

Über die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd

von

H. Weidel (†) und F. Wenzel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1899.)

Obwohl das Phloroglucin mit einer ganz eminenten Condensationsfähigkeit ausgestattet ist, finden wir in der Literatur doch nur sehr wenige Körper beschrieben, welche durch Vereinigung desselben mit Aldehyden unter Wasseraustritt entstanden sind. Der Grund hiefür ist wohl darin zu suchen, dass eine Reindarstellung der Reactionsproducte in der Regel nicht gelingt, weil zu Folge der dreimaligen Condensationsmöglichkeit des Phloroglucins mehrere Körper nebeneinander entstehen, deren Trennung aber wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht durchgeführt werden kann. In der That finden wir ja auch, dass die bisher dargestellten Condensationsproducte des Phloroglucins mit Aldehyden, wenn wir von dem Dioxyacridin von J. Eliasberg und P. Friedländer,¹ welches wohl gut krystallisiren dürfte, absehen, sehr wenig Neigung zur Krystallbildung besitzen, indem C. Etti² sein Phloroglucinvanillein als krystallinisch und sehr zersetzlich beschreibt, während B. Welbel und S. Zeisel³ aus Phloroglucin und Furfurol dunkelgefärbte unlösliche Verbindungen erhielten und Counciler⁴ von den Condensationsproducten aus Phloroglucin mit Form-, Acet-, Propion- und Isobutyraldehyd und weiters mit Glucose keines krystallinisch erhalten konnte. Auch uns

¹ Berl. Ber., 25, 1758.

² Monatshefte für Chemie, 3, 640.

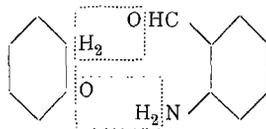
³ Monatshefte für Chemie, 16, 283.

⁴ Berl. Ber., 29, R. 990.

gelang es bisher trotz vielfacher Versuche nicht, aus Phloroglucin und Salicylaldehyd analysenreine krystallisierte Producte zu erhalten, da im günstigsten Falle die etwa schon gebildeten Krystallkörnchen von harzigen Substanzen durchsetzt waren und bei dem Versuche einer Reinigung vollständig verharzten. Besser gestaltete sich die Sache bei den Homologen. Schon das Methylphloroglucin lieferte bei der Condensation, welche in Eisessiglösung durch concentrirte Salzsäure herbeigeführt wurde, feine Krystallnadelchen, die sich als das Chlorhydrat des Condensationsproductes erwiesen. Aus diesem konnte auch die salzsäurefreie Verbindung krystallisirt erhalten werden, während das Acetylproduct stets amorph blieb. Vom Dimethylphloroglucin ausgehend, konnten wir dagegen durchwegs prächtig krystallisierte Substanzen gewinnen. Das Trimethylphloroglucin endlich geht eine Condensation überhaupt nicht mehr ein.

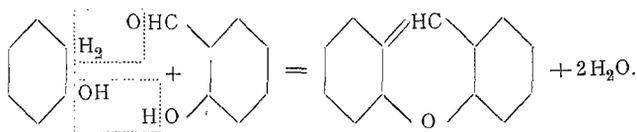
Was nun die Art der Verkettung der beiden Componenten betrifft, so kann diese bei der zweifachen Natur der Phloroglucine in verschiedener Weise erfolgen, je nachdem das Phloroglucin als Phenol oder als Keton reagirt. Ob das Phloroglucin mit Aldehyden normale Phenolcondensation eingehen kann in der Art, dass der Aldehydsauerstoff mit zwei Kernwasserstoffen aus zwei Phloroglucinmolekülen austritt, erscheint in der vorliegenden Literatur nicht mit Sicherheit bewiesen; immerhin entsteht das Phloroglucinvanillein aus einem Molekül Vanillin und zwei Molekülen Phloroglucin unter Austritt von einem Molekül Wasser, und Etti nimmt daher auch an, dass die Bildung desselben in dem oben angegebenen Sinne erfolgt.

