

Untersuchungen über die Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons

von

F. Wenzel und A. Schreier.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1904.)

I. Theoretischer Teil.

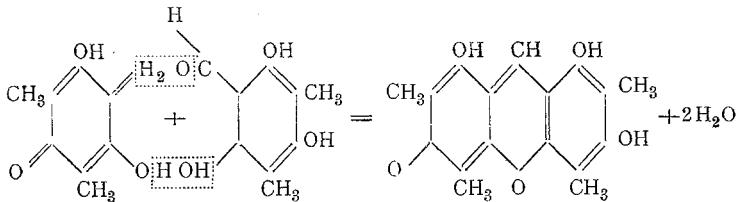
Die in den Arbeiten von Weidel und Wenzel¹ sowie von Liebschütz und Wenzel² beschriebenen Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd mit den homologen Phloroglucinen wurden infolge ihrer Ähnlichkeit mit den von Möhlau erhaltenen Körpern als Fluorone aufgefaßt, ohne daß bisher ein stringenter Beweis für diese Annahme erbracht werden konnte. Es war daher wünschenswert, durch eine eingehendere Untersuchung den exakten Nachweis zu führen, daß die durch Vereinigung der homologen Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte die den Fluoronen zukommende Konstitution besitzen müssen. Für eine derartige Untersuchung waren aber die bereits bekannten Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd und Phloroglucinderivaten nicht sonderlich geeignet, da der in ihnen neben dem Phloroglucinerest vorhandene Benzolrest viele Möglichkeiten der Substitution offen läßt, so daß auch die Erklärungsversuche für das Zustandekommen der in den genannten Arbeiten beschriebenen interessanten Derivate der absoluten Sicherheit entbehren mußten.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 62.

² Monatshefte für Chemie 25, 319.

Am einfachsten erschien es daher, von einem vollkommen substituierten und symmetrisch gebauten Fluorone auszugehen, wie ein solches durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem nach Gattermann dargestellten Aldehyde zu erwarten war.

Die Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyde führte auch tatsächlich zu dem erwarteten Kondensationsprodukte, wobei sich auch zeigte, daß bei diesem vollkommen substituierten Phloroglucinderivate die Reaktion wesentlich leichter verläuft als bei jenen, welche infolge einer geringeren Zahl von Substituenten eine größere Mannigfaltigkeit der Kondensationsmöglichkeiten zulassen. Was den inneren Mechanismus dieser Kondensation anlangt, muß angenommen werden, daß sich das Dimethylphloroglucin in der Ketoform mit seinem Aldehyd vereinigt und nach der Reaktionsgleichung:

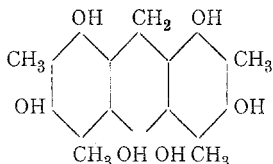


das Tetramethyltrioxyfluoron bildet.

Dieser Körper ist dem chromophoren Charakter der parachinoiden Bindung zufolge ein Farbstoff, der in Verbindung mit einem Molekül Schwefelsäure in kleinen, roten Nadelchen kristallisiert. In welcher Weise die Schwefelsäure mit dem Fluoronmolekül verbunden ist, konnte nicht festgestellt werden, doch scheint diese Verbindung nur eine ziemlich lose zu sein, da sie sich gegen Wasser als außerordentlich unbeständig erweist. Es läßt sich nämlich durch längeres Waschen die Säure bis auf einen kleinen Rest entfernen, der dann allerdings außerordentlich schwer zu beseitigen ist, so daß die Darstellung eines analysenreinen, säurefreien Produktes dadurch sehr erschwert wird; eine Beobachtung, welche auch Möhlau¹ bei den von ihm dargestellten Fluoronen gemacht hat.

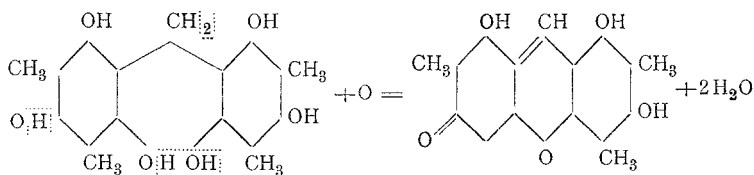
¹ Berl. Ber., XXVII, 2887.

Die für das vorliegende Kondensationsprodukt angenommene Formel erhielt noch dadurch eine weitere Stütze, daß es gelang, das von Böhm¹ durch Vereinigung von zwei Molekülen Dimethylphloroglucin mit Formaldehyd erhaltene Methylendimethylphloroglucin von der Formel:



in das Tetramethyltrioxyfluoron überzuführen.

Diese Reaktion gelang unter den gleichen Bedingungen wie sie Möhlau und Koch² sowie Möhlau und Kahl³ bei einer ganzen Reihe analog gebauter, hydroxyhaltiger Diphenylmethanderivate angewendet hatten, um zu den entsprechenden Fluoronen zu gelangen. Nur zeigte es sich, daß in unserem Falle die Bildung des Fluoronringes viel leichter erfolgte, indem das Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade hierzu vollständig genügte, während die Genannten bei höheren Temperaturen mit Nitrosylschwefelsäure arbeiten mußten. Die Reaktion geht in der Weise vor sich, daß zwei der zur Methylengruppe orthoständigen Hydroxyle unter Wasseraustritt sich zusammenschließen, während andererseits ein Wasserstoffatom der Methylengruppe mit dem Wasserstoff der in Parastellung befindlichen Hydroxylgruppe wegoxydiert wird, wodurch es zur Bildung einer parachinoiden Bindung kommt. Für einen derartigen Reaktionsverlauf spricht auch der Umstand, daß hierbei stets schwefelige Säure in bedeutendem Maße auftritt.



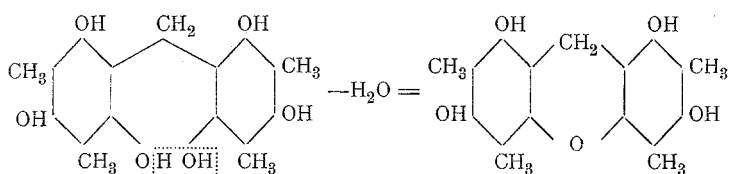
¹ Annalen, 318, 306.

