet.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Verbindungen des Aldehyds Vanillin sowohl mit Phloroglucin, wie auch mit Pyrogallol darzustellen, um ihre Eigenschaften näher kennen zu lernen. Dabei zeigte es sich bald, dass 1 Molekül Vanillin je 2 Molekül der genannten Phenole zu binden vermag. Dieses Verhalten weist auf einen Vorgang hin, welchen A. Baeyer (Berl. Berichte V, 1096) bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Pyrogallol und Methylenacetat wahrnahm. Später hat A. Baeyer (Berl. Berichte XII, 645) den Verlauf der Reaction von Aldehyden auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel in folgender Gleichung allgemeingiltig ausgedrückt:



Dabei kommt Baeyer zum Schlusse, dass die in solcher Weise entstandene Verbindung als eine dem Phenolphthaleïn analoge zu betrachten sei, da in dem Phtalsäureanhydrid bei

seiner Einwirkung auf Phenole der Sauerstoff der einen von den zwei in Orthostellung befindlichen — C=O Gruppen die nämliche Rolle spiele, wie der eines Aldehyds. Ist nun der in Reaction eintretende Aldehyd ein aromatischer, so bildet sich analog der Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Phenolen ein Derivat des Triphenylmethans, jedoch ohne, wie die Phenolphtaleine einen Carboxylrest zu enthalten. Demnach muss der Vorgang bei der Einwirkung von Vanillin auf Phloroglucin, respective Pyrogallol, nach folgender Gleichung stattfinden:



Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche haben ergeben, dass wirklich die Reaction in der angeführten Weise verläuft, jedoch die erhaltenen Producte sehr unbeständig sind, indem sie unter Wasserverlust in anhydridartige Körper übergehen.

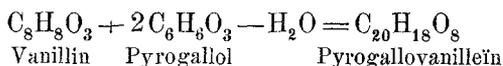
Zur Bereitung der Verbindung des Pyrogallols mit Vanillin, für die ich den Namen Pyrogallovanillein vorschlage, wurden 1 Molekül Vanillin (1 Grm.) und 2 Molekül Pyrogallol (1.67 Grm.) in 20 CC. Weingeist (96⁰/₀) gelöst und 50 CC. concentrirter Salzsäure hinzugemischt, wodurch die Flüssigkeit eine weinrothe Färbung annahm. Nach einer halben Stunde wurde bis zur Trübung der Flüssigkeit Wasser zugesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich die entstandene Verbindung am Boden des Gefässes in hellblauvioletten Kryställchen abgeschieden, von denen einzelne unter dem Mikroscope deutlich wetzsteinartige Formen zeigten. Die Krystalle wurden auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgesaugt und mit verdünntem Weingeist (60⁰/₀), der mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure gemischt war, ausgewaschen. Durch Abdampfen des Filtrats bei gelinder Wärme wurde nach dem Erkalten der Rest der noch gelösten Substanz gewonnen.

Während der eine Theil der blaugefärbten Krystalle ohne weiteres zum Trocknen über Schwefelsäure in den Exsiccator gebracht wurde, wurde der andere Theil in der hinreichenden Menge absoluten Alkohols gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt, wobei die Verbindung farblos niederfiel. Man sammelte sie und nachdem sie durch Auswaschen mit Wasser vollständig von Salzsäure befreit war, trocknete man sie über Schwefelsäure, bis kein Gewichtsverlust mehr innerhalb 12 Stunden bemerkt wurde.

- I. 0·2451 Grm. der so vorbereiteten farblosen Substanz gaben
 0·5567 Grm. CO₂ und 0·1098 Grm. H₂O.
 II. 0·2653 Grm. Substanz gaben 0·6058 Grm. CO₂ und
 0·1124 Grm. H₂O.

	Gefunden		Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₈
	I	II	
C	61·95%	62·27%	62·18%
H	4·97 „	4·70 „	4·66 „

Letztere Formel geht, wie schon oben erwähnt, aus der Gleichung:



hervor.

Die durch Salzsäure blaugefärbten Krystalle des Pyrogallovanilleins wurden unter denselben Cautelen getrocknet, wie die farblosen, wodurch ihre Farbe an Intensität nichts verlor. Bei der Verbrennung stellte sich heraus, dass sie denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt besitzen, wie die farblosen. Beim Glühen mit Ätzkalk zeigte es sich, dass sie nur Spuren von Salzsäure enthalten, hiedurch ist bewiesen, dass Pyrogallovanillein nur Spuren von Salzsäure bedarf, um blaugefärbt zu erscheinen, welche Farbe auch beim Trocknen über Schwefelsäure nicht verschwindet.

