

Über die Kondensation des Phloroglucins mit Aldehyden

(I. Mitteilung)

von

F. Wenzel.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1913.)

Die große Leichtigkeit, mit der Phenole und Phenoläther mit Aldehyden sich unter der Einwirkung von Säuren unter Austritt von Wasser zu kondensieren vermögen, veranlaßte viele Forscher, sich in diesem Gebiete zu betätigen. Der erste derselben war v. Baeyer,¹ welcher in einer Reihe von Arbeiten auf diesem einfachen Wege zu Derivaten des Di- und Triphenylmethans gelangte. Später haben dann Claisen, Caro, Liebermann, Möhlau und zahlreiche andere Forscher ihre Aufmerksamkeit namentlich jenen Kondensationsprodukten zugewendet, welche zu den Aurinen, Xanthenen und Fluoronen in Beziehung stehen.

In direktem Gegensatze zu der Leichtigkeit, mit welcher die Kondensationsprodukte sich bilden, steht die Schwierigkeit, wohldefinierte, einheitliche oder gar krystallisierte Produkte zu gewinnen. Zumeist wurden mehr oder minder gefärbte Substanzen erhalten, die in mühevoller Arbeit günstigstenfalls in mikrokrySTALLINISCHE Form gebracht werden konnten und deren Analysen auch keine zuverlässigen Schlüsse bezüglich ihrer Zusammensetzung ermöglichten. Charakteristisch für die

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges. 5, 25, 280, 1094; 6, 220 ff.

Schwierigkeiten, die sich dem Studium dieser relativ einfachen Kondensationsprodukte in der Regel entgegenstellen, sind die einander widersprechenden Formulierungen für einen und denselben Körper, zu denen verschiedene Forscher auf Grund ihrer Untersuchungen gelangten. So stellte beispielsweise für das Kondensationsprodukt aus β -Naphthol und Benzaldehyd v. Baeyer¹ die Formel $C_{34}H_{26}O_3$ ($2C_6H_5CHO + 2C_{10}H_7OH - H_2O$), Trczinsky² die Formel $C_{68}H_{46}O_3$ ($4C_6H_5CHO + 4C_{10}H_7OH - 5H_2O$) und Claisen³ endlich bewies, daß ihm die Formel $C_{27}H_{18}O$ ($C_6H_5CHO + 2C_{10}H_7OH - 2H_2O$) zukommt. Rogow⁴ bemerkt hierzu, daß man bei der Kondensation von β -Naphthol mit verschiedenen Aldehyden unter Umständen anscheinend ganz reine Körper erhält, die, obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigen, bei der Analyse Zahlen ergeben, die für die Kondensate ganz andere Formeln rechtfertigen würden, als ihnen in Wirklichkeit zukommen. Eine andere Schwierigkeit für die richtige Formulierung vieler dieser Produkte liegt in der häufig sehr nahen prozentuellen Zusammensetzung der verschiedenen in Betracht kommenden Körper, was auch Claisen⁵ und Liebermann und Lindenbaum⁶ hervorheben. Letztere weisen endlich auch darauf hin, daß bei diesen Kondensationen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen verschiedene, zuweilen sogar mehrere Produkte gleichzeitig entstehen können.

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse als bei allen andern Phenolen sind beim Phloroglucin zu erwarten, da zu den angeführten Schwierigkeiten noch der Umstand hinzutritt, daß dasselbe befähigt ist in tautomerer Form zu reagieren und somit an der Kondensation in der Enolform, in der Ketoform und auch in beiden Formen gleichzeitig als Phlorodiol oder als Phlorodion beteiligt sein kann und daß unter Umständen an einem Phloroglucin der Eintritt eines Aldehydrestes nicht bloß einmal, sondern zwei- und selbst dreimal erfolgen kann. In der Literatur

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 5, 280.

² Ebenda, 17, 499.

³ Annalen der Chemie, 237, 261.

⁴ Ber. der Deutschen chem. Ges., 33, 3535.

⁵ Annalen der Chemie, 237, 261.

⁶ Ber. der Deutschen chem. Ges., 371, 1178.

finden sich bereits Beispiele für diese Fälle vor. Mit den gesättigten Fettaldehyden kondensiert sich das Phloroglucin in der Enolform, mit dem *o*-Aminobenzaldehyd nach Eliasberg und Friedländer¹ in der Ketoform und mit Salicylaldehyd² in beiden Formen gleichzeitig. Benzaldehyd endlich scheint mehrmals mit einem Molekül Phloroglucin in Reaktion zu treten, da das entstehende Produkt alkaliunlöslich ist.

Bezüglich des Molekularverhältnisses zwischen Phloroglucin, Aldehyd und ausgetretenem Wasser bei der Kondensation läßt sich eine allgemein gültige Regel keinesfalls erwarten; es scheint vielmehr der Kondensationsmodus sich von Fall zu Fall verschieden zu gestalten und außerdem von dem Kondensationsmittel, dem Lösungsmittel, der Konzentration und Temperatur abhängig zu sein.

Für das spezielle Studium der Phloroglucinaldehydkondensation waren jedoch noch andere Momente maßgebend, welche dieselbe wichtig erscheinen ließen. Die bekannte Phloroglucinsalzsäurereaktion auf Lignin und Zuckerarten, welche man im Falle des Lignins ursprünglich nur dem in diesem gewöhnlich enthaltenen Vanillin zuschrieb, veranlaßte zunächst Etti³ diese Kondensation einer näheren Untersuchung zu unterziehen und später waren es hauptsächlich Counciler, Tollens und Pinoff, die sich mit der Zucker-Phloroglucinkondensation beschäftigten. Die Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete bieten jedoch ein recht trostloses Bild.

Counciler⁴ stellte durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die wässerigen Lösungen von Phloroglucin und verschiedenen Zuckerarten Kondensationsprodukte her, deren Analyse ihn zu folgender Annahme führte: Es sollten sich kondensieren 3 Moleküle Phloroglucin mit

3 Moleküle Arabinose, beziehungsweise Xylose unter Austritt
von $6 \text{ H}_2\text{O}$,

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 25, 1758.

² Weidel und Wenzel, Monatshefte für Chemie, 21, 62; Schreier und Wenzel, Monatshefte für Chemie, 25, 311; Liebschütz und Wenzel, Monatshefte für Chemie, 25, 319.

³ Monatshefte für Chemie, 3, 637.

⁴ Chemiker-Zeitung, 1894, 1617; Ber. der Deutschen chem. Ges., 28, 24.

3 Moleküle Galaktose, beziehungsweise Mannose unter Austritt
von 8 H₂O,

3 Moleküle Dextrose unter Austritt von 9 H₂O,

3 Moleküle Lävulose unter Austritt von 10 H₂O.

Es scheint ihm nicht unmöglich, daß auch ein Zucker existiert, von welchem 3 Moleküle mit 3 Molekülen Phloroglucin unter Austritt von 7 H₂O kondensiert werden könnten; er hat jedoch einen solchen nicht gefunden.

Tollens¹ gibt als Resultat der Untersuchungen, die von ihm, Wheeler,² Allen³ und Bertrand⁴ angestellt wurden, an, daß beim Erwärmen einer Lösung, die Pentosen enthält, mit dem gleichen Volumen Salzsäure und etwas Phloroglucin eine kirschrote Färbung eintritt, welche durch einen Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* spektral charakterisiert ist. Er benützte diese zum Nachweis von Pentosen nach seiner »Absatzmethode«.

Pinoff⁵ führte in alkoholischer Lösung die Kondensation von 1 Mol Arabinose mit 1, respektive $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ Mol Phloroglucin mit wechselnden Salzsäuremengen aus und gelangte zu roten Lösungen, welche drei Absorptionsstreifen zeigten. Bei äquimolekularen Lösungen tritt nur der Pentosenstreifen auf. Da auch Lösungen hergestellt werden konnten, die bloß je einen der beiden anderen Streifen zeigen, schließt er, daß 3 Kondensationsprodukte existieren.

Die Widersprüche bezüglich des Kondensationsmodus und der Formulierung der verschiedenen Aldehydkondensationsprodukte treten beim Phloroglucin in viel krasserer Form als bei anderen Phenolen hervor, was wohl auf die fast durchwegs amorphe Beschaffenheit und die geringe Beständigkeit dieser Produkte zurückzuführen ist. Schon an dem Falle der Formaldehydkondensation kann dies beobachtet werden. Counciler⁶ zog aus den Analysenzahlen dieses Kondensationsproduktes

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 1202.

² Ebenda, 22, 1046.

³ Ebenda, 23, 137.

⁴ Ebenda, 24, 964.

⁵ Ebenda, 38, 766.

⁶ Chem.-Ztg., 20, 599.

den Schluß, daß Phloroglucin sich mit Formaldehyd nach dem Schema »2+1—1 W.« kondensiert, Clowes und Tollens¹, die diese Kondensation zwecks Ausarbeitung einer quantitativen Formaldehyd-Bestimmung einer eingehenden Untersuchung unterzogen, fanden auf Grund von Ausbeutebestimmungen das Verhältnis »1+1—1 W.«, konnten aber die von ihnen ermittelten Analysenwerte nur unter der ziemlich seltsamen Annahme, daß das Produkt auf 7 Moleküle 1 Mol Wasser trotz Trocknen im Vakuum beibehält, mit diesem Kondensationsmodus in Einklang bringen und einige Jahre darauf fand Böhm,² ohne, wie es scheint, von der Clowes-Tollens'schen Arbeit Kenntnis zu haben, auf Grund der von ihm ersonnenen Alkalisplaltungsmethode wiederum, in der Hauptsache wenigstens, die ursprüngliche Deutung Councilers bestätigt, wobei jedoch in geringer Menge auch kompliziertere Produkte nachgewiesen erscheinen. Beim Studium der Kondensation von Furfural mit Phloroglucin³) — um ein anderes Beispiel anzuführen —, konnten zwar Welbel und Zeisel die von Counciler bezüglich dieser Kondensation ausgesprochenen Ansichten widerlegen, sie waren jedoch nicht imstande, trotz einer langen und vielfach variierten Versuchsreihe, zu einer präzisen Vorstellung über den Verlauf der Kondensation zu gelangen.