² Berl. Ber., XXVII, 2887.

³ Berl. Ber., XXXI, 266.

Interessant ist auch die Tatsache, daß die Isolierung des Methylenbisdimethylphloroglucins gar nicht notwendig ist, sondern es schon bei der Einwirkung des Formaldehyds auf das Dimethylphloroglucin gelingt, zum Tetramethyltrioxyfluoron zu gelangen, wenn konzentrierte Schwefelsäure zugegen ist. Auch in diesem Falle kann das Auftreten von schwefeliger Säure beobachtet werden.

Aus diesen beiden Reaktionen geht hervor, daß das Methylenbisdimethylphloroglucin als ein Zwischenkörper bei der Bildung unseres Fluorons angesehen werden kann und wir versuchten nun, die nächste Stufe in dieser Kondensationsreihe, das Tetramethyltetraoxyxanthen zu erhalten, welches aus dem Böhm'schen Produkt durch Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen und Bildung eines Brückensauerstoffes nach dem Schema

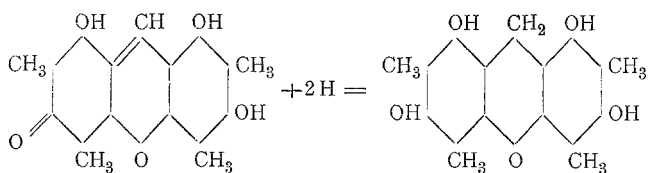


entstehen mußte.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid behandelt, um so durch Wasserabspaltung zu dem gewünschten Xanthen zu gelangen, da hier nicht wie bei der Schwefelsäure eine sofortige Oxydation zu befürchten war. Dieser Versuch schlug jedoch fehl, indem das Essigsäureanhydrid nicht wasserentziehend, sondern nur acetylierend wirkte, so daß wir auf diese Weise zum Hexaacetyl-bisdimethylphloroglucin gelangten. Es wurde daher davon Abstand genommen, das Zwischenprodukt bei der Reaktion selbst zu isolieren, sondern versucht, diesen Körper aus dem Tetramethyltrioxyfluoron durch Reduktion zu erhalten. Dies gelang auch tatsächlich, indem es möglich war, mit Natriumamalgam sowohl aus dem durch Kondensation des Dimethylphloroglucins mit seinem Aldehyd erhaltenen Fluoron als auch aus dem durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Methylenbisdimethylphloroglucin entstandenen

Kondensationsprodukte das erwartete Tetramethyltetraoxyxanthen zu isolieren. Die beiden so erhaltenen Reduktionsprodukte konnten sowohl durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Analyse ihrer Acetylverbindungen als vollkommen gleich identifiziert werden, woraus auch die Gleichheit der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnenen Fluorone, die bezüglich der prozentuellen Zusammensetzung aus den Analysen hervorgeht, auch hinsichtlich ihrer Konstitution folgt.

Die Reduktion kann nur in der Weise erfolgt sein, daß sich zwei Wasserstoffatome an Stelle der bei der Oxydation verschwundenen anlagern,



so daß das früher zerstörte Hydroxyl wieder restituiert wird, womit gleichzeitig natürlich die parachinoide Bindung und damit der Farbstoffcharakter der Verbindung verloren gehen muß.

Das Tetramethyltrioxyxanthen ist nun tatsächlich kein Farbstoff mehr, sondern stellt die außerordentlich leicht oxydable Leukoverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons dar. Während nämlich diese Verbindung im ersten Momente ihrer Abscheidung rein weiß erscheint, färbt sie sich an der Luft, besonders leicht in feuchtem Zustande, lichtbraun bis dunkelrot, was zweifellos auf den durch die Einwirkung der Feuchtigkeit und der Luft hervorgerufenen Oxydationsvorgängen beruht. Diese Unbeständigkeit macht es erklärlich, warum dieser Körper nicht bei der Kondensation selbst als Zwischenprodukt isoliert werden konnte, sondern sich sofort zum Fluoron oxydierte. Es konnte jedoch nicht konstatiert werden, ob diese Oxydation ganz auf Kosten der Schwefelsäure verläuft oder ob auch der Sauerstoff der Luft dabei eine Rolle spielt, was nicht ganz ausgeschlossen ist. Die mit der Acetylbestimmung nach der Methode des Einen von uns verbundene Bestimmung der schwefeligen Säure nämlich, die anlässlich der Verseifung

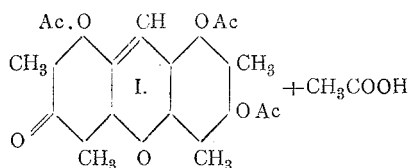
des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen wurde, wobei das Tetramethyltrioxyfluoron resultierte, ergab zwar eine relativ sehr große Menge, doch entsprach dieselbe bei weitem nicht dem für die Oxydation der gesamten Substanz notwendigen Sauerstoffe.

Es schien uns nun wichtig, zu erfahren, ob sich das Tetramethyltetraoxyxanthen durch Oxydation wieder glatt in den Fluoronkörper überführen läßt, aus dem es durch Reduktion erhalten worden war. Die diesbezüglich angestellte Versuchsreihe zeigte, daß dies in alkalischer Lösung zwar teilweise gelingt, daß aber bei der Oxydation, welche in diesem Falle wohl nur durch den Luftsauerstoff erfolgen kann, auch andere Oxydationsprodukte entstehen. Die farblose Lösung des Tetramethyltetraoxyxanthens in Alkali wird nämlich an der Luft alsbald dunkelrot und kann nun durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden, ein Zeichen, daß sich neben dem leicht reduzierbaren Tetramethyltrioxyfluoron auch andere nicht reduzierbare Oxydations- oder Spaltungsprodukte gebildet haben müssen. Wird dagegen das Tetramethyltetraoxyxanthen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so wird die anfangs ganz helle Lösung beim Erwärmen dunkelrot und es bildet sich glatt das Fluoron bei gleichzeitigem Auftreten von schwefeliger Säure. Bemerkenswert wäre noch, daß sich die Oxydation in diesem Falle etwas schwieriger zu vollziehen scheint als beim Böhm'schen Körper, indem stärkeres Erwärmen und längere Zeit erforderlich sind.