Sowohl die farblosen als gefärbten Krystalle sind geruchlos, in Wasser unlöslich, in Äther schwerlöslich und nur in sehr hochgradigem Weingeist leichtlöslich. Werden sie längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt oder bei 100°—110° getrocknet, so

nehmen sie an Gewicht ab, indem sie eine bestimmte Quantität Wasser verlieren.

Von den farblosen Krystallen, welche innerhalb 12 Stunden an Gewicht nicht mehr abgenommen hatten, liess man einen Theil mehrere Tage weiter über Schwefelsäure stehen, bis das Gewicht nach neuerdings constatirter Abnahme constant blieb und dann selbst beim nachherigen Trocknen bei 110° sich nicht mehr änderte. Die Verbindung, welche übrigens unter dem Mikroscope noch immer krystallinische Structur zeigte, hatte dabei einen Stich ins röthliche angenommen.

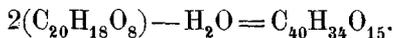
I. 0.251 Grm. so getrockneter Substanz gaben 0.5849 CO_2
 $0.1065 \text{ Grm. H}_2\text{O}$.

II. 0.257 Grm. der blaugefärbten, bei 150° getrockneten
Krystalle gaben 0.5989 Grm. CO_2 und $0.1084 \text{ Grm. H}_2\text{O}$.

In Procenten

	I	II
C	63.42	63.51
H	4.71	4.68

Aus diesem Resultate ergibt sich bei näherer Betrachtung, dass 2 Moleküle der Verbindung, 1 Molekül Wasser verloren haben,



Letztere Formel verlangt

C	63.66%
H	4.51 „

Im Falle 1 Molekül Substanz 1 Molekül Wasser abgegeben hätte, wäre die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$, welcher jedoch $\text{C} = 65.22\%$ und $\text{H} = 4.35\%$ entspricht.

Die Verbindung von Phloroglucin und Vanillin, die ich Phloroglucinvanillein nennen will, wurde auf ähnliche Weise wie das Pyrogallovanillein bereitet. 1 Molekül Vanillin und 2 Moleküle krystallisirtes wasserhaltiges Phloroglucin (1 Grm. : 2.06 Grm.)

wurden in 20 CC. starken Weingeists gelöst und 50 CC. concentrirter Salzsäure hinzugegossen.

Beim Verdünnen der nun weinrothgefärbten Lösung mit Wasser fiel die Verbindung in röthlichgefärbten Kryställchen nieder. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alle Salzsäure entfernt war, dann so schnell als möglich bei 30° an der Luft, endlich über Schwefelsäure getrocknet, bis innerhalb von 12 Stunden kein Gewichtsverlust mehr zu erkennen war, dabei hatten sie jetzt eine gelblich weisse Farbe angenommen.

0·2191 Grm. Substanz gaben 0·4978 Grm. CO₂ und 0·095 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₈
C	61·96%	62·18%
H	4·82 „	4·66 „

Das Phloroglucivanillein ist geruchlos und verhält sich gegen Lösungsmittel, wie das Pyrogallovannillein. Es nimmt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in kürzerer Zeit über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° merklich an Gewicht ab, indem es Wasser verliert und dabei sich braunroth färbt. Die Analyse der derartig veränderten Substanz zeigte, dass die Veränderung wie bei der oben erwähnten isomeren Verbindung auf einer Anhydridbildung beruht.

0·224 Grm. Substanz gaben 0·5244 Grm. CO₂ und 0·0915 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₄₀ H ₃₄ O ₁₅
C	63·79%	63·66%
H	4·54 „	4·51 „

Um die rothe Verbindung des Phloroglucins mit Vanillin darzustellen, kann man entweder das so eben beschriebene nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete, weissgelbe Phloroglucivanillein mit concentrirter Salzsäure zusammenreiben, die dadurch intensiv roth gewordene Substanz auf einem kleinen Leinwandfilter sammeln, die überschüssige Säure

absaugen lassen und über Schwefelsäure trocknen; oder man löst Vanillin und Phloroglucin im oben angegebenen Gewichtsverhältnisse in sehr verdünntem Weingeist (etwa 20%) auf und setzt die erforderliche Menge concentrirter Salzsäure hinzu, worauf sogleich ein schön feurigrother krystallinischer Niederschlag entsteht, den man auf einem Leinwandfilter sammelt. Man giesst einige Mal kleine Menge concentrirter Salzsäure nach, lässt gut absaugen und trocknet so schnell wie möglich über Schwefelsäure.