Das kristallisierte Material ist, wie schon erwähnt, speziell auf dem Phloroglucingegebiete äußerst spärlich vertreten. In der Literatur wird, meines Wissens, nur über zwei solche Fälle berichtet: Beim Vanillin⁴ und beim Glycerinaldehyd,⁵ mit denen sich Phloroglucin im Verhältnis »2+1—1 H₂O« kondensieren sollte. Was den ersteren Fall betrifft, so erscheinen die diesbezüglichen Angaben recht bedenklich, nachdem Danckwortt⁶ bei der Kondensation von Bromvanillin, die genau unter Einhaltung der Etti'schen Reaktionsbedingungen ausgeführt wurde, nur ein amorphes Kondensat erhalten konnte, dessen *Br*-Bestim-

1 Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, 32, 2842.

2 Annalen der Chemie, 329, 270.

3 Monatshefte für Chemie, 16, 283.

4 Etti, l. c.

5 Wohl, Neuberg, B. 33, 3104.

6 Bericht der Deutschen chem. Gesellschaft, 42, 4163.

mung auf das Kondensationsschema »1 + 1 — 1 H₂O« schließen ließ. Die im III. Teile der vorliegenden Mitteilung mit dem Vanillin selbst wiederholten Versuche führten ebenfalls nur zu einem amorphen Produkte, das gleichfalls als nach dem letztangeführten Schema entstanden, gedeutet werden muß und somit mit den Danckwortt'schen Angaben sich in Übereinstimmung befindet. Bezüglich des Glycerinaldehyds sei folgendes bemerkt. Die Verfasser geben an, daß eine wässrige Lösung von 1 Mol Glycerinaldehyd und 2 Mol Phloroglucin mit 2 bis 3 Tropfen H₂SO₄ versetzt, nach neun- bis zehnstündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine reichliche Ausscheidung von farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erfolgen ließ. Hierzu ist zu bemerken, daß die angewendete Wassermenge nicht ausreicht, das Phloroglucin in Lösung zu erhalten und daß die Säurekonzentration zu gering ist, um eine Kondensation herbeizuführen. Die Analyse des ausgeschiedenen Produktes gab ihnen folgendes Resultat:

0·2015 g Substanz lieferten 0·4094 g CO₂ und 0·1072 g H₂O entsprechend
55·41% C und 5·91% H

statt der für die Formel C₁₅H₁₆O₈ (2 C₆H₆O₃ + C₃H₆O₃ — H₂O) berechneten
55·56% C und 5·56% H.

Leider hat sich jedoch hier in die Berechnung der theoretischen Prozentwerte für H beiden Verfassern ein verhängnisvoller Rechenfehler eingeschlichen, denn die Formel C₁₅H₁₆O₈ verlangt für H nicht 5·56%, sondern 4·93%; es differieren somit die gefundenen Werte von den theoretischen um zirka 1%, was natürlich die ganze Formulierung vollkommen illusorisch erscheinen läßt. Aus einem anderen Grunde, der sich aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit ergibt und an geeigneterem Orte ausführlich erörtert wird, erscheint überhaupt die Elementaranalyse speziell in diesem Falle für die Formeldeutung sehr unverläßlich, und es müßte daher die sich aus ihr ergebende Schlußfolgerung ohnehin mit großer Reserve aufgenommen werden. Aus dem Vorhergehenden erhellt wohl zur Genüge, daß auch diese beiden Fälle kein besonderes Vertrauen zu erwecken geeignet sind, und daß man wohl guten Grund hat zu bezweifeln, ob überhaupt bei der

Kondensation mit Phloroglucin in irgendeinem Falle Aussicht auf Erhaltung eines krystallisierten Körpers vorhanden ist.

Die bisher angeführten Tatsachen und Betrachtungen lassen wohl klar erkennen, unter welchen ungünstigen Auspizien die vorliegende Untersuchung über die Kondensation von aliphatischen Oxyaldehyden mit Phloroglucin — eine Aufgabe, deren Lösung wegen ihrer Beziehung zu der Zucker-Phloroglucinreaktion nicht ohne Bedeutung erschien —, in Angriff genommen wurde. Es geschah dies weniger in der Hoffnung, vom Glücke in bezug auf Erhaltung neuer, wohldefinierter Körper begünstigter zu sein, was auch in der Tat nicht erreicht werden konnte, als vielmehr in der Absicht, durch abgeänderte Studienbedingungen eventuell zu neuen Gesichtspunkten hinsichtlich dieses scheinbar so verworrenen Kondensationsmechanismus zu gelangen. In diesem Sinne konnten einige Resultate erzielt werden, über die im folgenden berichtet werden soll.

I. Über die Kondensation des Phloroglucins mit aliphatischen Aldehyden und Oxyaldehyden

von

L. Finkelstein.

Zunächst wurde auf die Kondensation des Phloroglucins mit β -Oxyaldehyden eingegangen, da bei diesen einfachere Kondensationsverhältnisse zu erwarten waren und daher die Methodik der Bearbeitung dieses schwierigen Gebietes leichter gefunden werden konnte. Die ersten Versuche erstreckten sich mit Rücksicht auf die leichte Zugänglichkeit des Materials auf die

Kondensation des Phloroglucins mit Acetaldol.

Dasselbe wurde nach Orndorff und Newbury¹ unter Berücksichtigung der von Wegscheider und Späth² ange-

¹ Monatshefte für Chemie, 13, 516.

² Ebenda, 31, 997.

gebenen Verbesserungen dargestellt. Ein Versuch, die Kondensation nach der Methode von Claisen durch Erhitzen der Substanzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohre herbeizuführen, lieferte keine greifbaren Resultate; es wurde nur eine dunkelbraune harzige Masse erhalten, aus der sich kein irgendwie definierter Körper isolieren ließ. In alkoholischer Lösung unter der Einwirkung von Salzsäure — eine Arbeitsweise, wie sie Counciler bei den Zuckerarten und Etti beim Vanillin anwendeten — wurde das Kondensat in Form dichter, roter Massen erhalten, die sich schwer filtrieren ließen und nicht ganz von Salzsäure befreit werden konnten, wie dies auch bei Etti's Vanillinprodukt der Fall war. Die Analyse des so hergestellten, zur Gewichtskonstanz im Vacuum getrockneten Produktes ergab Werte, die zunächst sich nicht auf eine bestimmte Formel deuten ließen, die aber auf Grund später anzuführender Erwägungen ihre befriedigende Erklärung finden können. Nicht günstiger gestalteten sich die Resultate bei der Kondensation in essigsaurer Lösung durch konzentrierte Schwefelsäure — ein Verfahren, dessen sich besonders Danckwortt bei seinen diesbezüglichen Arbeiten bediente. Erst die Kondensation mit Schwefelsäure in wässriger Lösung lieferte ein Kondensat von hellerer Farbe und mehr pulveriger Beschaffenheit. Seine Analysenwerte führten jedoch auch zu keiner direkten Formulierung des Produktes.

Aus diesen Vorversuchen konnte der Schluß gezogen werden, daß der Verlauf der Kondensation nicht allein von der Art des Kondensationsmittels, sondern ganz wesentlich auch von der Temperatur abhängig ist, bei welcher die Kondensation durchgeführt wird und daß wahrscheinlich das zunächst sich bildende Kondensationsprodukt nachträglich eine ziemlich weitgehende Veränderung erfährt, worauf die mehr oder minder intensive Rotfärbung der bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedener Einwirkungsdauer erhaltenen Kondensate hindeutet. Es war also zu erwarten, daß bei Einhaltung niedriger Temperaturen, Anwendung möglichst geringer Säuremengen und rascher Aufarbeitung das zuerst entstehende Kondensationsprodukt auch unverändert gewonnen werden könnte, was sich in der Tat bestätigte.

Die Kondensation wurde in folgender Weise ausgeführt: 2 Mol Phloroglucin wurden in der 120fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, welche eben ausreicht dafür, daß beim Abkühlen der Lösung auf zirka 6° C. keine Ausscheidung eintritt. Die filtrierte Lösung wurde mit 4 bis 5 Volumprozenten konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in dieselbe nach Abkühlung auf die oben angegebene Temperatur eine Lösung von 1 Mol Acetaldo in wenig Wasser eingetragen. Die Lösung wurde umgeschwenkt und durch Kühlung mit Eis auf der gleichen Temperatur erhalten. Es trat dabei schon nach wenigen Minuten eine milchweiße Trübung auf, die sich ziemlich rasch vermehrte und bald eine Schicht dichter, schneeweißer Flocken am Boden des Gefäßes zur Ausscheidung brachte. Da die Beobachtung gemacht wurde, daß das Kondensationsprodukt bei längerem Stehen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich eine rötlichgelbe Färbung annimmt, was mit einer chemischen Veränderung desselben in Zusammenhang stehen dürfte, wurde nicht das Ende der Umsetzung abgewartet, wozu unter den gegebenen Bedingungen mehrere Stunden erforderlich gewesen wären, sondern es wurde die nach einer halben Stunde ausgeschiedene Substanzmenge durch mehrmaliges Dekantieren mit eisgekühltem Wasser, Filtrieren durch ein gehärtetes Filter (Absaugen und das damit verbundene Luftdurchsaugen erwies sich für die zarte Beschaffenheit des Produktes nachteilig) und Auswaschen mit gekühltem Wasser vollkommen von Schwefelsäure befreit und dann im Vacuum getrocknet. Die ursprüngliche Farblosigkeit des Kondensationsproduktes ließ sich jedoch trotz des Arbeitens bei niedriger Temperatur nicht vollkommen erhalten, da es sich während des ziemlich langwierigen Auswaschens doch ein wenig gelblich verfärbte, so daß es in trockenem Zustande ein zartes, hellgelbes Pulver darstellte, welches beim Waschen an der Luft, besonders unter der Einwirkung des Lichtes, eine immer dunklere Farbe annahm. Bei Erhitzen zersetzt sich dasselbe ganz allmählich. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, leichtlöslich mit hell- bis dunkelroter Farbe in Alkohol, Eisessig, Aceton, Essigester und in kalten, verdünnten Alkalien. Aus den erstgenannten der organischen Lösungsmittel kann es durch Verdünnen mit Wasser, aus der Lösung in

Alkalien durch Ansäuern, wieder ausgefällt werden. Daß das Produkt auf keine Art in krystallinischer Form erhalten werden konnte, bedarf wohl nach dem in der Einleitung Vorausgeschickten kaum noch der Erwähnung. Da beobachtet wurde, daß die Substanz durch das Lösen und Wiederausfällen eine mehr schleimige Konsistenz und eine bedeutend intensivere Färbung annahm, wurde im Interesse der Erhaltung eines möglichst unveränderten Produktes von jeglicher weiterer Reinigung abgesehen und für Analysenzwecke das direkt ausgeschiedene und gewaschene Reaktionsprodukt nach dem Trocknen im Vacuum verwendet.