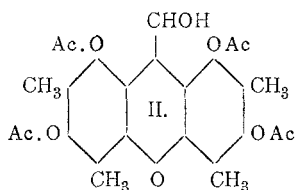
Der Umstand, daß die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen führt, während umgekehrt dieses wieder unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure glatt in das Fluoron zurück verwandelt wird, weisen darauf hin, daß Oxydation und Reduktion in diesem Falle in analogem Sinne verlaufen müssen. Die Angriffspunkte für diese Reaktionen bieten die in Parastellung befindlichen Wasserstoffe, denen eine außerordentlich große Beweglichkeit zugeschrieben werden muß. Diese beiden Wasserstoffe treten bei der Oxydation mit einem dargebotenen Sauerstoff als Wasser leicht aus, indem sich die parachinoide Bindung bildet;

bei der Reduktion werden die beiden Atome aber wieder leicht an ihrem früheren Platze angelagert, wodurch natürlich, wie bereits erwähnt, die ursprüngliche Hydroxylgruppe restituiert werden muß.

Ähnliche interessante Beziehungen konnten auch zwischen dem Acetylprodukte des Tetramethyltetraoxyxanthens und dem aus dem Fluoron erhaltenen Acetylkörper nachgewiesen werden. Während nämlich das erstere, wie zu erwarten, ein Tetraacetylprodukt lieferte, entstand bei der Acetylierung des Fluorons nicht das Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile der Essigsäure reicherer Körper, was durch die Analysen in unzweifelhafter Weise dargetan wurde. Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung mußte angenommen werden, daß entweder ein Triacetylprodukt entstanden ist, welches ähnlich wie der Fluoronkörper ein Molekül Säure zu binden vermag und daher der entstandenen Verbindung die Formel



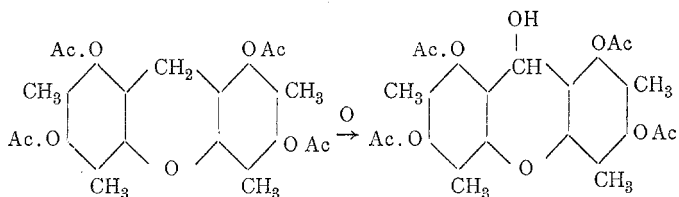
zugeschrieben werden, oder daß tatsächlich vier Acetylgruppen eingetreten sind, in welchem Falle ein Körper vorliegen mußte, der in Analogie zu dem von Möhlau und Kahl¹ bei der Acetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure erhaltenen Tetraacetylprodukt als Tetraacetylxanthidrol von der Formel



anzusehen wäre.

¹ Berl. Ber., XXXI, 266.

Die erste Formel wurde durch das negative Ergebnis des Versuches, durch Wasser die Essigsäure abzuspalten, von vornherein höchst unwahrscheinlich gemacht. Durch den Umstand aber, daß gezeigt werden konnte, daß das Tetramethyl-tetraacetyltetraoxyxanthen bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in die aus dem Fluoron erhaltene Acetylverbindung übergeht, wurde die zweite der in Betracht gezogenen Konstitutionsformeln als die zutreffendere erkannt. Es ist demnach dieser Oxydationsvorgang nach dem Schema

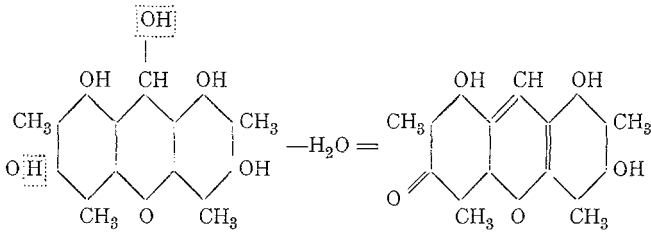


aufzufassen. Die Acetylierung des Fluorons erinnert dadurch an die von Herzig und Aigner¹ studierte Acetylierung des Aurins, indem auch in diesem Falle neben den zu erwartenden Acetylgruppen noch die Anlagerung eines Moleküls Essigsäure erfolgte. Für diesen Reaktionsverlauf scheint in unserem Falle die Anwesenheit des zweiten Phloroglucinrestes von Bedeutung zu sein, da Liebschütz und Wenzel² bei der Acetylierung des Dimethoxyfluorons nur zu einem Monoacetylprodukte gelangten.

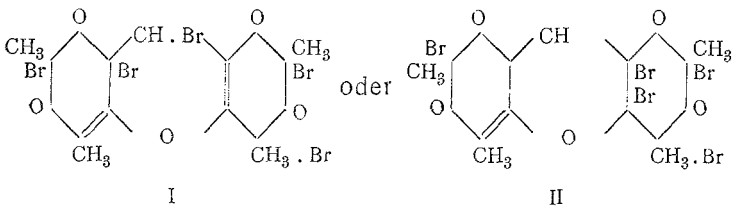
Das bei der Verseifung dieses Acetylproduktes zu erwartende Tetramethyl(tetraoxyxanthin)ol konnte nicht isoliert werden, sondern wir gelangten stets in diesem Falle zum Fluoron zurück, was wohl darauf zurückzuführen sein dürfte, daß das intermediär entstehende Xanthinolderivat unter dem Einflusse der Schwefelsäure ein Wassermolekül abspaltet, wodurch die Bildung des Fluorons nach folgender Reaktionsgleichung erklärlich wird:

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 500.

² Ebenda.

