

Über die Reaktionsfähigkeit substituierter Phloroglucine bei der Fluoronbildung

von

A. Schreier und F. Wenzel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1903.)

Anläßlich einer eingehenderen Untersuchung über das bei der Kondensation von Dimethylphloroglucin mit seinem Aldehyd in quantitativer Ausbeute entstehende Fluoron, die wir demnächst publizieren werden, schien es uns von Interesse, den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Kondensationsfähigkeit der homologen Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden zu prüfen. In der Arbeit von Weidel und Wenzel¹ wurde bereits darauf hingewiesen, daß das Dimethylphloroglucin bei der Kondensation mit Salicylaldehyd zu einer gut krystallisierten Verbindung führt, die dann von Liebschütz und Wenzel² näher untersucht wurde. Das Phloroglucin dagegen, sowie das Methylphloroglucin liefern krystallisierte Verbindungen nur in schlechter Ausbeute, weswegen es wahrscheinlich schien, daß die Anwesenheit der zwei Methylgruppen es ist, welche im vorerwähnten Falle die Bildung des Kondensationsproduktes wesentlich begünstigt. Um nun zu konstatieren, ob auch andere Substituenten einen ähnlichen Einfluß auf die vollständige Bildung krystallisierter Fluorone nehmen, haben wir einerseits die Kondensation des methylphloroglucincarbon-sauren Kalis,

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 62.

² Siehe die vorhergehende Arbeit.

andererseits die des Monobrommethylphloroglucins mit Salicylaldehyd untersucht. Dabei ergab sich, daß die Methylphloroglucincarbonsäure, respektive deren Kalisalz bei der durch konzentrierte Salzsäure bewirkten Kondensation rasch und in guter Ausbeute einen schön krystallisierten Körper ausscheidet, während das Monobrommethylphloroglucin zwar, wie die eintretende Rotfärbung andeutet, ebenfalls eine Kondensation eingeht, ohne aber das hiebei entstehende Produkt als festen Körper abzuscheiden; erst beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser kann ein harziges Produkt gefällt werden, das auch durch wiederholtes Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es erscheint somit der Schluß gerechtfertigt, daß es nicht allein auf die Anwesenheit zweier Substituenten ankommt, sondern daß auch die Natur derselben für die Leichtigkeit der Fluoronbildung maßgebend ist.

Darstellung des methylphloroglucincarbonsauren Kali.

Da es wünschenswert war, zu den Kondensationsversuchen ein möglichst reines methylphloroglucincarbonsaures Kali zu verwenden, wurde das nach der üblichen Methode aus Methylphloroglucin durch Behandeln mit Kaliumbicarbonat bei 70° dargestellte Kalisalz zur weiteren Reinigung wiederholt mit Äther extrahiert, hierauf durch Kochen mit Alkohol gelöst und so von dem gleichzeitig ausgeschiedenen Kaliumbicarbonat getrennt. Die alkoholische Lösung wird durch Konzentration zum Krystallisieren gebracht und das ausgeschiedene Kalisalz durch weitere Krystallisation in ein absolut reines Produkt übergeführt, welches zu den Kondensationsversuchen verwendet wurde.

Kondensation des methylphloroglucincarbonsauren Kali mit Salicylaldehyd.

5 g des so erhaltenen Kalisalzes wurden in Eisessig gelöst und die berechnete Menge Salicylaldehyd (2·7 g) sowie 5 *cm*³ konzentrierte Salzsäure zugegeben. Beim Erwärmen färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung alsbald tiefrot und unter deutlicher Kohlensäureentwicklung geht nun die eingeleitete Reaktion von

selbst weiter. Zum Schlusse wird noch kurze Zeit mäßig erwärmt, worauf beim Abkühlen und Schütteln das Reaktionsgemisch zu einem Aggregat von feinen, roten Nadelchen erstarrt. Diese wurden nach dem Absaugen mit Eisessig und Wasser gewaschen, wobei die Krystallisation jedoch zerstört wurde, dann im Vakuum getrocknet und analysiert.

- I. 0·4298 g Substanz gaben bei der Chlorbestimmung 0·2210 g AgCl.
 II. 0·2425 g Substanz gaben 0·5332 g CO₂ und 0·1010 g H₂O.