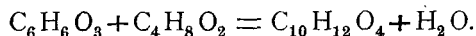
Eine Schwefelsäurebestimmung nach Carius ergab, daß das Produkt vollkommen frei von Schwefelsäure ist.

- I. 0·2469 g Substanz gaben 0·5555 g CO₂ und 0·1310 g H₂O.
 II. 0·2281 g Substanz gaben 0·5111 g CO₂ und 0·1263 g H₂O.
 III. 0·1735 g Substanz gaben 0·3891 g CO₂ und 0·0978 g H₂O.

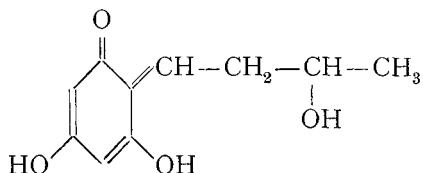
In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₄	Gefunden		
		I	II	III
C	61·22	61·36	61·10	61·16
H	6·12	5·89	6·15	6·26

Die zu vorstehenden Analysen verwendeten Substanzen entstammen verschiedenen Darstellungsversuchen, bei welchen die auf 1 Mol Acetaldol zur Einwirkung gebrachte Phloroglucinmenge variiert wurde. Die Analysenresultate zeigen, daß unter den genannten Bedingungen unabhängig von der vorhandenen Menge der aufeinander einwirkenden Stoffe stets nur (in der Hauptsache wenigstens) 1 Mol Phloroglucin mit 1 Mol Acetaldol unter Austritt von 1 Mol Wasser sich vereinigt nach der Gleichung:



Dabei dürfte wohl das Phloroglucin als Phlorodiol in Reaktion getreten sein, so daß für das Kondensationsprodukt die Strukturformel



aufgestellt werden kann.

Acetylierung des Acetaldolkondensats.

Zur näheren Charakterisierung des obigen Kondensationsproduktes wurde versucht, von demselben ein Acetylderivat darzustellen. Die Acetylierung erfolgt äußerst leicht, wenn man die Substanz in etwa die zehnfache Menge siedenden Essigsäureanhydrids dem etwas Natriumacetat hinzugefügt wurde, einträgt, wobei fast momentane Auflösung und Rotfärbung der Flüssigkeit stattfindet. Die Substanz wurde auf diese Weise acetyliert und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Durch längeres Digerieren unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade und Zerreiben der Reaktionsmasse mit dem Glasstabe, wurde das Essigsäureanhydrid allmählich herausgelöst, so daß das Produkt in Form hellroter, starrer Krusten hinterblieb. Letztere wurden abfiltriert, mit warmem Wasser mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Bemühungen, den Körper in krystallinischer Form zu erhalten, blieben leider auch hier vollkommen ergebnislos. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aceton und Essigester, scheidet sich aber aus allen Lösungsmitteln sowohl beim Einengen, als beim Ausfällen mit einer anderen Flüssigkeit immer in amorphem Zustande aus. Zur Reinigung wurde das Produkt in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt, wonach es im Vakuum getrocknet, ein zartes, fast farbloses, nur ganz leise gelbstichiges Pulver bildete. Die Analysenzahlen dieses Produktes kommen den für ein Triacetylderivat des obigen Kondensationsproduktes $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4(\text{COCH}_3)_3$ von der Theorie verlangten sehr

nahe, so daß darin wohl eine gewichtige Stütze für die oben angeführte Strukturannahme zu erblicken ist. Die Analyse der im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Konstanz getrockneten Substanz ergab nämlich folgende Resultate:

- I. 0·1787 g Substanz lieferten 0·3923 g CO_2 und 0·0888 g H_2O .
 II. 0·2350 g Substanz lieferten 0·5169 g CO_2 .¹
 III. 0·3433 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 32·2 cm^3 KOH-Lösung vom Gehalte 0·005345 = 0·17211 g KOH, entsprechend 0·13199 g COCH_3 .
 IV. 0·3273 g Substanz verbrauchten 28·98 cm^3 vom Gehalte 0·005624 = 0·16298 g KOH, entsprechend 0·12499 g COCH_3 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden			
	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4 (\text{COCH}_3)_3$	I	II	III	IV
C	59·60	59·87	59·98	—	—
H	5·64	5·52	—	—	—
COCH_3	40·06	—	—	38·44	38·19

Mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit des ursprünglichen Kondensationsproduktes, derzufolge es bei der Acetylierung teilweise eine Veränderung erlitten haben könnte, von welcher Verunreinigung es jedoch, wie in vielen anderen Fällen auf diesem Kondensationsgebiete, nicht getrennt werden kann, dürfte wohl das Manko von 1·6 bis 1·9 % an COCH_3 sowie die etwas zu hohen Werte für C, nicht besonders auffällig erscheinen.

Allmähliche Veränderung des Kondensats beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit.

Wie schon früher erwähnt, wurde bei dem ursprünglich farblosen Kondensationsprodukt die Erscheinung wahrgenommen, daß es beim Stehenlassen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich eine immer tiefer werdende Rotfärbung annahm. Da diese Verfärbung mit einer chemischen Veränderung des Produktes Hand in Hand gehen dürfte, so erschien es von Interesse,

¹ Wegen eines Unfalls beim Auseinandernehmen der Apparate konnte die H_2O -Bestimmung nicht ausgeführt werden.

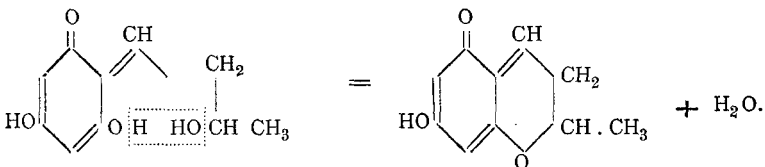
einen Einblick in das Wesen dieser Veränderung zu gewinnen. Dieses konnte nun in der Weise erzielt werden, daß von dem Produkte nach immer längeren Zeitabschnitten Partien abfiltriert und nach der entsprechenden Reinigung und Trocknung analysiert wurden, wobei aus dem Gange der erhaltenen Prozentwerte für C und H eine Vorstellung über den sich im Molekül abspielenden chemischen Prozeß abgeleitet werden konnte. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten:

- I. Nach 1 Tage. Farbe: rötlichgelb.
0·1926 g Substanz : 0·4414 g CO₂ und 0·1094 g H₂O.
- II. Nach 4 Tagen. Farbe: rotgelb.
0·2210 g Substanz : 0·5084 g CO₂ und 0·1200 g H₂O.
- III. Nach 1 Monat. Farbe: ziegelrot.
0·2128 g Substanz : 0·5035 g CO₂ und 0·1167 g H₂O.
- IV. Nach zirka 3 Monaten. Farbe: tiefdunkelrot.
0·2117 g Substanz : 0·5117 g CO₂ und 0·1097 g H₂O.

In 100 Teilen:

	C	H
Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₄ (= C ₆ H ₆ O ₃ + C ₄ H ₈ O ₂ - H ₂ O) ..	61·22	6·12
Gefunden		
I.	62·50	6·31
II.	62·74	6·03
III.	64·53	6·09
IV.	65·91	5·76
Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₃ (= C ₁₀ H ₁₂ O ₄ - H ₂ O)	67·41	5·62

Die Betrachtung der vorstehenden Tabelle berechtigt wohl zur Annahme, daß die immer an Intensität zunehmende Verfärbung des Produkts gleichzeitig mit seiner fortschreitenden Anhydrierung einhergeht, indem sich aus einem Molekül der Substanz ein Molekül Wasser abspaltet, wobei wahrscheinlich das OH der Seitenkette mit einem OH des Phloroglucinrestes, unter Anschluß eines Sechserings an den Benzolkern, reagieren dürfte nach der Gleichung:



Es sei jedoch bemerkt, daß die Bemühungen, in dem teilweise veränderten Produkte eine Trennung des anhydrierten Anteils von dem noch intakten herbeizuführen, völlig resultatlos verliefen, da das auch am weitestgehenden anhydrierte Produkt in bezug auf Löslichkeitsverhältnisse in den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber dem ursprünglichen Kondensate absolut keine Abweichungen aufweist.

Auf Grund der im vorhergehenden gewonnenen Gesichtspunkte läßt sich auch, wie schon oben darauf flüchtig hingewiesen wurde, für die zunächst unerklärlichen Analysenwerte des in alkoholischer Lösung mit HCl erhaltenen Kondensationsproduktes eine befriedigende Deutung geben. Die Analyse dieses Produktes ergab nämlich folgende Zahlen:

0·2143 g Substanz ergaben 0·5136 g CO₂ und 0·1083 g H₂O,

entsprechend:

65·38 % C und 5·61 % H.

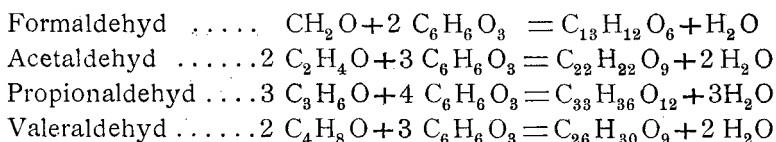
Aus dem Vergleiche dieser Zahlen mit der obigen Tabelle erscheint wohl der Schluß gerechtfertigt, daß es sich um ein ziemlich weitgehend anhydriertes Produkt handelt, womit auch seine sehr intensive Färbung im Zusammenhang stehen dürfte.

Zum Schlusse sei noch über folgende Tatsachen kurz berichtet. Das Acetaldolkondensat löst sich, wie dies auch von Counciler und Danckwortt bei vielen anderen Kondensaten beobachtet wurde, in konzentrierter H₂SO₄, besonders beim gelinden Erwärmen, mit blutroter Farbe leicht auf und kann aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt werden. Wiewohl das ausgeschiedene Produkt, wie festgestellt wurde, sich vollkommen H₂SO₄ — frei erhalten läßt, so dürfte es doch bei diesem Vorgange eine tiefgreifende Deformation erlitten haben. Denn der Körper ist jetzt fast schwarzrot und nicht mehr ganz in Alkohol löslich.

Die bei der Analyse des in Alkohol löslichen Anteils erhaltenen Resultate bieten keine bestimmten Anhaltspunkte über die Zusammensetzung des Körpers, weswegen auf sie auch hier nicht näher eingegangen werden soll.