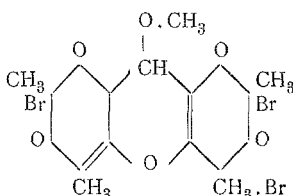


Das Verhalten des vorliegenden Fluorons bei der Bromierung dagegen, welche hierauf in den Kreis unserer Untersuchung gezogen wurde, zeigte eine ganz ausnahmslose Übereinstimmung mit dem von Liebschütz und Wenzel nach dieser Richtung hin untersuchten Dimethoxyfluoron, wodurch ebenfalls unsere Annahmen bezüglich der Konstitution dieser Körper eine weitere Stütze erhielten. Es treten in unserem Falle bei der Bromierung an Stelle der in den beiden Kernen vorhandenen drei Hydroxylwasserstoffe zunächst drei Bromatome durch Substitution ein, wobei sich die beiden Phloroglucinreste vollständig in die Ketoform umlagern müssen. Außerdem aber wird noch ein Molekül Brom an die der Addition sehr zugängliche Doppelbindung angelagert, so daß ein Pentabromprodukt von der Formel



entstehen müßte, das aber wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert, sondern sofort in den Monomethyläther durch Behandeln mit Methylalkohol übergeführt wurde. Während es irrelevant ist, an welcher Stelle des rechts stehenden Phloroglucinrestes das eine Bromatom substituierend eingetreten ist, erscheint die Addition der zwei Bromatome, deren eines weiterhin durch Methoxyl ersetzbar ist, vollkommen sichergestellt, da eine Addition von Brom an eine dem Phloroglucinrest angehörige Doppelbindung (II) schon aus dem Grunde ausgeschlossen ist, weil dann an einem Kohlenstoffatom das Brom

neben einem Sauerstoffatom gebunden wäre, während für die einzige, dem Mittelring allein angehörige Doppelbindung (I) nicht nur kein Hindernis für die Addition vorhanden ist, sondern auch die einzig mögliche Entstehung eines Äthers



auf bekannte Analogien zurückgeführt werden kann.

Es bildet also auch die Existenz und das Verhalten dieses Bromierungsproduktes, welches als der Tetramethyltetrabrom-tetraketooctohydroxanthrolmonomethyläther anzusprechen ist, einen wichtigen Beleg für die von uns angenommene Konstitution des Tetramethyltrioxyfluorons und es muß daher im Zusammenhalt mit den früher beschriebenen Umwandlungen der Xanthene und deren Acetylprodukte als bewiesen gelten, daß die bei der Kondensation homologer Phloroglucine mit Orthooxyaldehyden entstehenden Kondensationsprodukte Fluorone sind.

II. Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons.

A. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Schwefelsäure.

6 g Dimethylphloroglucinaldehyd und 5 g Dimethylphloroglucin wurden in zirka 60 g Eisessig gelöst und zu der heißen Lösung 10 cm³ konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf das Reaktionsgemisch durch zirka eine halbe Stunde im Ölbad auf 140 bis 150° erwärmt wurde. In den ersten Minuten bereits wird die Lösung tiefrot gefärbt und scheidet alsbald das durch die Kondensation entstandene Reaktionsprodukt aus. Das längere Erhitzen erwies sich zur vollständigen Durch-

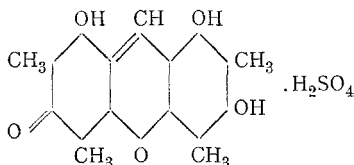
führung der Kondensation als unbedingt notwendig, da andernfalls ein größerer Teil sich der Reaktion entzieht und erst nach längerem Stehen sich aus der Lauge in Form des Kondensationsproduktes abscheidet. Der nach dem Erkalten zu einem dicken Brei erstarrte, rot gefärbte Kolbeninhalt wurde abgesaugt und die so erhaltenen hellroten goldglänzenden Kristallnadelchen mit Eisessig gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum analysiert. Die Verbrennung, welche wegen der in der Substanz enthaltenen Schwefelsäure in einem mit Bleichromat und Bleisuperoxyd beschickten Verbrennungsröhre vorgenommen werden mußte, ergab folgendes Resultat:

- I. Es gaben 0·3370 g Substanz 0·6224 g CO₂ und 0·1357 g H₂O.
 II. 0·241 g Substanz gaben bei der Schwefelsäurebestimmung 0·1365 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₅ ·H ₂ SO ₄
	I.	II.	
C.....	50·95	—	51·25
H.....	4·50	—	4·52
H ₂ SO ₄ ...	—	23·80	24·60

Durch diese Bestimmungen konnte festgestellt werden, daß ein Molekül des Tetramethyltrioxyfluorons mit einem Molekül Schwefelsäure verbunden ist, und es mußte daher der bei obiger Kondensation entstandenen Verbindung die Formel



zugeschrieben werden. Wird die Kondensation in der beschriebenen Weise vorgenommen, so gelingt es leicht, das Fluoron in einer Ausbeute von 90 bis 95% der Theorie zu erhalten.

Die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons bildet feine, rote, miteinander innig verfilzte, mikro-

skopische Kristallnadelchen von hohem Seiden- oder Metallglanz, die aber durch Einwirkung von Wasser alsbald zerstört werden, indem sie in die amorphe schwefelsäurefreie Verbindung übergehen. Gegen Alkohol dagegen erweist sich die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons resistent und selbst bei längerer Einwirkung ruft derselbe keine Veränderung hervor.

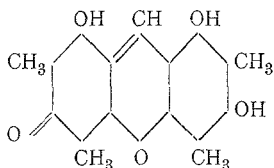
Was die Löslichkeit dieses Körpers anlangt, so erwiesen sich die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel durchwegs als unwirksam; dagegen wurde in der konzentrierten Schwefelsäure ein brauchbares Kristallisationsmittel gefunden, da diese den Körper beim Erwärmen leicht löst, um ihn beim Abkühlen in langen, prächtigrot bis violett schimmernden Nadeln abzuscheiden. Durch Fällen der Schwefelsäurelösung mit Eisessig werden ebenfalls gut ausgebildete Kristallnadelchen erhalten, während Wasser eine amorphe Fällung gibt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper und verkohlt, so daß ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden kann.

B. Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds mit konzentrierter Salzsäure.