In 100 Teilen wurden daher gefunden:

	Gefunden	Berechnet für	
		C ₁₅ H ₁₀ O ₅ ·HCl	C ₁₄ H ₁₀ O ₃ ·HCl
Cl	12·71	11·57	13·51
C	59·91	58·75	64·11
H	4·63	3·26	4·19

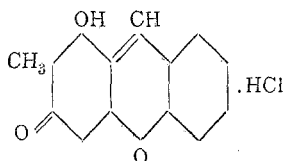
Durch diese Analysenresultate wurde es wahrscheinlich gemacht, daß bei der Kondensation ein Teil der Methylphloroglucincarbonsäure Kohlensäure abspaltet und so ein Gemisch zweier Fluorone erhalten wird. Als wir zum Zwecke der Reinigung dasselbe mit konzentrierter Salzsäure kochten, erhielten wir eine tiefrote Lösung, aus welcher sich nach dem Abfiltrieren von der geringen Menge des ungelösten Rückstandes schöne, violette, metallisch glänzende Krystalle ausschieden, die nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurden.

0·2090 g Substanz gaben 0·4874 g CO₂ und 0·0829 g H₂O.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₄ H ₁₀ O ₃ ·HCl
C	63·60	64·11
H	4·36	4·19

Es zeigte sich also, daß bei der Digestion mit konzentrierter Salzsäure die etwa vorhandenen Carboxylgruppen vollständig zerstört werden, wodurch es verständlich wird, daß wir auf diese Weise zu einem Fluoron von der Formel



gelangten, welches bereits früher von Weidel und Wenzel¹ durch Kondensation des Methylphloroglucins mit Salicylaldehyd erhalten worden ist.

Die Tatsache, daß das Reaktionsgemisch bei der Kondensation alsbald krystallinisch erstarrte, läßt erkennen, daß die Anwesenheit der Carboxylgruppe einen günstigen Einfluß auf die Kondensationsfähigkeit des vorliegenden Phloroglucins hatte.

Als zweiten Fall haben wir die Kondensation des Monobrommethylphloroglucins mit Salicylaldehyd studiert. Da aber die direkte Bromierung des Methylphloroglucins, wie Böhm² gezeigt hat, nicht zum Mono-, sondern zum Dibrommethylphloroglucin führt, unterzogen wir die Methylphloroglucin-carbonsäure der Bromierung in der Erwartung, so zu der Monobrommethylphloroglucin-carbonsäure zu gelangen, aus der sich dann leicht durch Kohlensäureabspaltung das Monobrommethylphloroglucin gewinnen lassen mußte. Die ausgeführten Versuche bestätigten die Richtigkeit unserer Annahme; es ist jedoch bemerkenswert, daß bei der Bromierung stets ein Teil der Carbonsäure in das Methylphloroglucin übergeht, welches natürlich dann weiterhin das Dibrommethylphloroglucin liefert.

Bromierung der Methylphloroglucin-carbonsäure.

Die aus dem früher beschriebenen Kalisalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnene Carbonsäure (Schmelzpunkt 177°) wurde zum Zwecke der Bromierung in Methylalkohol aufgenommen und eine Lösung der berechneten Brommenge in Chloroform aus einem Tropftrichter allmählich zugefügt. Bevor noch das ganze Brom verbraucht ist, fällt ein weißer Körper heraus, der von der methylalkoholischen Lösung

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 62.

² Annalen, 302, 178.

getrennt wird, zu welcher hierauf das restliche Brom hinzugefügt werden kann, wobei das Dibrommethylphloroglucin erhalten wird, während die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sich als ein Gemisch der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure mit Dibrommethylphloroglucin erwiesen.

Zu deren Trennung wird die abgesaugte Krystallmasse mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat in Wasser behandelt, wodurch es gelingt, das Monobromprodukt in Form seines Kalisalzes in Lösung zu bringen, während das Dibrommethylphloroglucin zurückbleibt und durch seinen Schmelzpunkt, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei $132\frac{1}{4}^{\circ}$ lag, identifiziert werden konnte. Während aber Böhm,¹ welcher diesen Körper zuerst darstellte, sowie Herzig und Aigner,² welche denselben beim direkten Bromieren des Methylphloroglucins erhielten, von einer Analyse dieser anscheinend leicht veränderlichen Verbindung absahen, gelang es uns, das Dibrommethylphloroglucin vollständig weiß und analysenrein zu erhalten und sei es uns gestattet, deren Ergebnis hier anzuführen. Der wiederholt aus Wasser, sowie aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisierte Körper vom Schmelzpunkte $132\frac{1}{4}^{\circ}$ wurde nach dem Trocknen im Vakuum analysiert.

I. 0·2109 g Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2610 g AgBr.

II. 0·1920 g Substanz gaben 0·1990 g CO₂ und 0·0360 g H₂O.

In 100 Teilen waren daher:

	Gefunden	Berechnet auf C ₇ H ₆ O ₃ Br ₂
Br	52·98	53·68
C	28·20	28·19
H	2·06	2·01

Die durch das Kaliumbicarbonat gelöste Brommethylphloroglucincarbonsäure fällt nach dem Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure in feinen weißen Nadelchen heraus, die bei 149° schmelzen; durch längeres Trocknen im Vakuum vom

¹ Annalen, 300, 178.