Kondensation der gesättigten Fettaldehyde (Form-, Acet- und Propionaldehyd mit Phloroglucin).

Nachdem beim Acetaldol die obenskizzierte Kondensationsmethode bedeutend günstigere Resultate als alle anderen Arbeitsweisen lieferte, schien es zunächst von Interesse nachzusehen, ob diese Methode auch bei einfachen Fettaldehyden mit Erfolg anzuwenden wäre. Wie schon in der Einleitung erwähnt, hat sich mit der Kondensation dieser Aldehyde hauptsächlich Counciler¹ beschäftigt. Indem er in die alkoholische Lösung der reagierenden Substanzen HCl-Gas einleitete, erhielt er die Kondensationsprodukte in Form heller oder dunkler gefärbter Massen, wobei er auf Grund seiner Beobachtungen es für wahrscheinlich hielt, daß einem jeden Aldehydkondensat eine andere Farbe zukäme. Was den Kondensationsmodus und die Formulierung der einzelnen Kondensate anbetrifft, so führten ihn seine Analysenergebnisse zu folgenden Annahmen:



Als nun auch hier die Kondensation nach der beim Acetaldol angegebenen Methode ausgeführt wurde, ergab sich zunächst die Tatsache, daß sämtliche Kondensationsprodukte im unveränderten Zustande vollkommen farblos sind, und daß sie sich erst nachträglich, gleichzeitig mit einer vor sich gehenden Anhydrisierung gelb bis rot färben. Es dürften demgemäß die von Counciler beobachteten verschiedenen Färbungen nur auf der bei den verschiedenen Aldehyden nicht im gleichen Maße vorgeschrittenen Anhydrisierung, vielleicht aber auch auf Halochromie beruhen. Hinsichtlich der Analysen dieser Kondensate, konnten beim Form- und Acetaldehyd die Befunde Counciler's im wesentlichen bestätigt werden; beim Propionaldehyd jedoch zeigte die Analyse, daß auch hier die Kondensation nach dem Schema: »3 Phlor. + 2 Ald. — 2 Wasser« stattgefunden hat.

¹ L. c.

0·1943 g Substanz ergaben 0·4466 g CO₂ und 0·0979 g H₂O.

In 100 Teilen:

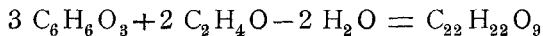
	Berechnet für C ₂₄ H ₂₆ O ₉ (= 3 C ₆ H ₆ O ₃ + 2 C ₃ H ₆ O - 2 H ₂ O)	Gefunden:
C	62·84	62·68
H	5·73	5·59

(Die Councler'sche Formel C₃₃H₃₆O₁₂ verlangt 63·46% C und 5·77% H.)

Es erscheint somit die Behauptung begründet, daß die gesättigten Fettaldehyde, mit Ausnahme des ersten Gliedes dieser homologen Reihe, sich alle mit Phloroglucin nach demselben Schema kondensieren.

Die bloße Tatsache jedoch, daß die Analysenzahlen dieser Kondensationsprodukte auf die aus dem Schema: »3 + 2 - 2 H₂O« sich ergebenden Formeln stimmen, bietet selbstverständlich noch keine Gewähr dafür, daß das Kondensat wirklich ein chemisches Individuum von dieser Zusammensetzung darstellt. Vielmehr ist es ja ebenso möglich, daß das Produkt aus einem nahezu äquimolekularen Gemenge zweier Körper besteht, die nach den beiden denkbaren einfachen Kondensationsmodifikationen, nämlich: »2 + 1 - 1 H₂O« und »1 + 1 - 1 H₂O« entstanden sind, welches Gemenge bei der Analyse natürlich dieselben Werte wie der obige einheitliche Körper liefern müßte. Daß letzteres tatsächlich der Fall ist, konnte nun beim Acetaldehyd auf Grund folgender Erwägungen bewiesen werden.

Ein nach der Reaktionsgleichung:



entstandener einheitlicher Körper müßte, da in ihm noch sämtliche OH-Gruppen der Phloroglucinreste intakt geblieben sind, 9 acetylierbare OH-Gruppen enthalten und ein Acetylderivat von der Formel: C₂₂H₁₈O₉ (COCH₃)₉ mit einem COCH₃-Gehalt von 47·90% liefern. War hingegen das Kondensationsprodukt ein Gemenge des Körpers: C₈H₈O₃ (= C₆H₆O₃ + C₂H₄O - H₂O), mit dem Körper: C₁₄H₁₄O₆ (= 2 C₆H₆O₃ + C₂H₄O - H₂O), von denen ersterer ein Acetylderivat von der Formel: C₈H₆O₃

$(\text{COCH}_3)_2$ mit $36 \cdot 44\%$ COCH_3 , und letzterer ein Acetylderivat: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$ (COCH_3)₆ mit $48 \cdot 67\%$ COCH_3 ergibt, so wird bei der Acetylierung eines derartigen Produktes ebenfalls ein Gemenge der Acetylderivate beider Körper entstehen, dessen COCH_3 -Gehalt unter Zugrundelegung der im Kondensationsprodukte gefundenen C-Werte sich folgendermaßen berechnen läßt.

Es bedeute:

- a* die Quantität des C-reicheren Körpers (also des Körpers: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (I.) im Gemenge.
b die Quantität des C-ärmeren Körpers [$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$ (II.)]
P_a den C-Prozentgehalt des Körpers I.
P_b » » » » » II.
P_g den gefundenen C-Prozentgehalt des Gemenges.
a_{ac} die Quantität des aus Körper I entstandenen Acetyl-derivats.
b_{ac} dasselbe aus Körper II;
M_a das Molekulargewicht des Körpers I;
M_b » » » » II;
M_{a(a_c)} » » » Acetylderivats aus I;
M_{b(a_c)} » » » » » II;
P_{a(a_c)} den COCH_3 —Prozentgehalt des Acetylderivats aus I;
P_{b(a_c)} » » » » » » » II;

Nach den Regeln der Gesellschaftsrechnung haben wir:

$$a : b = (p_b - p_g) : (p_g - p_a).$$

Da andererseits:

$$a : a_{ac} = M_a : M_{a(ac)}$$

$$b : b_{ac} = M_b : M_{b(ac)}$$

so folgt daraus:

$$\begin{aligned} a_{ac} : b_{ac} &= \frac{a \cdot M_{a(ac)}}{M_a} : \frac{b \cdot M_{b(ac)}}{M_b} = \\ &= \frac{(p_b - p_g \cdot M_{a(ac)})}{M_a} : \frac{(p_g - p_a \cdot M_{b(ac)})}{M_b} \end{aligned}$$

Bezeichnen wir nun mit »X« den zu ermittelnden COCH_3 -Prozentgehalt des Acetylgemenges, so haben wir wiederum nach der Gesellschaftsrechnung:

$$a_{ac} : b_{ac} = (p_{b(ac)} - x) : (x - p_{a(ac)})$$

und daher:

$$(p_{b(ac)} - x) : (x - p_{a(ac)}) = \frac{(p_b - p_g) \cdot M_{a(ac)}}{M_a} : \frac{(p_g - p_a) \cdot M_{b(ac)}}{M_b}$$

woraus sich schließlich ergibt:

$$x = \frac{M_a \cdot M_{b(ac)} \cdot (p_g - p_a) \cdot p_{b(ac)} + M_b \cdot M_{a(ac)} \cdot (p_b - p_g) \cdot p_{a(ac)}}{M_a \cdot M_{b(ac)} \cdot (p_g - p_a) + M_b \cdot M_{a(ac)} \cdot (p_b - p_g)}$$

Bei der Analyse zweier Acetaldehydkondensate wurden nun folgende Zahlen erhalten:

- I. 0·2313 g Substanz ergaben 0·5211 g CO_2 und 0·1112 g H_2O .
 II. 0·1882 g Substanz ergaben 0·4260 g CO_2 und 0·0852 g H_2O .

In 100 Teilen:

	C	H
I.	61·44	5·34
II.	61·72	5·03

Diese Zahlen stimmen zunächst mit den von der Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$ verlangten:

C	H
61·40%	5·12%

befriedigend überein, während die beiden anderen Formeln:

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6$	C	H
	60·43%	5·04%
$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	63·16%	5·26%

verlangen. Unter der Voraussetzung, daß im Kondensationsprodukt ein Gemenge der beiden letztangeführten Körper vorliegt, würde sich nun für das aus ihm entstehende Acetylderivatgemenge nach der obenstehenden Gleichung der COCH_3 -Gehalt zu:

und
 I. 44·77 %
 II. 43·07 %

berechnen. In der Wirklichkeit ergab die Analyse dieser genau nach der beim Acetaldol dargestellten und gereinigten Acetylprodukte folgende Werte:

- I. 0·2569 g Substanz verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 26·37 cm³ KOH-Lösung vom Gehalte 0·0053445 g = 0·14092 g KOH, entsprechend 0·10807 g COCH₃.
 II. 0·3287 g Substanz verbrauchten 37·91 cm³ vom Gehalte 0·0047441 g = 0·17985 g KOH, entsprechend 0·13792 g COCH₃.

In 100 Teilen:

I. 42·06 % COCH₃
 II. 41·96 %

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten darf wohl mit Rücksicht auf den indirekten Charakter der Berechnungsmethode als befriedigend angesehen werden. Für einen einheitlichen Körper würde, wie schon oben betont, ein bedeutend höherer COCH₃-Gehalt, nämlich 47·90% zu erwarten sein. Es wäre demnach daraus der Schluß zu ziehen, daß im Falle des Acetaldehyds und der Analogie nach auch bei den anderen einfachen Fettaldehyden, die Kondensation in zweierlei Sinne gleichzeitig verläuft, indem das Phloroglucin teilweise in der Enol-, teilweise in der Ketoform sich an der Reaktion beteiligt.

Die Erscheinung des sich Rotfärbens aller dieser Kondensationsprodukte beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit wurde bereits oben erwähnt. Daß dieses genau wie beim Acetaldolkondensat mit einer Anhydrierung im Zusammenhang steht, konnte hier ebenfalls dadurch nachgewiesen werden, daß die Analyse der älteren Produkte bedeutend höhere Werte für C und niedrigere für H lieferte. So ergab z. B. eines der obigen Acetaldehydkondensate, nachdem es zirka zwei Wochen in der Flüssigkeit gestanden war und eine sattrote Farbe angenommen hatte, folgende Analysenzahlen:

0·1893 g Substanz ergaben 0·4512 g CO₂ und 0·0837 g H₂O, entsprechend:
 65·00% C und 4·91% H.