In analoger Weise wie mit konzentrierter Schwefelsäure gelingt es auch, mit konzentrierter Salzsäure die Kondensation des Dimethylphloroglucins und seines Aldehyds herbeizuführen, wobei eine der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons analog gebaute Salzsäureverbindung desselben entsteht. Dieselbe erweist sich auch in ihrem ganzen Verhalten der Schwefelsäureverbindung vollkommen ähnlich, indem sie ebenfalls in feinen, roten, schimmernden Nadelchen krystallisiert, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen. Die Reindarstellung dieses Körpers bot sehr große Schwierigkeiten, da einerseits bei der Kondensation sich stets ein Teil des Dimethylphloroglucinaldehyds mit dem Reaktionsprodukte ausschied, andererseits aber bei der Behandlung mit Alkohol, welche zur Entfernung des Aldehyds nötig war, auch die Salzsäureverbindung teilweise zerstört wurde, da sie diesem gegenüber nicht so resistent ist wie die Schwefelsäureverbindung. Durch

andauerndes Kochen mit Alkohol ist es nämlich sogar möglich, die Salzsäure vollständig zu entfernen und so zum freien Tetramethyltrioxyfluoron von der Formel:



zu gelangen.

Dasselbe ist in Alkohol und Eisessig sehr schwer, doch immerhin etwas löslich und wird aus ersterem in blutroten Kristallen erhalten. In größeren Nadelchen scheidet sich dieser Körper aus seiner Lösung in Resorcin aus, wobei die letzten Reste dieses Lösungsmittels am besten durch Waschen mit Äther entfernt werden können. Aus Essigsäure kristallisiert das Fluoron in dunkelroten Tafeln aus; durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Eisessig in der Hitze werden schöne hellrote Nadelchen erhalten.

Beim Erhitzen verkohlt das Tetramethyltrioxyfluoron ebenso wie seine Schwefelsäure- und Salzsäureverbindung, ohne daß ein Schmelzpunkt konstatierbar wäre.

Die Analyse der aus Alkohol kristallisierten Substanz bestätigte die angenommene Formel.

0·2775 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6896 g CO₂ und 0·1321 g H₂O.

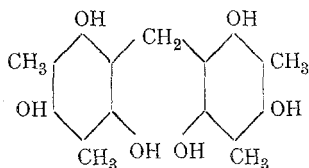
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₅
C	67·78	68·00
H	5·29	5·33

Auch bei der üblichen Darstellung des Dimethylphloroglucinaldehyds nach Gattermann aus Dimethylphloroglucin und Blausäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht häufig das Tetramethyltrioxyfluoron, indem sich das gebildete Aldehyd mit etwa vorhandenem überschüssigen Dimethylphloroglucin unter dem Einflusse des Salzsäuregases kondensiert.

C. Darstellung des Tetramethyltrioxyfluorons aus dem Methylenbisdimethylphloroglucin und konzentrierter Schwefelsäure.

Das von Böhm¹ durch Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkoholische Dimethylphloroglucinlösung erhaltene Methylenbisdimethylphloroglucin von der Formel



wurde mit konzentrierter Schwefelsäure durch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade digeriert. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dabei alsbald dunkelrot, wobei eine deutliche Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet. Nachdem diese aufgehört hat und der Geruch der schwefeligen Säure verschwunden ist, wird die noch heiße Lösung mit Eisessig bis zum Eintreten einer Fällung versetzt, worauf sich beim Erkalten die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in schönen Kriställchen ausscheidet, welche nun entweder über Glaswolle oder Asbest respektive nach dem Verdünnen der konzentrierten Schwefelsäure mit einer größeren Menge Eisessig auf einem Büchnertrichter abgesaugt und sodann mit Eisessig bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen werden. Auf diese Weise gelang es, diesen Körper vollkommen rein zu erhalten, was durch die vorgenommene Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt wurde.

0·2247 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4276 g CO₂ sowie 0·0893 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₃ ·H ₂ SO ₄
C.....	51·90	51·25
H.....	4·42	4·52

¹ Annalen, 318, 306.

Außer durch diese Analyse konnte dieser Körper auch durch Darstellung einer Reihe von Derivaten, wie des Acetylproduktes, des Bromäthers, seines Reduktionsproduktes sowie des daraus entstehenden Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens, welches den richtigen Schmelzpunkt von 268 bis 270° zeigte, mit dem durch Kondensation von Dimethylphloroglucin und seinem Aldehyd erhaltenen Fluoronkörper identifiziert werden.

II. Darstellung des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins.

Zu diesem Zwecke wurde das Methylenbisdimethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid, in welchem es sich beim Kochen löst, durch 3½ Stunden am Rückflußkühler gekocht und hierauf die heiße Lösung in Wasser eingegossen. Es scheidet sich hiebei das Acetylprodukt zunächst als Öl ab, welches beim Umrühren nach einiger Zeit zu einem festen, gelbbraun gefärbten Körper erstarrt. Dieser wird zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids mit Sodalösung verrieben und hierauf mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Abpressen auf einer Tonplatte wird nun das so erhaltene gelb gefärbte Rohprodukt umkristallisiert, für welchen Zweck sich Alkohol am besten bewährte, aus welchem das Acetylprodukt sich in schönen, rein weißen, blätterigen Kristallen abschied.

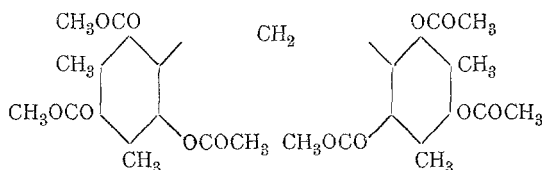
Dieser Körper ist leicht löslich in Eisessig, aus welchem er durch Wasser in schönen Kristallen gefällt wird, und in Aceton, aus welchem er sich beim Verdunsten desselben als klebrige gelbe Masse ausscheidet, die erst nach dem Abpressen auf der Tonplatte trocken und weiß wird. Als vollständig acetylierte Verbindung wird dieselbe von Alkali nicht gelöst. Der Schmelzpunkt des Hexaacetylmethylenbisdimethylphloroglucins wurde bei 232 bis 233° gefunden. Die mit dem aus Alkohol umkristallisierten Produkte vorgenommene Acetylbestimmung nach der Methode des Einen von uns ergab:

0·2414 g Substanz verbrauchten nach der Verseifung $24\cdot5\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ KOH-Lösung.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_{12}$
Acetyl	43·70	45·00,

wodurch der Eintritt von sechs Acetylgruppen in das Methylenbisdimethylphloroglucin sichergestellt erscheint und demgemäß die vorliegende Verbindung der Formel



entsprechen muß.