Während also das Phloroglucin mit dem Vanillin in der Enolform die Condensation erleidet, reagirt es mit dem *o*-Amidobenzaldehyd nach den Untersuchungen von J. Eliasberg und P. Friedländer in der Ketonform



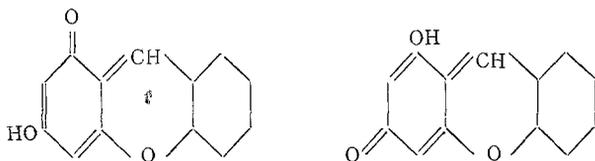
indem es das Dioxyacridin liefert.

In den von uns durchgeführten Reactionen scheint nun der interessante Fall vorzuliegen, dass ein Phloroglucinmolekül gleichzeitig in der Hydroxyl- und in der Ketonform in die Condensation eingeht, indem nach unseren Versuchen ein Molekül eines Phloroglucins mit einem Molekül Salicylaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagirt, was eben nur in dem Sinne vor sich gehen kann, wie die angefügte Formel es ausdrückt.



Bei einem derartigen Verlaufe der Reaction betheiligt sich ein Phloroglucinsauerstoff an der Condensation selbst, ein zweiter muss entsprechend der primär entstandenen Methylen-Gruppe in einem Carbonyle sich vorfinden, während für den dritten Sauerstoff die Bindungsform direct nicht gegeben ist. Aus der Existenz eines Acetylderivates, welches unter Regenerirung des Stammkörpers den Essigsäurerest leicht abspaltet, ergibt sich jedoch, dass dieses dritte Sauerstoffatom mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden ist.

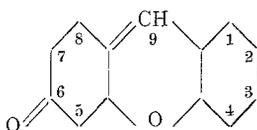
Offen bleibt dann nur noch die Frage, in welcher Stellung sich die Carbonylgruppe befindet. Da wir die Wanderung des Wasserstoffes an die in die Condensation eingehende Methin-Gruppe aus dem orthoständigen Hydroxyle oder unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung aus dem para-ständigen annehmen können, sind für unsere Condensations-producte folgende zwei Configurationen möglich:



Von diesen beiden Formeln hat jedoch die letztere eine bei weitem grössere Wahrscheinlichkeit für sich, indem der

Farbstoffcharakter unserer Körper auf das Vorhandensein einer parachinoiden Bindung hinweist.

Wir sind also durch Condensation der Phloroglucine mit Salicylaldehyd zu Körpern gelangt, welche stellungsisomer sind mit den von R. Möhlau und P. Koch¹ durch Condensation von einem Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen Resorcin und nachheriger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Verbindungen und welche nach dem Vorschlage der genannten Forscher als homologe Formaldehydoxyfluorone zu bezeichnen wären. Wir wollen in dem experimentellen Theile der Arbeit jedoch die einfachere und entsprechendere Bezeichnungsweise wählen, welche Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen eingeführt hat, indem er den Kern



als Fluoron bezeichnet.

Nachdem zur Zeit des Ablebens des einen der beiden Verfasser weitere Beweise für die Richtigkeit der Auffassung unserer Condensationsproducte als Fluoronderivate nicht vorlagen und die eingehenden Untersuchungen über die Constitution der Körper längere Zeit in Anspruch nehmen werden, wurde zur Publication des vorliegenden Materiales geschritten.

Experimenteller Theil.

I. Condensation des Dimethylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

Versetzt man eine Lösung von 10 g Dimethylphloroglucin und 8 g Salicylaldehyd in 50 cm^3 Eisessig mit 20 cm^3 concentrirter Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tief roth. Erwärmt man nun kurze Zeit am Drahtnetz, so tritt alsbald die Abscheidung von kurzen kräftigen Krystallnadelchen ein, welche rasch fortschreitet, bis schliesslich die ganze Masse

¹ Berl. Ber., 27 2887.

erstarrt ist. Nach 12 Stunden werden die Krystalle von den Laugen durch Absaugen getrennt und durch Waschen mit concentrirter Salzsäure von der anhaftenden Essigsäure befreit. Es hinterblieb so in einer Ausbeute von 90—96% der Theorie das Chlorhydrat eines Condensationsproductes von einem Moleküle Dimethylphloroglucin mit einem Moleküle Salicylaldehyd unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, wie die ausgeführte Analyse der über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz zeigt.