Kondensation von Phloroglucin mit β -Oxypropionaldehyd,¹ Acetpropionaldol² und Propionaldol.³

Auf das Studium der Kondensation der β -Oxyaldehyde mit Phloroglucin zurückgreifend, wurden nun die genannten Körper einer Kondensation mit Phloroglucin unterzogen. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei zusammenfassend bemerkt, daß die Reaktionserscheinungen hier genau dieselben waren, wie bei allen vorhergehenden Aldehyden. Die Kondensate fielen zunächst als amorphe, vollkommen farblose Massen aus, die sich aber allmählich gelb bis rot verfärbten. Allerdings konnte hier ein gewisser gradueller Unterschied wahrgenommen werden. Während zur Herbeiführung der Reaktion bei derselben niedrigen Temperatur und in demselben Zeitraum beim niedriger-molekularen β -Oxypropionaldehyd eine geringere Menge H_2SO_4 , als die beim Acetaldol angewandte, ausreichte, war bei dem höhermolekularen Acetpropion- und Propionaldol eine wesentlich größere Menge als dort erforderlich. Im selben Sinne wurde auch eine Differenz in der Intensität der Verfärbung beobachtet.

Das Kondensationsprodukt des erstgenannten Körpers nahm schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit, so wie das Acetaldolkondensat, eine tiefdunkelrote Farbe an, während die Kondensate beider letzteren selbst nach monatelangem Stehen in der Flüssigkeit nur einen rotgelben Farbenton erzielen. Es bedeuten diese Erscheinungen wohl nichts anderes, als daß die höhermolekularen Aldehyde träger in Kondensation treten und daß ihre Kondensationsprodukte sich ebenfalls wesentlich langsamer anhydrieren.

Die Analyse dieser Produkte zeigte wider alle Erwartung, daß die Kondensation bei ihnen nicht wie beim homologen Acetaldol im Sinne des Schemas: » $1+1-1H_2O$ «, sondern, ähnlich wie bei den einfachen Fettaldehyden, nach » $3+2-2H_2O$ « erfolgt ist. Der Analogie halber müßte, wie dies oben beim Acetaldehyd nachgewiesen wurde, auch hier diese Tatsache so aufgefaßt werden, daß das Kondensat ein Gemenge beider, nach

¹ Dargestellt nach Nef, *Annalen* 335, 219.

² Dargestellt nach Schmalzhofer, *Monatshefte der Chemie*, 21, 673.

³ Dargestellt nach Thalberg, *Monatshefte für Chemie*, 19, 154.

den einfachen Reaktionsformeln: »1 + 1 - 1 H₂O« und »2 + 1 - 1 H₂O« entstandenen Körper bildet, so daß die gefundenen Analysenresultate eben Mittelwerte aus den diesen beiden Körpern zukommenden Zahlen darstellen. Ermittelt wurden folgende Zahlen:

Beim β -Oxypropionaldehyd:

- I. 0·2170 g Substanz ergaben 0·4685 g CO₂ und 0·1061 g H₂O.
 II. 0·2240 g Substanz ergaben 0·4828 g CO₂ und 0·1070 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{15}H_{16}O_7$ (= 2 C ₆ H ₆ O ₃ + C ₃ H ₆ O ₂ - H ₂ O)	$C_{24}H_{26}O_{11}$ (= 3 C ₆ H ₆ O ₃ + 2 C ₃ H ₆ O ₂ - 2 H ₂ O)
C	58·44	58·74
H	5·19	5·35

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$ (= C ₆ H ₆ O ₃ + C ₃ H ₆ O ₂ - H ₂ O)	Gefunden	
		I	II
C	59·34	58·88	58·78
H	5·49	5·44	5·30.

Beim Acetpropionaldol:

0·2350 g Substanz ergaben 0·5260 g CO₂ und 0·1336 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{17}H_{20}O_7$ (= 2 C ₆ H ₆ O ₃ + C ₅ H ₁₀ O ₂ - H ₂ O)	$C_{28}H_{34}O_{11}$ (= 3 C ₆ H ₆ O ₃ + 2 C ₅ H ₁₀ O ₂ - 2 H ₂ O)
C	60·67	61·50
H	6·00	6·28

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$ (= C ₆ H ₆ O ₃ + C ₅ H ₁₀ O ₂ - H ₂ O)	Gefunden
C	62·86	61·04
H	6·66	6·31.

Beim Propionaldol:

0·1919 g Substanz ergaben 0·4422 g CO₂ und 0·1148 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{18}H_{22}O_7$ (= 2 C ₆ H ₆ O ₃ + C ₆ H ₁₂ O ₂ - H ₂ O)	$C_{30}H_{38}O_{11}$ (= 3 C ₆ H ₆ O ₃ + 2 C ₆ H ₁₂ O ₂ - 2 H ₂ O)
C	61·68	62·67
H	6·34	6·68
	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$ (= C ₆ H ₆ O ₃ + C ₆ H ₁₂ O ₂ - H ₂ O)	
		Gefunden
C	64·29	62·84
H	7·16	6·62.

Daß die Erscheinung der Rotfärbung beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit mit einer Anhydrierung des Produktes in Verbindung steht, konnte auch hier aus dem Ansteigen der C- und Sinken der H-Werte gefolgert werden, wobei auch in dieser Beziehung eine Abstufung von den niedriger zu den höhermolekularen beobachtet wurde. Während beim β -Oxypropionaldehydkondensat schon nach vergleichsmäßig kurzer Zeit der Gang der Werte ein recht beträchtlicher war, wiesen die anderen beiden selbst nach einem bedeutend längeren Zeitraum eine wesentlich geringere Änderung der Werte auf. So ergaben von den obigen Produkten:

Beim β -Oxypropionaldehyd (nach 1 Monat)

0·2137 g Substanz 0·4869 g CO₂ und 0·0971 g H₂O entsprechend

62·14% C und 5·05% H.

Beim Acetpropionaldol (nach 3 Monaten):

0·1777 g Substanz ergaben 0·4117 g CO₂ und 0·0905 g H₂O entsprechend

63·18% C und 5·65% H.

Beim Propionaldol (nach 3 Monaten):

0·1760 g Substanz ergaben 0·4089 g CO₂ und 0·0923 g H₂O entsprechend

63·36% C und 5·82% H.

Auf das Studium der

Kondensation von Phloroglucin mit α -Oxyaldehyden

konnte wegen der schweren Zugänglichkeit und der großen Zersetzlichkeit dieser Körper nicht des näheren eingegangen werden. Es wurde lediglich die Tatsache festgestellt, daß der Glykolaldehyd (dargestellt nach Fenton,¹ wobei die beim Erwärmen der Dioxymaleinsäure entstandene wässrige Lösung des Aldehyds direkt für die Versuche verwendet wurde), äußerst schwer mit Phloroglucin reagiert. Eine fast mit der fünffachen Menge konzentrierter H_2SO_4 , als beim Acetaldehyd angegeben, versetzte wässrige Lösung beider Körper schied selbst nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur nichts aus. Es hat somit den Anschein, als ob die α -ständige OH-Gruppe die Kondensation sehr verzögern, wenn nicht ganz verhindern sollte, um so mehr, als wie bald berichtet werden soll, dieselbe Erscheinung beim Glycerinaldehyd sich wieder findet. In alkoholischer Lösung mit HCl wurde zwar ein Niederschlag erhalten; seine schleimige Beschaffenheit und sein mißfarbiges Aussehen luden jedoch zur weiteren Beschäftigung mit ihm nicht ein.

Kondensation des Phloroglucins mit Glycerinaldehyd.

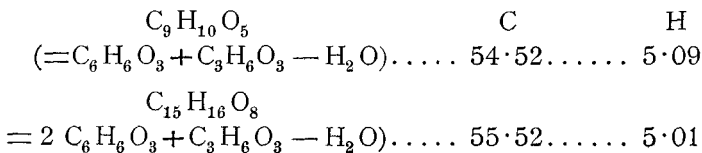
Als Repräsentant der Körperklasse der α - β -Dioxyaldehyde, wurde noch der Glycerinaldehyd auf sein Verhalten bei der Kondensation mit Phloroglucin untersucht. Es wurde bereits in der Einleitung betont, daß sich schon Wohl und Neuberg² mit dem Studium dieser Kondensation befaßten, daß jedoch der in der Berechnung der theoretischen Prozentwerte den Verfassern unterlaufene Fehler die Stichhaltigkeit ihrer Angaben sehr beeinträchtigt, weshalb es auch von Interesse erschien, auf diese Kondensation nochmals einzugehen. Der Glycerinaldehyd wurde nach den Angaben des einen der genannten Forscher³ über den Weg seines Acetals dargestellt, wobei es allerdings nicht als notwendig erachtet wurde, ihn zu isolieren, sondern

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges. 28 (R), 186; 29 (R), 865.

² l. c.

³ Ber. der Deutschen chem. Ges. 31, 1796, 2394.

es wurde die erhaltene H_2SO_4 -hältige Lösung direkt für die Versuche verwendet (was für die Verlässlichkeit der Studienergebnisse nur von Vorteil sein kann, da der nicht allzu beständige Körper durch die langwierigen Operationen des Isolierens und Krystallisierens möglicherweise eine Strukturänderung erlitten haben könnte). Das Bestreben, den Kondensationsversuch unter genauer Einhaltung der von den Verfassern angegebenen Bedingungen auszuführen, nämlich: »1 Mol Glycerinaldehyd in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit einer Lösung von 2 Mol Phloroglucin in der 20-fachen Menge warmen Wasser gemischt, unter Umrühren mit 2 bis 3 Tropfen H_2SO_4 versetzt, 9 bis 10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen«, scheiterte an dem Umstande, daß eine in der angegebenen Menge Wasser gelöste Phloroglucinmenge beim Abkühlen auf Zimmertemperatur einen beträchtlichen Teil der Substanz wieder ausschied, demzufolge das eventuell sich bildende Kondensat stark mit Phloroglucin verunreinigt sein müßte. Andererseits zeigte eine Überlegung auf Grund der aus den vorhergehenden Untersuchungen gewonnenen Tatsache der allmählichen Anhydrierung der Produkte beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit, daß speziell im vorliegenden Falle die Analyse des auf diesem Wege erhaltenen Kondensates keine bindende Beweiskraft besitzen kann. Während nämlich bei allen im vorstehenden behandelten Aldehyden, die nach dem Schema: »1+1—1 H_2O « entstehenden Kondensate sowohl für C, als auch für H höhere Prozentwerte, als die nach dem Schema: »2+1—1 H_2O « entstehenden, besitzen, liegt beim Glycerinaldehyd, wie aus der Berechnung leicht zu ersehen ist, die Sache so, daß der eine Körper zwar höheren C-, dafür aber niedrigeren H-Gehalt aufweist:



Tritt nun eine teilweise Anhydrierung ein, wodurch ja ein Ansteigen der C- und Sinken der H-Werte bedingt wird, so findet bei den anderen Aldehyden ein noch weiteres Divergieren

dieser oder jener statt, während beim Glycerinaldehyd eine Anhydrierung des »1 + 1 — 1 H₂O«-Körpers nur eine Annäherung seiner beiden Werte an die des anderen bewirkt, wodurch naturgemäß die gefundenen Analysenzahlen ihre Unzweideutigkeit einbüßen müssen.