Beim Verseifen dieses Acetylproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure trat ebenso wie bei der Behandlung des Methylenbisdimethylphloroglucins eine bedeutende Entwicklung von schwefeliger Säure auf, und zwar waren bei der oben angeführten Acetylbestimmung 2 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ Jodlösung zur Oxydation derselben notwendig. Gleichzeitig verwandelte sich das Acetylprodukt in einen roten Körper, der nach der Bestimmung mit Wasser aus dem Kolben gespült und nach dem Abfiltrieren der wässrigen Lösung mit Alkohol und dann mit Eisessig gekocht wurde, ohne daß aber etwas in Lösung ging. Es wurde daher das Produkt in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Eisessig gefällt und so die für die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons charakteristischen roten Nadelchen erhalten.

III. Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetramethyltetraoxyxanthen.

Die Reduktion des Tetramethyltrioxyfluorons wurde in der Weise vorgenommen, daß das in Wasser suspendierte Produkt in einer Stöpselflasche mit Natriumamalgam gut durchgeschüttelt wurde. Dabei löst sich zunächst das Fluoron mit roter Farbe in dem durch Zersetzung des Amalgams entstandenen Alkali auf, worauf die Lösung sich unter dem Einflusse

des entwickelten Wasserstoffes allmählich aufhellt, um schließlich fast vollständig entfärbt zu werden. Diese alkalische Lösung, welche nun das Reduktionsprodukt enthält, ist aber außerordentlich oxydabel und wird bei Luftzutritt sofort wieder rot, weswegen beim Aufarbeiten derselben große Vorsicht geboten ist. Um eine möglichst rasche Abscheidung des Tetramethyltetraoxyxanthen zu erzielen, wurden verschiedene Wege zur Aufarbeitung der reduzierten Lösung eingeschlagen, von denen sich der folgende am besten bewährte. Es wird die alkalische Lösung möglichst rasch vom Quecksilber in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche filtriert und durch Einleiten eines Kohlensäurestroms gefällt, wobei das Reduktionsprodukt sich in rein weißem Zustande abscheidet. Jedoch gelang es trotz vielfacher Kautelen nicht, dasselbe in diesem Zustande zu isolieren, da es sich beim Absaugen stets oxydierte und so bestenfalls ein gelblich bis hellbraun gefärbtes Produkt gewonnen wurde. Es kann jedoch bei längerer Einwirkung der Luft auch geschehen, daß die Oxydation so weit geht, daß das Produkt ganz dunkelrot verfärbt wird, in welchem Zustand es durch Natriumamalgam nicht mehr vollständig reduziert werden kann und daher nur mit sehr schlechter Ausbeute daraus das Tetramethyltrioxyxanthen regenerierbar ist.

Eine andere Methode, das Reduktionsprodukt abzuschneiden, ist die, daß man die alkalische Lösung in eine mit schwefeliger Säure versetzte Salzsäure hineinfltriert, wobei ebenfalls das Reduktionsprodukt zur Abscheidung gelangt. Die Versuche, das für die Substanz so gefährliche Absaugen zu umgehen und durch Ausäthern das ausgefällte Xanthen zu isolieren, bewährten sich nicht, da sich stets die Bildung sehr störender Emulsionen bemerkbar machte und auch beim Destillieren des Ätherauszuges Oxydationserscheinungen auftraten.

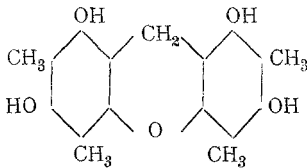
Zur Reinigung wurde das schwach verfärbte Rohprodukt in Alkohol oder Aceton in der Hitze gelöst und die so erhaltene Lösung im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, wobei sich das Tetramethyltetraoxyxanthen in weißen, zu Drusen vereinigten Nadelchen ausscheidet. Auch beim Fällen der Acetonlösung mit Wasser kann es gut kristallisiert und nur wenig verfärbt erhalten werden. Die vorgenommene Analyse ergab:

0·2023 g Substanz gaben 0·4997 g CO₂ und 0·1092 g H₂O.

In 100 Teilen :

	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₅
C	67·40	67·56
H	6·00	5·96

und konnte so die Formel dieser Verbindung



sichergestellt werden.

Das Tetramethyltetraoxyxanthone ist in trockenem Zustande verhältnismäßig wenig oxydabel und hält sich an der Luft bei Ausschluß von Feuchtigkeit ziemlich unverändert. Beim raschen Erhitzen kann der Schmelzpunkt scharf bei 320 bis 324° beobachtet werden. Am besten wird die Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen in einem aus Kalium- und Natriumnitrat bestehenden Bade vorgenommen, da die Substanz bei zu langsamem Erhitzen sich zersetzt, bevor die Schmelztemperatur erreicht ist.

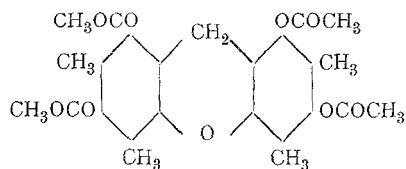
Als Lösungsmittel bewährten sich besonders Alkohol und Aceton, welche beim Verdünnen mit Wasser das Tetramethyltetraoxyxanthone in kleinen Kristallen ausscheiden. Auch in Äther ist dasselbe löslich. Eisenchlorid ruft in verdünnter Lösung eine dunkelrote Färbung hervor. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz zunächst mit hellgelber Farbe auf, die jedoch beim Erwärmen nach und nach dunkler und schließlich tiefrot wird, wobei gleichzeitig schwefelige Säure entweicht; durch Fällen mit Eisessig wird aus dieser Schwefelsäurelösung die Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in prächtigen Nadeln erhalten und konnte sowohl durch Darstellung ihres Acetylproductes, welches scharf bei 256 bis 259° schmolz, sowie des Bromäthers, der ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt bei 156° zeigte, identifiziert

werden. Erwähnenswert ist, daß sich diese Umwandlung nicht so leicht vollzieht wie beim Methylenbisdimethylphloroglucin und daß mehrstündiges Erhitzen im Wasserbad erforderlich ist, falls man es nicht vorzieht, nach Zusatz von etwas Eisessig die Schwefelsäurelösung stärker zu erhitzen, wobei die Reaktion rasch erfolgt.