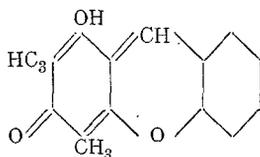
0·2032 g Substanz lieferten 0·1033 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₁₂ O ₃ +HCl
Cl	12·55	12·84

Die Verbindung stellt granatrothe, metallisch glänzende, pyramidenförmige Kryställchen dar, welche beim Erhitzen sich zersetzen, ohne zu schmelzen. Wäscht man die Krystalle mit Wasser aus, so geben sie alle Salzsäure ab, indem sie in ein ziegelrothes Pulver zerfallen und so in das

5, 7-Dimethyl-8-Oxyfluoron



übergehen. Nach dem vollständigen Entfernen der Salzsäure wäscht man die Substanz mit Alkohol und trocknet sie schliesslich im Vacuum. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, sehr schwer löslich in Äthylalkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Xylol, leichter in heissem Methylalkohol und in heisser Essigsäure. Während jedoch der Eisessig die Verbindung in dunkelrothen, fast undurchsichtigen, kurzen Prismen abscheidet und bei lang andauernder Einwirkung dieselbe verharzt, liefert sie der Methylalkohol in Form von feurigrothen, seidenglänzenden, dünnen Nadeln, deren Reinheit die Verbrennung erweist.

- I. 0·2144 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·5902 g Kohlensäure und 0·1000 g Wasser.
 II. 0·2191 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·6090 g Kohlensäure und 0·1013 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{12}O_8$
C	75·08	75·13	75·00
H	5·18	5·14	5·00

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 275° C. (uncorr.).

Acetylderivat.

Die Gewinnung eines krystallisirten Acetylderivates bot viele Schwierigkeiten. Die nach den verschiedensten Verfahrungsweisen dargestellten Producte schieden sich aus den Lösungen stets in amorpher Form ab. Endlich führte folgender Weg zum Ziele.

100 g Essigsäureanhydrid werden unter Zugabe von 1 g geschmolzenem Natriumacetat zum Kochen erhitzt und nun 5 g des fein zerriebenen Condensationsproductes eingetragen, welches sich rasch mit dunkelrother Farbe löst. Nach kurzem Kochen tritt Aufhellung der Flüssigkeit ein, und in diesem Momente giesst man in Wasser. Das Acetylproduct scheidet sich, nach diesem Verfahren dargestellt, krystallinisch aus und kann nunmehr durch Umkrystallisiren aus Essigäther in prachtvollen, goldgelben, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln von 1—2 *cm* Länge erhalten werden, welche bei 208—210° C. (uncorr.) scharf schmelzen.

Die nach der Methode des Einen von uns ausgeführte Acetylbestimmung zeigt, dass durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylgruppe eingetreten ist.

0·2178 g Substanz verbrauchten nach dem Verseifen 7·5 *cm*³ $\frac{n}{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·0322 g Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3(OC_2H_5)$
$OC_2H_5 \dots$	14·81	15·24

Während durch die Bildung dieses Acetylderivates das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe bewiesen ist, entsteht ganz analog wie bei den Phloroglucinen selbst durch

Einwirkung von Kali und Jodmethyl

ein Pseudoäther, aus welchem Jodwasserstoffsäure die eingetretene Methylgruppe nicht mehr abzuspalten vermag.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g Dimethoxyfluoron mit 20 *cm*³ Methylalkohol, in welchem 0·4 g Natrium vorher gelöst waren, und mit 5 g Jodmethyl 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit hatte die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehört. Es wurde also der Alkohol und das überschüssige Jodmethyl abdestillirt, der Rückstand mit Wasser übergossen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren die Substanz in krystallinischen Krusten, welche in Methylalkohol sehr leicht, in Äther und Essigäther etwas weniger leicht löslich waren. Aus verdünntem Methylalkohol konnte der Körper in orangegelben, mit einander verwachsenen, kurzen Nadeln von mattem Aussehen erhalten werden und zeigte den Schmelzpunkt von 132 bis 133° C.