Als nun auch hier versucht wurde — in der Hoffnung auf diesem Wege ein möglichst unverändertes Produkt erzielen zu können — die Kondensation nach der beim Acetaldol angegebenen Methode (bei niedriger Temperatur und in großer Verdünnung) herbeizuführen, machte sich, ähnlich wie beim letztangeführten Glykolaldehyd, die Tatsache bemerkbar, daß der Glycerinaldehyd unter diesen Bedingungen äußerst träge mit dem Phloroglucin reagiert, so daß sogar nach mehreren Stunden keine Ausscheidung des Kondensates auftrat. Wurde jedoch die Reaktionsflüssigkeit über Nacht bei Zimmertemperatur überlassen, so wurde, allerdings in sehr geringer Menge, ein intensiv gefärbtes Kondensat, welches nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren zeigte, erhalten, das auf Grund der gemachten Erfahrungen von vornherein als anhydriertes Produkt aufzufassen war, was auch die Analyse bestätigte. Es mußte daher auf die Erhaltung eines direkten, unveränderten Kondensationsproduktes verzichtet werden und anstatt dessen der schon beim Acetaldol eingeschlagene Weg benutzt werden, indem von Zeit zu Zeit von dem in der Reaktionsflüssigkeit stehenden Produkte Partien abfiltriert, analysiert und die ermittelten Zahlen miteinander verglichen wurden.

Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

- I. Nach 1 Tag:
 0·1703 g Substanz ergaben 0·3683 g CO₂ und 0·0649 g H₂O.
- II. Nach 1 Monat:
 0·2035 g Substanz ergaben 0·4521 g CO₂ und 0·0730 g H₂O.
- III. Nach 2 Monaten:
 0·1747 g Substanz ergaben 0·3936 g CO₂ und 0·0620 g H₂O.

In 100 Teilen:

	C	H
I.	58·98	4·23
II.	60·59	3·98
III.	61·44	3·94.

Vergleicht man nun diese Zahlen mit folgender Tabelle:

	C	H
$C_{15}H_{16}O_8$ (= $2 C_6H_6O_3 + C_3H_6O_3 - H_2O$)	55·52	5·01
$C_{15}H_{14}O_7$ (= $C_{15}H_{16}O_8 - H_2O$)	58·79	4·61
$C_{15}H_{12}O_6$ (= $C_{15}H_{16}O_8 - 2 H_2O$)	62·48	4·20
$C_9H_{10}O_5$ (= $C_6H_6O_3 + C_3H_6O_3 - H_2O$)	54·52	5·09
$C_9H_8O_4$ (= $C_9H_{10}O_5 - H_2O$)	59·97	4·48
$C_9H_6O_3$ (= $C_9H_{10}O_5 - 2 H_2O$)	66·65	3·73

so wird man offenbar, namentlich durch die gefundenen H-Werte, zum Schlusse geleitet, daß das Kondensationsprodukt nicht allein nach dem Schema: »2+1 — 1 H₂O«, sondern wohlwesentlich nach dem Schema »1+1 — 1 H₂O« zusammengesetzt sein muß und daß andererseits die Anhydrierung hier unter Austritt zweier Moleküle Wasser aus einem Molekül der Substanz vor sich geht, eine Tatsache, die unter Berücksichtigung der Anwesenheit zweier OH-Gruppen in der Seitenkette auch recht plausibel erscheint. Faßt man nun die bezüglich des Glycerinaldehyds gewonnenen Resultate zusammen, so darf man wohl die Behauptung aufstellen, daß der Glycerinaldehyd in seinem Verhalten bei der Kondensation mit Phloroglucin eben seiner doppelten Funktion, als α - und als β -Oxyaldehyd, Rechnung trägt, wobei allerdings durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier OH-Gruppen eine gewisse Modifikation bedingt wird.

Zum Schlusse soll noch eine Tatsache nicht unerwähnt bleiben, welche die in dieser Arbeit mehrmals ausgesprochene Ansicht über den Zusammenhang zwischen der Verfärbung

der Kondensationsprodukte beim Aufbewahren in der Reaktionsflüssigkeit und ihrer Anhydrierung wesentlich zu unterstützen geeignet erscheint.

Das Acrolein

kondensiert sich nach der in dieser Arbeit angewandten Methode sehr leicht mit Phloroglucin; das entstehende, etwas lilafarbene Kondensat ist aber unlöslich in Alkalien und nicht acetylierbar, ein Beweis dafür, daß es keine freien OH-Gruppen mehr besitzt.¹ Von einem derartigen Körper war nun, die Richtigkeit der obigen Auffassung vorausgesetzt, zu erwarten, daß er beim Stehen in der Flüssigkeit seine Farbe und seine prozentuale Zusammensetzung nicht verändern wird, was auch durch den Versuch wirklich bestätigt gefunden wurde. So ergab die Analyse des unmittelbar nach dem Entstehen abfiltrierten Produktes:

0·2170 g Substanz ergaben 0·4941 g CO₂ und 0·1135 g H₂O entsprechend
62·09% C und 5·81% H,

während nach zirka zweiwöchentlichem Stehen des Niederschlages in der Flüssigkeit kaum eine Änderung der Farbe desselben wahrzunehmen war und die Analysenzahlen fast die gleichen blieben:

0·1877 g Substanz ergaben 0·4265 g CO₂ und 0·0934 g H₂O entsprechend
61·96% C und 5·52% H.

Die gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Acrolein sich in einer Weise mit dem Phloroglucin kondensiert, die von der in den vorhergehenden Fällen beobachteten vollständig abweicht, da eben im Kondensationsprodukt keine OH-Gruppe mehr nachweisbar ist.

¹ Einen Körper von denselben Eigenschaften erhielten auch Liebermann und Lindenbaum (B. 37, 1179) bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Phloroglucin.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Versuchsreihe lassen sich somit in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die Kondensationsprodukte der gesättigten aliphatischen einfachen und Oxyaldehyde mit Phloroglucin, und zwar sowohl die nach dem Schema: $\text{»}1+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$ als auch die nach: $\text{»}2+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$ entstandenen, sind im ursprünglichen, unveränderten Zustande farblos.

2. Die Kondensationsprodukte zeigen im allgemeinen eine Zusammensetzung, welche den von dem Kondensationsschema $\text{»}3+2-2 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$ geforderten Werten nahe kommt, stellen jedoch Gemische der nach den beiden einfacheren Schematen: $\text{»}1+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$ und $\text{»}2+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$ gebildeten Körper dar. (Eine Abweichung davon zeigte nur das Acetaldol [$1+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$] und der Formaldehyd [$2+1-1 \text{ H}_2\text{O}\text{«}$]).

3. Allen diesen Kondensaten kommt die Eigenschaft zu, sich beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich zu anhydrisieren, wodurch eine Rotfärbung der Produkte bedingt wird.

II. Über die Phloroglucinreaktion der Pentosen

von

Eugen Lázár.

Aus den zahlreichen Arbeiten, welche sich mit dieser Pentosenreaktion beschäftigen oder dieselbe benutzen, gewinnt man den Eindruck, daß es sich bei derselben um eine in ihrem Verlaufe und ihrem Effekte bei allen Pentosen vollkommen gleiche Reaktion handelt. Dies verhält sich aber in Wirklichkeit nicht so. Bereits bei den Versuchen, Kondensationsprodukte aus Phloroglucin und Pentosen herzustellen, zeigte es sich, daß nicht alle Pentosen mit Phloroglucin und Salzsäure gleich reagieren, das heißt, daß sowohl im Reaktionsverlaufe als auch im Endprodukte Unterschiede bestehen. Zahlreiche vielfach variierte Versuche lehrten, daß die Xylose für die Darstellung von Kondensationsprodukten viel geeigneter ist, da die Reaktion Xylose-Phloroglucin leichter, rascher und bei niedrigerer Tem-

peratur vor sich geht als beispielsweise die Reaktion Arabinose-Phloroglucin. Es schien der Mühe wert, diese Unterschiede zu präzisieren und ich machte daher eine Reihe von Versuchen, um diesen äußerst sinnhaltigen Unterschied näher zu charakterisieren. Meine Untersuchungen erstreckten sich auf die beiden leicht zugänglichen, d. h. käuflichen Pentosen *l*-Arabinose und *l*-Xylose. Im folgenden soll nun der

Unterschied in der Phloroglucinreaktion der Arabinose und der Xylose

beschrieben und der Versuch gemacht werden, ihn annähernd quantitativ auszudrücken. Es ist nicht unmöglich, daß damit die Grundlage zu einem raschen und sicheren Nachweis dieser Pentosen, beziehungsweise zu deren Unterscheidung auf mikrochemischem Wege geschaffen werden könnte.

Wenn man äquimolekulare Lösungen von Arabinose, beziehungsweise Xylose mit Phloroglucin und einer beliebigen Menge Salzsäure erwärmt, so tritt die Rotfärbung viel früher in dem Xylose enthaltenden Gemisch auf; dieses ist stets intensiver gefärbt und auch die Trübung und Abscheidung eines dunklen Absatzes erfolgt rascher als bei der Arabinoselösung. Um diesen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit annähernd zu fixieren, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, von denen im folgenden einige beschrieben sind, die besonders charakteristisch waren:

Die Versuchsanordnung war in allen Fällen die gleiche. In ein Becherglas mit Wasser waren zwei gleiche Probiergläser von 25mm Durchmesser nebeneinander eingetaucht. Das Wasser des Becherglases wurde auf konstante Temperatur gehalten oder gleichmäßig angewärmt; in die Eproutetten wurden die beiden zu vergleichenden Mischungen gleichzeitig eingefüllt; hinter dieser Apparatur war ein weißer Karton angebracht, der die Beobachtung erleichterte.