IV. Darstellung des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens.

Die Acetylierung des Tetramethyltetraoxyxanthens wurde in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vorgenommen. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Acetylprodukt als gelber Körper aus, der nach dem Absaugen und Waschen mit Sodalösung zur weiteren Reinigung aus Aceton umkristallisiert wurde, wobei er sich zunächst in gelben Nadeln ausschied, die jedoch nach häufigerem Umkristallisieren rein weiß erhalten werden konnten.

Das Acetylprodukt ist in Aceton und Benzol löslich und kann aus diesen Lösungsmitteln kristallisiert erhalten werden. Unlöslich dagegen ist es in Wasser. Es kristallisiert in feinen Nadelchen, die, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine fluoreszierende Lösung geben. Im Luftbad erhitzt, schmilzt das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen bei 268 bis 270°. Daß diesem Körper tatsächlich die Formel



zukommt, wurde durch die Analyse desselben bestätigt, die folgendes Resultat ergab:

- I. 0·2578 g Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit konzentrierter H_2SO_4 22·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ KOH.
- II. 0·2482 g Substanz gaben 0·5772 g CO_2 und 0·1228 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{25}H_{20}O_9$	
	I	II	I	II
C.....	—	63·56	—	63·83
H.....	—	5·50	—	5·53
Acetyl.....	36·82	—	36·80	—

V. Oxydation des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthhydrol.

1 g des oben beschriebenen Acetylproduktes wurde in Eisessig in der Hitze gelöst und die berechnete Menge von $5\cdot7\text{ cm}^3$ einer Chromsäurelösung, die 5 g in 100 cm^3 Wasser enthielt, hinzugefügt und das Oxydationsgemisch aufgeköcht. Dabei tritt als Zeichen der stattfindenden Reaktion ein Umschlag der Farbe in Grün ein und beim Fällen der essigsäuren Lösung mit Wasser wurde ein gelber Körper erhalten, welcher nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Aceton den konstanten Schmelzpunkt von 255 bis 256° zeigte.

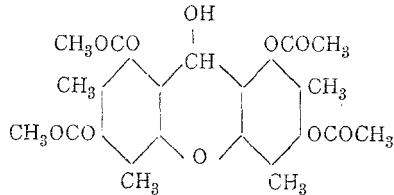
Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln war nun zu erwarten, daß die Methylengruppe des Xanthenringes verändert wird; jedoch war dabei sowohl an die Bildung eines Xanthonals auch an die eines Xanthhydrolderivates zu denken. Die mit dem Körper vorgenommenen Analysen ergaben:

- I. $0\cdot1632\text{ g}$ Substanz gaben bei der Verbrennung $0\cdot3705\text{ g CO}_2$ und $0\cdot0766\text{ g H}_2\text{O}$.
- II. $0\cdot2796\text{ g}$ Substanz brauchten bei der Acetylbestimmung $22\cdot7\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{ KOH}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		Berechnet für	
			$C_{25}H_{26}O_{10}$		$C_{25}H_{24}O_{10}$	
	I	II	I	II	I	II
C.....	61·92	—	61·86	—	61·98	—
H.....	5·22	—	5·15	—	4·95	—
Acetyl....	—	34·90	—	35·45	—	35·54

Die so gewonnenen Resultate ließen jedoch keinen sicheren Schluß auf das Vorhandensein des einen oder anderen Körpers zu. Dennoch aber sind wir in der Lage, denselben als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthidrol von der Formel



zu bezeichnen, da dasselbe wie nachfolgend beschrieben wird, auch durch Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons entsteht, in welches er beim Verseifen wieder glatt übergeführt werden kann.

VI. Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons zum Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthidrol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 g Tetramethyltrioxyfluoron in Essigsäureanhydrid suspendiert und aufgekocht und dann in kleinen Partien in eine kochende Lösung von 2 g Natriumacetat in 20 g Essigsäureanhydrid eingetragen, wobei zunächst sofortige Lösung und rasche Aufhellung derselben eintritt, während die späteren Anteile nur träge reagieren, weswegen nach dem vollständigen Eintragen des Tetramethyltrioxyfluorons noch einige Zeit das Reaktionsgemisch gekocht wurde. Hierauf wird es in kaltes Wasser eingegossen und zur Zersetzung des Anhydrids längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen gelb gefärbten Acetylproduktes wurde es mit Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen und sodann aus Essigäther umkristallisiert. Beim allmählichen Erkalten desselben scheidet es sich in gelben Kristallen aus, die beim langsamen Erhitzen bei 200 bis 210° sich verfärben und bei zirka 230° sich vollständig zersetzt haben, ohne daß ein Schmelzpunkt konstaterbar wäre. Beim raschen Erhitzen im Luftbade dagegen kann ein scharfer Schmelzpunkt bei 256 bis 259° beobachtet werden. Dieser Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln

löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten derselben meist in amorphem Zustand aus, kann aber aus Alkohol, besonders jedoch aus Essigäther gut kristallisiert erhalten werden.