Um nun eine zur Analyse taugliche, das heisst unveränderte, jedoch von anhängender Feuchtigkeit befreite Substanz zu erhalten, von der sich noch nicht Wasser abgespalten hat, ist es nöthig, alle 6 Stunden eine Wägung vorzunehmen, und wenn sich innerhalb dieser Zeit kein Gewichtsverlust mehr zeigt, die Verbrennung auszuführen.

0.2659 Grm. Substanz gaben 0.6055 Grm. CO₂ und 0.117 Grm. H₂O.

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₈
C	62.10%	62.18%
H	4.90 „	4.66 „

Der Körper enthielt nur Spuren von Salzsäure.

Lässt man das durch eine Spur von Salzsäure feurigroth gefärbte Phloroglucinvanillein noch längere Zeit über Schwefelsäure stehen, so ändert sich seine Farbe, obwohl sie noch sehr lebhaft bleibt, indem diese einen Stich ins bräunliche bekommt. Entzieht man einer Probe die auch jetzt noch vorhandenen Spuren von Chlorwasserstoff vollständig durch Wasser, so bleibt nicht mehr ein weissgelber Rückstand von unverändertem Vanillein, sondern dieser ist schmutzig braunroth gefärbt. Bei der Analyse der beim Trocknen über Schwefelsäure an Gewicht nicht mehr abnehmenden Substanz erhält man Zahlen, die auf die Formel C₄₀H₃₄O₁₅ stimmen, und es ist daher auch in diesem Falle eine Anhydridbildung eingetreten.

Es geht nun aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue, respective rothe Farbe der eben besprochenen zwei Derivate des Triphenylmethans durch die Gegenwart einer nur geringen nicht

wägbarer Menge Salzsäure verursacht wird. Eine Färbung durch Salzsäure an anderen, sonst farblosen Abkömmlingen des Triphenylmethans ist übrigens schon öfter beobachtet worden. So stellte E. Fischer (Berl. Berichte VII, 1214) eine molekulare dunkelroth gefärbte, jedoch unbeständige Verbindung des Orcinphtalein mit Salzsäure dar, $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$.

Ferner berichtet v. Pechmann (Berl. Berichte XIV, 1860), dass das von ihm dargestellte Benzolresorcinphtalein und Benzolpyrogallolphtalein durch Salzsäure prächtig grün und blau gefärbt werden, welche Farbe durch Auswaschen der letzteren Säure mit Wasser wieder verschwinde.

Ich will übrigens nochmals speciell hervorheben, dass in den von mir dargestellten gefärbten zwei Vanilleinen eine quantitative Bestimmung der Salzsäure, obwohl sie mehrfach versucht wurde, stets resultatlos blieb, da die erhaltenen Chlorsilbermengen nur ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeiten bewirkten und auch nach wochenlangem Stehen sich kaum ein Paar Flocken davon zu Boden gesenkt hatten.

Sämmtliche im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen wurden mehrmals mit dem ganz gleichen Erfolge dargestellt und untersucht.

Schliesslich bemerke ich, dass auch beim Zusammenreiben von Resorcin mit Vanillin und Salzsäure eine prächtig blauviolette Färbung auftritt, die viel intensiver und schöner, als die entsprechende ist, welche bei der Einwirkung von Resorcin auf mit Salzsäure befeuchtetes Holz entsteht. Die Farbe verblasst aber in sehr kurzer Zeit und endlich erhält man eine farblose Masse. Auf Wasserzusatz verschwindet die Farbe augenblicklich und das Condensationsproduct fällt als weisses krystallinisches Pulver heraus.

Meine Versuche geben keinen sicheren Anhaltspunkt, welche der in diesen Verbindungen vorhandenen Hydroxyle Wasser abgeben, um durch die Vereinigung zweier Moleküle derselben Anhydride zu bilden.

Nur vermuthen lässt sich, wenn man zunächst das Phloroglucinvanillein berücksichtigt und sich an die leicht erfolgende

Ätherificirung des Phloroglucins erinnert, dass bei der Wasserabspaltung zwei den Resten den letzteren Verbindung angehörende Hydroxyle betheiligt sind.

Dabei bleibt es mir auffallend, dass dieser Wasserverlust nicht in einem und demselben Moleküle des neuen Condensationsproductes, wie z. B. beim Fluoresceïn, erfolgt, sondern sich unter Mitwirkung von zwei solchen Molekülen vollzieht. Letzteres Verhalten erinnert an dasjenige von Catechin und anderen Gerbstoffen, wie aus meinen früheren Arbeiten ersichtlich ist.