Die Arabinose enthaltende Lösung wird weiterhin nur als Lösung A, die Xylose enthaltende Mischung als Lösung X bezeichnet werden.

I. Versuch, $\frac{1}{40}$ molar.

0·15 g Arabinose,	0·15 g Xylose,
0·162 g Phloroglucin,	0·162 g Phloroglucin,
20 cm ³ Wasser,	20 cm ³ Wasser,
20 cm ³ Salzsäure, konz.	20 cm ³ Salzsäure, konz.

Es wurde von 15° bis 100° erwärmt.

Lösung *X* zeigte bereits bei 86° die bekannte intensiv rote Farbe und schied den dunklen Absatz während des Siedens des Wasserbades aus, während Lösung *A* erst bei Siedetemperatur dieselbe intensiv rote Farbe zeigte und klar blieb. Erst nach dem Abkühlen bildete sich auch hier ein Absatz:

II. Versuch, $\frac{1}{400}$ molar.

0·015 g Arabinose,	0·015 g Xylose,
0·0162 g Phloroglucin,	0·0162 g Phloroglucin,
20 cm ³ Wasser,	20 cm ³ Wasser,
20 cm ³ Salzsäure, konz.,	20 cm ³ Salzsäure, konz.

Erwärmung von 15° bis 100°.

Lösung *X* war nach 9 Minuten (Temperatur 78°) rosa, Lösung *A* nach 16 Minuten (Temperatur 90°). Durch diese beiden Versuche ist die Temperatur, bei welcher die Reaktion mit brauchbarer Geschwindigkeit verläuft, zu 70° bis 90° bestimmt, so daß die nächsten Versuche bei dieser Temperatur auszuführen waren.

III. Versuch, Konzentration wie II.

Temperatur konstant 70°.

Bei Lösung *X* trat nach 10 Minuten Rosafärbung auf, bei Lösung *A* nach 19 Minuten.

IV. Versuch, Konzentration wie II.

Temperatur konstant 90°.

Nach 1 Minute trat bei Lösung *X* Rosafärbung ein; nach 9 Minuten bei Lösung *A*. Zur gleichen Zeit war Lösung *X* bereits intensiv rot.

V. Versuch, $\frac{1}{400}$ molare.

0·015 g Arabinose,	0·015 g Xylose,
0·0162 g Phloroglucin,	0·0162 g Phloroglucin,
2 cm ³ Wasser,	2 cm ³ Wasser,
18 cm ³ Alkohol, abs.,	18 cm ³ Alkohol, abs.,
20 cm ³ Salzsäure, konz.,	20 cm ³ Salzsäure, konz.

Temperatur konstant 80°.

Lösung X wurde sofort rosa; Lösung A nach 2 Minuten. Nach 22 Minuten war Lösung X in der ganzen Eprouvette lila; Lösung A im oberen Teile rot, im unteren grünlich. Nach 30 Minuten war Lösung A durchsichtig klar und von karminroter Farbe, Lösung X trüb und schwarzbraun.

VI. Versuch, Konzentration wie V.

Erwärmung von 15° bis 100°.

Nach 11 Minuten (Temperatur 66°) wurden beide farblose Lösungen gleichzeitig sehr schwach gelb; nach 12 Minuten wurde Lösung X gelbrosa, nach 14 Minuten (Temperatur 72°) auch Lösung A; Lösung X ist inzwischen braunrot geworden. Nach 21 Minuten (Temperatur 73°) ist Lösung A rosa, Lösung X tief dunkelrot. Nunmehr wurden beiderseits 5 cm³ Amylalkohol hinzugefügt. Lösung A wurde sofort rot, Lösung X braun-lila, nach 25 Minuten war Lösung A karminrot und klar, Lösung X tiefdunkelrot und trüb; nach 40 Minuten (Temperatur 100°) war Lösung A dunkelkarminrot, Lösung X ganz undurchsichtig und trüb und zeigte intensiv grüne Färbung.

Aus den hier beschriebenen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion in höchstem Maße von der Temperatur, sowie von der Konzentration der Salzsäure abhängig ist. Sie nimmt sowohl mit steigender Temperatur wie auch mit wachsender Konzentration der Salzsäure zu. Ferner wird die Reaktion durch Zusatz von Äthylalkohol und auch von Amylalkohol stark beschleunigt.

Auch die spektroskopische Untersuchung der Lösungen ergab deutliche Unterschiede; doch sind dieselben wesentlich quantitativer Art, indem die Lage der Absorptionsstreifen bei

Lösung *A* und Lösung *X* annähernd die gleiche ist und nur die Intensität und Breite derselben variiert.

Die Vergleiche wurden in der Weise vorgenommen, daß die beiden Lösungen in kleine, planparallele Küvetten von 1 *cm* Dicke, die nebeneinander aufgestellt waren, eingefüllt wurden. Hinter den Küvetten befand sich eine hellbeleuchtete Mattglas-tafel. Die Beobachtung erfolgte mit Hilfe eines Zeiß'schen Taschenspektroskopes mit Wellenlängenskala.

Im folgenden seien drei Versuche mit verschiedenen Konzentrationen angeführt. Bei allen zeigte sich ein Absorptionsstreifen in Gelbgrün, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von etwa 515 bis 520 $\mu\mu$ liegt und ein Absorptionsstreifen in Blau, der bei zirka 480 $\mu\mu$ beginnt.

I. Versuch, $\frac{1}{80}$ molar.

0·075 *g* Arabinose, respektive Xylose,

0·081 *g* Phloroglucin,

10 *cm*³ Wasser,

20 *cm*³ Alkohol,

10 *cm*³ Salzsäure, konz.

Beide Lösungen wurden nebeneinander im Wasserbade erwärmt, bis sie intensiv rot waren; dann wurden sie abgekühlt und zur Beobachtung in die Küvetten gegossen. Lösung *A* ergibt einen mäßig starken Streifen in Gelbgrün, welcher von 525 bis 510 $\mu\mu$ reichte und starke Absorption in Blau. Lösung *X* ergab eine annähernd gleiche Absorption im Blau, der Streifen in Gelbgrün aber war bedeutend intensiver und breiter (535 bis 505 $\mu\mu$) als bei Lösung *A*.

II. Versuch, $\frac{1}{400}$ molar.

0·015 *g* Arabinose, respektive Xylose,

0·16 *g* Phloroglucin,

2 *cm*³ Wasser,

18 *cm*³ Alkohol,

20 *cm*³ Salzsäure, konz.

Die beiden Lösungen wurde nun in Wasserbade erwärmt, bis sie annähernd gleiche, intensiv rote Färbung angenommen hatten. Bei Lösung *A* war der Streifen im Gelbgrün gerade nur

angedeutet bei $520 \mu\mu$, während er in Lösung X kräftig zwischen 520 bis $510 \mu\mu$ hervortrat. Im Blau war die Absorption bei beiden Lösungen gleich.

III. Versuch: $\frac{1}{40}$ molar.

0.15 g Arabinose, respektive Xylose,

0.16 g Phloroglucin,

20 cm^3 Wasser,

20 cm^3 Salzsäure, konz.

Als nach kurzem Erwärmen im Wasserbade beide Lösungen intensiv rot geworden waren, wurden sie mit je 30 cm^3 Amylalkohol ausgeschüttelt und die amylnalkoholischen Lösungen verglichen. Es zeigte sich hier fast kein Unterschied. Die Absorption in Gelb war breit (550 bis $510 \mu\mu$) und kräftig, die von Blau begann bei zirka $485 \mu\mu$.

Als Resultat der vorstehenden Beobachtungen ergibt sich, daß die spektralen Unterschiede in den Färbungen der Reaktionsflüssigkeiten am deutlichsten in sehr verdünnten Lösungen hervortreten, mit zunehmender Konzentration der Reaktionsflüssigkeiten geringer werden und in den amylnalkoholischen Extrakten fast ganz verschwinden. Die Ursache, daß bisher kein Forscher den großen Unterschied in den beiden Spektren feststellte, ist aber wohl darin gelegen, daß sie mit relativ konzentrierten Lösungen arbeiteten. Auch die Angabe, daß der Absorptionsstreifen zwischen D und E liege, findet in dem gleichen Umstände seine Erklärung. Tatsächlich liegt das Maximum der Absorption, wie die Beobachtungen an verdünnten Lösungen zeigen, zwischen den Fraunhofen-Linien E und F ; in konzentrierten Lösungen aber verbreitert sich der Streifen gegen rot und kommt so auch zum Teil zwischen D und E zu liegen.

Da die Kondensation mit Phloroglucin bei der Xylose viel leichter und bei niedrigerer Temperatur verläuft als bei der Arabinose, wurden zur Ermittlung der

Zusammensetzung der Kondensationsprodukte

der Pentosen die Xylolederivate benutzt. Ferner wurden an Stelle des Phloroglucins das Dimethylphloroglucin, respektive

der Phloroglucinmonomethyläther gewählt, da sich bei diesen ein glatterer Reaktionsverlauf und ein deutlicheres Analysenresultat erwarten ließ. Daß bei diesen die Kondensation in der gleichen Weise vor sich geht wie beim Phloroglucin, läßt der gleiche Verlauf der Farbenerscheinungen schließen und es können daher die hier erhaltenen Resultate auch auf das Phloroglucin übertragen werden.