² Monatshefte für Chemie, 21, 500.

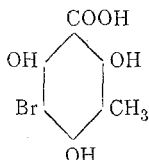
Krystallwasser befreit, zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von $159/61^\circ$, ebenso wie nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Die Analyse der bei 149° schmelzenden Verbindung ergab:

- I. 0.2330 g Substanz gaben bei der Brombestimmung 0.1550 g AgBr.
- II. 1.6446 g Substanz gaben bei der Kohlensäureabspaltung 0.1035 g CO_2 .
- III. 0.4141 g Substanz zeigten beim Trocknen bei 105° einen Verlust von 0.0265 g H_2O .

Es waren daher in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
Br	28.31	28.48
CO_2	15.89	15.65
H_2O	6.40	6.41

Es konnte also auf diese Weise für die vorliegende Verbindung die Formel



als erwiesen betrachtet werden.

Die Brommethylphloroglucincarbonsäure stellt weiße, in Methylalkohol lösliche Nadelchen dar, die mit Eisenchlorid Blaufärbung geben. Beim Aufkochen mit Wasser entwickelt sich Kohlensäure, wobei die blaue Farbe über Grün in Rot umschlägt und so die Bildung des Monobrommethylphloroglucins anzeigt, für welches die rote Eisenchloridreaktion charakteristisch ist.

Darstellung des Monobrommethylphloroglucins.

Die Monobrommethylphloroglucincarbonsäure wurde in gleicher Art, wie es behufs der angeführten Kohlensäurebestimmung geschah, durch Kochen mit Wasser in das Monobrommethylphloroglucin übergeführt. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde durch die Lösung ein schwacher Luftstrom durchgesaugt, um die sich abspaltende Kohlensäure möglichst

rasch aus dem Reaktionsgemische zu entfernen. Es bleibt dann das Monobrommethylphloroglucin in Wasser gelöst zurück, um sich nach dem Abdunsten desselben in langen, durchsichtigen, strohgelben Nadeln auszuschcheiden, die bei 129/30° schmelzen.

Beim Trocknen im Vakuum, sowie auch schon teilweise beim Liegen an der Luft verwittern dieselben, werden undurchsichtig und bilden dann ein Aggregat von grauen, spießigen Nadelchen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0·2303 g Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2403 g AgBr.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ O ₃ Br
Br	36·48	36·53

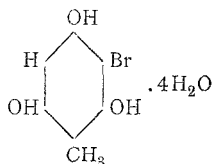
Die mit den aus Wasser erhaltenen gelben Krystallen vorgenommene Krystallwasserbestimmung ergab:

0·9375 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0·2310 g H₂O.

In 100 Teilen waren:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₇ O ₃ Br·4H ₂ O
H ₂ O	24·64	24·74

Dadurch konnte in Verbindung mit der zur Bildung dieses Körpers führenden, quantitativ verfolgten Kohlensäureabspaltung aus der Monobrommethylphloroglucincarbonsäure die Zusammensetzung und Konstitution des Monobrommethylphloroglucins als sicher angenommen und diesem die Formel



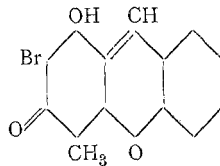
zugeschrieben werden.

Dieser Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigäther und heißem Wasser, sowie in Benzol und Chloroform, aus welchem er in weißen Nadelchen krystallisiert; dagegen

wird derselbe zum Unterschiede vom Dibrommethylphloroglucin von Ligroin nur schwierig aufgenommen. Eisenchlorid gibt in wässriger Lösung eine blutrote Färbung.

Kondensation des Monobrommethylphloroglucins mit Salicylaldehyd.

1.12 g Monobrommethylphloroglucin wurden in Eisessig gelöst, 0.7 g Salicylaldehyd zugegeben und Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei sich zwar die Lösung tiefrot färbte, ohne daß jedoch, wie im früher beschriebenen Falle, eine krystallinische Ausscheidung des gebildeten Kondensationsproduktes eintrat. Erst beim Fällen der Lösung mit Wasser konnte ein roter amorpher Körper abgetrennt werden, der zwar in Alkohol, Benzol sowie Chloroform löslich war, aber aus allen diesen Lösungsmitteln wieder in amorphem Zustande erhalten wird. Da sich so der Reinigung dieses Kondensationsproduktes, welches wohl als das Monoxybrommethylfluoron von der Formel:



anzusehen ist, derartige Schwierigkeiten entgegenstellten, mußte auf eine Analyse desselben verzichtet werden.

Allenfalls aber zeigt dieser Kondensationsversuch ganz deutlich, daß die Anwesenheit des eingeführten Bromatoms die Reaktion in ungünstigem Sinne beeinflusst.