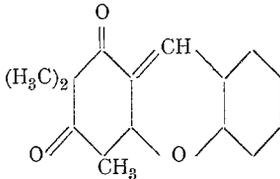
Eine mit dieser Substanz ausgeführte Methoxylbestimmung ergab ein vollkommen negatives Resultat; dagegen lieferte die Verbrennung Werthe, welche mit den für ein Monomethyl-derivat berechneten in sehr guter Übereinstimmung stehen.

0·2050 g Substanz (vacuumtrocken) gaben 0·5673 g Kohlen-säure und 0·1047 g Wssser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3(CH_3)$
C	75·47	75·59
H	5·67	5·51

Die Schlüsse, welche sich aus diesen Analysenresultaten für die Stellung des Methyls im Moleküle ziehen lassen, decken sich vollständig mit den Erwartungen, die sich aus der Constitution des Dimethylfluorons für den Verlauf der ausgeführten Reaction ableiten liessen. Der Wasserstoff des einzigen vorhandenen Hydroxyles war bei der Einwirkung von Jodmethyl in der alkalischen Lösung an das benachbarte Kohlenstoffatom gewandert unter Lösung der Doppelbindung, und wurde hier durch Methyl ersetzt, so dass sich für die Constitution des Methylderivates die Formel



ergibt.

Die versuchte Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf das Dimethylfluoron zum Zwecke der Gewinnung eines echten Äthers blieb ohne Erfolg.

II. Condensation des Methylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

Unter den gleichen Bedingungen, wie sie für das Dimethylphloroglucin genau angegeben sind, vereinigt sich auch das Methylphloroglucin mit Salicylaldehyd und Salzsäure und liefert dabei

Chlorwasserstoff-Methoxyfluoron

in guter Ausbeute und in vollständiger Reinheit. Dasselbe ist dem entsprechenden Dimethylderivate vollkommen ähnlich; nur die Farbe erscheint um eine Nuance heller, möglicherweise weil die Krystallnadelchen viel dünner sind.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

- I. 0·2365 g der im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0·5519 g Kohlensäure und 0·0912 g Wasser.

- II. 0·2049 g Substanz lieferten 0·1104 g Chlorsilber entsprechend 0·0273 g Chlor.
 III. 0·2408 g Substanz lieferten 0·1302 g Chlorsilber, entsprechend 0·0321 g Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3HCl$
	I	II	III	
C.....	63·65	—	—	64·00
H.....	4·29	—	—	4·19
Cl	—	13·31	13·35	13·52

Gegen Wasser ist die Verbindung viel beständiger als das Chlorwasserstoff-Dimethoxyfluoron. Durch kaltes Wasser lassen sich nur geringe Quantitäten Salzsäure auswaschen, während die vollständige Entfernung derselben wiederholtes Auskochen mit Wasser erfordert. Dabei gehen die granatrothen Kryställchen in ein braunes Pulver über, welches das

Methyl-8-Oxyfluoron

selbst darstellt. Dieses ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und wird nur von Methylalkohol in der Siedehitze in etwas grösserer Menge aufgenommen. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels scheidet es sich in ockerfarbigen mikroskopischen Nadelchen ab. Diese Substanz wurde analysirt und ergab:

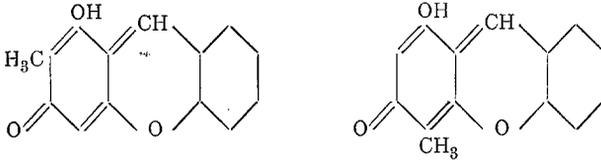
- I. 0·2138 g Substanz lieferten 0·5818 g Kohlensäure und 0·0868 g Wasser.
 II. 0·2015 g Substanz lieferten 0·5480 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser.,

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$
	I	II	
C.....	74·15	74·19	74·33
H.....	4·51	4·61	4·42

Beim Erhitzen tritt über 220° Zersetzung ein.

Für die Stellung der Methylgruppe sind zwei Orte möglich, so dass sich für das Methoxyfluoron zwei Formeln



ergeben, zwischen denen bisher eine Entscheidung nicht getroffen werden konnte, da die Herstellung krystallisirter Derivate nicht gelang; doch werden die Untersuchungen fortgesetzt werden.