Die Analysen der bei 256 bis 259° konstant schmelzenden Substanz ergaben:

- I. 0·2740 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6230 g CO₂ und 0·1285 g H₂O.
- II. 0·2209 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 18·6 cm³ $\frac{1}{10}$ KOH.
- III. 0·1841 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung 15·2 cm³ $\frac{1}{10}$ KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	C ₂₅ H ₂₂ O ₈	C ₂₅ H ₂₆ O ₁₀
C	62·01	—	—	64·79	61·85
H	5·21	—	—	5·16	5·15
Acetyl	—	36·33	35·53	30·28	35·45

Aus diesen Analysenzahlen geht hervor, daß nicht das erwartete Triacetylprodukt, sondern ein um die Bestandteile des Essigsäuremoleküls reicherer Körper entstanden ist. Die naheliegendste Annahme für die Konstitution dieses Produktes war wohl die, daß analog der Salzsäure- und Schwefelsäureverbindung des Fluorons selbst hier eine Essigsäureverbindung seines Acetylderivates vorliege. Ist dies der Fall, dann müßte sich der eine Essigsäurerest anders verhalten als die drei übrigen und es wurde daher zunächst versucht, das Acetylprodukt mit kaltem Wasser auszuwaschen. Dabei wurde keine Essigsäure abgespalten. Bei energischerer Behandlung durch Destillation des Produktes mit Wasser im Acetylbestimmungsapparate wurde aber, wie folgende Zahlen zeigen, selbst mehr Essigsäure abgespalten, als zwei Acetylgruppen entspricht.

0·1921 g Substanz verbrauchten 8·3 cm³ $\frac{1}{10}$ normale KOH.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₅ H ₂₆ O ₁₀	
		1 Acetyl	2 Acetyl
Acetyl	18·74	8·86	17·72

War nun durch diesen Versuch schon das Vorhandensein einer einfachen Essigsäureverbindung ausgeschlossen, so wies uns der Schmelzpunkt unseres Körpers auf das vorbeschriebene Oxydationsprodukt des Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthens hin, welches als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthidrol erkannt worden war.

Vergleichende Versuche mit beiden Körpern ließen keinen Zweifel darüber, daß diese vollkommen identisch sind und in beiden Fällen demgemäß ein Xanthidrolerivat entstanden ist. Übrigens findet die Bildung dieses Körpers bei der Acetylierung des Tetramethyltrioxyfluorons Analogien in der von Möhlau und Kahl¹ beschriebenen Acetylierung der Trioxyfluorondicarbonsäure sowie in dem von Herzig und Aigner² studierten Acetyllaurin. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch der Umstand, daß unser Acetylprodukt beim Verseifen leicht vier Moleküle Essigsäure und ein Molekül Wasser abspaltet und so glatt wieder in das Fluoron übergeführt wird.

Bemerkenswert scheint es auch, daß bei der Reduktion der Eisessiglösung des Acetylproduktes mittels Zinkstaub vollständige Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung erfolgt und sich beim Verdünnen mit Wasser ein weißer Körper abscheidet, welcher wohl als das Tetraacetyltetramethyltetraoxyxanthen zu betrachten ist, obwohl es mangels genügenden Materiales uns nicht möglich war, den konstanten Schmelzpunkt desselben zu erreichen.

VII. Darstellung des Tetramethyltetrabromtetraketo-oktohydroxanthidrolmonomethyläthers.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde 1 g Tetramethyltrioxyfluoron unter Methylalkohol fein zerrieben und unter fortwährendem Umrühren 0.75 *cm*³ Brom hinzugegeben. Das Brom wird rasch aufgenommen, indem das Fluoron tief braunrot wird, alsbald jedoch sich aufhellt und in Lösung geht. In kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des gebildeten Brom-

¹ Berl. Ber., XXXI, 266.

² Monatshefte für Chemie, 21, 500.

äthers, wobei die ganze Lösung zu einem Brei kleiner Kriställchen erstarrt. Das durch Absaugen von der Lauge befreite Produkt ist hellgelb gefärbt und kann nun aus Essigäther umkristallisiert werden, der es in Form von nur ganz schwach gelb gefärbten Kristallen ausscheidet, die nach neuerlichem Umkristallisieren aus Eisessig bei 155 bis 160° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper kristallisiert in größeren Kristallen, welche anfangs fast weiß sind, aber unter dem Einflusse der Luft sowohl als auch des Lichtes bald rot werden. Er ist schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, welcher letzterer sich daher besonders zum Nachwaschen eignet, löslich dagegen in Essigäther, leichter in Benzol sowie in Eisessig, aus welchem er sich in schönen glänzenden Kristallen ausscheidet; von Aceton wird er nur schwer gelöst. Am besten eignen sich als Kristallisationsmittel Essigäther sowie Eisessig.

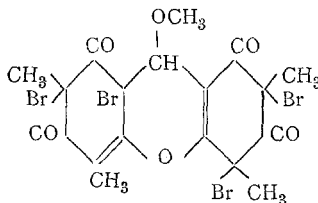
Die Analysen der vorliegenden Verbindung ergaben:

- I. 0·2614 g Substanz gaben bei der Methoxybestimmung nach Zeisel 0·0924 g AgJ.
 II. 0·2423 g Substanz gaben bei der Brombestimmung 0·2793 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{18}H_{16}O_6Br_4$
CH ₃	4·65	—	4·78
Br	—	49·07	49·41

Dadurch wurde der Körper als der Tetrabromtetramethyl-tetraketooktohydroxanthrolmonomethyläther von der Formel



sichergestellt.

Es sei noch erwähnt, daß in der Essigätherlauge, aus welcher dieser Körper erhalten wurde, sich nach einiger Zeit

auch dunkelrote Nadelchen abscheiden, die nach dem Ergebnis der vorgenommenen Brombestimmung als ein Monobromprodukt angesprochen werden müssen. Die Analyse ergab:

0·1768 g Substanz lieferten bei der Brombestimmung 0·0969 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Br$
Br	23·32	21·10

Es wurde beobachtet, daß dieses Nebenprodukt bei der Bromierung der Schwefelsäureverbindung des Tetramethyltrioxyfluorons in reichlicherem Maße entsteht, als aus dem säurefreien Fluoron.

Vorliegender Bromäther konnte in gleicher Weise aus den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tetramethyltrioxyfluoronen dargestellt werden und leistete so hervorragende Dienste für deren Identifizierung.