Über die Kondensation des Phloroglucins mit Pentosen ist in quantitativer Hinsicht bisher nur wahrscheinlich gemacht, daß die beiden Stoffe sich in äquimolekularen Mengen vereinigen. Wieviele Moleküle Wasser hierbei austreten, ist, abgesehen von einer Angabe Councilers, daß 3 Moleküle Phloroglucin mit 3 Molekülen Pentose unter Abspaltung von 6 Molekülen Wasser reagieren, außer Betracht geblieben. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit und in Anbetracht des Umstandes, daß die Kondensation erst nahe der Siedetemperatur der Lösung und bei Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Salzsäure vor sich geht, also unter Umständen, unter welchen die Pentosen in Furfurol übergehen, sollte zunächst entschieden werden, ob die Bildung dieses Produktes der Kondensation vorangeht oder ob die unveränderte Pentose sich mit dem Phloroglucinmolekül vereinigt. Über die Kondensation des Phloroglucins mit Furfurol liegen sehr sorgfältige und vielfach variierte Versuche von Zeisel und Welbel¹ vor, in denen festgestellt ist, daß 3 Moleküle Furfurol und 2 Moleküle Phloroglucin sich gegenseitig vollständig ausfällen. Auf die Natur des entstehenden Kondensationsproduktes wurde aber nicht näher eingegangen, da dieses offenbar infolge des Umstandes, daß im Phloroglucinmoleküle der Eintritt des Furfurolrestes an 3 Stellen erfolgen kann, wahrscheinlich kein einheitliches Produkt darstellt. Diese Schwierigkeit konnte eliminiert werden durch Verwendung des Dimethylphloroglucins an Stelle des Phloroglucin, da hier die typischen Reaktionen ebenso eintreten wie beim Phloroglucin, jedoch nur einmal vor sich gehen, ohne sich im selben Molekül zu wiederholen. Obwohl der Reaktionsverlauf und die Farbenerscheinungen schon erkennen ließen, daß die Kondensation in anderem Sinne verläuft als bei den Pentosen, wurde doch die

¹ Monatshefte für Chemie, 16, 283.

Kondensation des Dimethylphloroglucins mit Furfurol

näher studiert, da dieselbe sehr leicht eintritt und das entstehende Kondensationsprodukt ein gutes Aussehen zeigt.

1.5 g Dimethylphloroglucin wurden in 10 cm³ Wasser unter mäßigem Erwärmen gelöst, hierauf wurde 0.5 g Furfurol mit 20 cm³ Wasser dazugespült und dann allmählich 15 cm³ konzentrierte Salzsäure zugefügt. Bei den ersten Tropfen tritt dunkelgelbrote Färbung der Flüssigkeit ein; bald aber erfolgt milchige Trübung, aus der sich gelblichweiße Flocken in reichlicher Menge ausscheiden. Unter Zusatz weiterer 5 cm³ Salzsäure wurde das Reaktionsgemisch, ohne zu erwärmen, so lange geschüttelt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden war. Der Niederschlag wurde nun rasch am Saugfilter abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis er frei von Salzsäure war. Nach dem Trocknen im Vacuum stellt derselbe ein hellbraunes Pulver dar, welches bei längerem Liegen an der Luft dunkelolivgrün wird. Auch beim Kochen in der Reaktionsflüssigkeit wird der Niederschlag allmählich ganz dunkel. Das in angegebener Weise gewonnene hellbraune Pulver ist amorph und frei von Salzsäure; es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen zersetzt es sich allmählich, ohne zu schmelzen.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz gab folgende Werte:

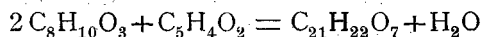
I. 0.1864 g Substanz gaben 0.4501 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

II. 0.1710 g Substanz gaben 0.4108 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{21}H_{22}O_{17}$	I	II
C	65.28	65.85	65.51
H	5.70	5.70	5.65

Vorstehende Zahlen zeigen, daß 2 Moleküle Dimethylphloroglucin mit 1 Molekül Furfurol im Sinne der Gleichung:



in Reaktion getreten sind.

Kondensation von Dimethylphloroglucin mit *l*-Xylose.

Während Furfuröl mit Dimethylphloroglucin außerordentlich leicht reagiert und eine nahezu quantitative Ausbeute an Kondensationsprodukt liefert, vereinigen sich Xylose und Dimethylphloroglucin erst bei einer Temperatur, die nahe der Siedetemperatur der Lösung liegt. Brauchbare Produkte konnten nur bei wesentlich höherer Salzsäurekonzentration, aber niemals in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes wurden 1.02 g Dimethylphloroglucin mit 1 g Xylose in 15 cm³ Wasser in der Wärme gelöst, 15 cm³ konzentrierte Salzsäure zugefügt und im offenen Kölbchen am Drahtnetz erhitzt. Erst unmittelbar vor beginnendem Sieden färbte sich die schwachgelbe Lösung kirschrot; sie wurde nun von der Flamme entfernt und bis zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages geschüttelt. Dieser wurde dann an der Saugpumpe filtriert und mit Wasser salzsäurefrei gewaschen, was lange Zeit in Anspruch nahm. Das tiefdunkelrote Produkt wurde durch das Auswaschen nur wenig heller. Ausbeute 0.97 g. Die Lauge, welche ohne die Waschwässer längere Zeit gekocht wurde, lieferte kein weiteres brauchbares Kondensationsprodukt. Nach dem Trocknen im Vakuum stellt das Kondensationsprodukt ein tiefbraunrotes Pulver dar, welches beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen; es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther.

Die Analyse desselben lieferte die folgenden Resultate:

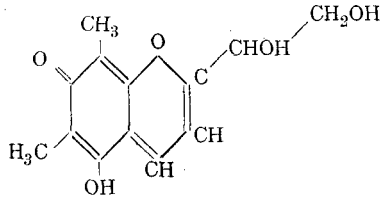
- I. 0.1922 g Substanz gaben 0.4376 g Kohlensäure und 0.1087 g Wasser.
 II. 0.2032 g Substanz gaben 0.4638 g Kohlensäure und 0.1083 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für			Gefunden	
	C ₁₃ H ₁₆ O ₆	C ₁₃ H ₁₄ O ₅	C ₂₁ H ₂₆ O ₉	I	II
C	58.21	62.40	59.71	62.09	62.24
H	5.97	5.60	6.19	6.28	5.92

Die Analysenresultate sprechen für die Formel C₁₃H₁₄O₅, so daß das Kondensationsprodukt aus je einem Molekül Dimethylphloroglucin und Xylose unter Austritt von 3 Molekülen

Wasser entstanden ist und demselben aller Wahrscheinlichkeit nach die Struktur



zuzuschreiben wäre.

Kondensation des Phloroglucinmonomethyläthers mit Xylose.

Diese Kondensation wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie die vorbeschriebene, gestaltete sich jedoch insofern interessanter als diese, daß es zuweilen gelang, das direkte Kondensationsprodukt, welches wohl ein Chlorhydrat darstellt, in Form feiner Krystallnadelchen von tieferer Farbe zu gewinnen. Beim Auswaschen mit Wasser werden dieselben hellkaffeebraun und gehen in ein amorphes Pulver über. Beim Trocknen im Vakuum ändert sich diese Farbe nicht weiter. Das Produkt ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Petroläther. Ein Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden.

Die Analysen ergaben:

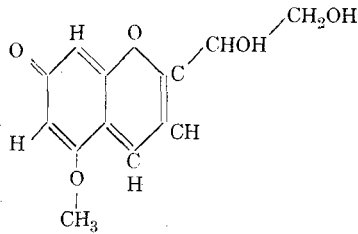
- I. 0·2728 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2707 g Jodsilber.
- II. 0·2403 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·2399 g Jodsilber.
- III. 0·1854 g Substanz gaben 0·4141 g Kohlensäure und 0·0874 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$	Gefunden		
		I	II	III
OCH_3	13·13	13·09	13·17	—
C.....	61·01	—	—	60·91
H.....	5·08	—	—	5·23.

Auch hier finden wir beste Übereinstimmung der Analysenresultate mit den Zahlen, welche ein Kondensationsprodukt aus

1 Molekül Phloroglucinmonomethyläther und 1 Molekül Xylose unter Austritt von 3 Molekülen Wasser fordert. Wir können daher dem Kondensationsprodukte eine dem vorbesprochenen analoge Strukturformel zuschreiben:



An dieser Substanz konnte noch eine weitere interessante Beobachtung gemacht werden, indem hier ein ausgesprochener Fall von Halochromie vorliegt. Das hellkaffeebraune Kondensationsprodukt löst sich in Alkohol mit rotgelber Farbe, welche bei Zusatz von Salzsäure sofort in Karminrot umschlägt. Diese Erscheinung dürfte wohl auch die Beobachtungen von Pinoff erklären, welcher an den alkoholischen Reaktionsflüssigkeiten bei der Kondensation von Phloroglucin mit Arabinose durch Salzsäure bei verschiedenen Konzentrationen verschiedenartige Spektren erhielt.

III. Kondensation des Phloroglucins mit Vanillin

von

L. Finkelstein.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, findet sich in der Literatur neben dem angeblich krystallisierten Glycerinaldehydkondensat nur noch das Vanillinprodukt von Etti¹ als krystallisiert verzeichnet. Da die Kondensation in diesem Falle in alkoholischer Lösung mit Salzsäure ausgeführt wurde, — ein Verfahren, welches in allen anderen Fällen nur zu amorphen

¹ l. c.

Produkten führte —, so erschien die gerade hier auftretende Abweichung sehr auffällig, zumal Danckwortt¹ beim *Br*-Vanillin unter denselben Bedingungen ebenfalls nur ein amorphes Produkt erzielen konnte. Es wurde daher, obwohl nicht direkt in den Rahmen der vorliegenden Arbeit hineingehörig, die Wiederholung der Etti'schen Versuche aufgenommen, wobei, wie gleich bemerkt werden soll, die Angaben des Verfassers durchaus nicht bestätigt werden konnten.

Zunächst gelang es bei mehreren, genau nach den Angaben Etti's angestellten Versuchen in keinem Falle das Kondensat kristallinisch zu erhalten; es schied sich stets in Form dichter, bisweilen hell-, bisweilen dunkelrosa gefärbter, beim Auswaschen allmählich in gelb übergehender Massen aus, die, unter dem Mikroskop beobachtet, eine ausgesprochen amorphe Struktur besaßen. Was ferner den Kondensationsmodus und somit die Formulierung des entstehenden Produktes anbelangt, so müssen die diesbezüglichen Behauptungen des Verfassers ebenfalls als unstichhältig bezeichnet werden. Schon eine angenäherte Ausbeutebestimmung (eine genaue konnte wegen der unbekanntenen Löslichkeit des Produktes im Alkoholwassergemisch nicht vorgenommen werden) deutete darauf hin, daß die Kondensation entgegen der Annahme Etti's im Sinne » $1 + 1 - 1 \text{ H}_2\text{O}$ « vor sich gegangen ist. Aus 2 g Vanillin wurden an Kondensationsprodukt (auf einem gewogenen Filter gesammelt und im Vakuum getrocknet) 3·02 g erhalten, statt der nach dem angeführten Kondensationsschema zu erwartenden 3·4 g, während der andere Kondensationsmodus, den Etti annimmt, — » $1 + 2 - 1 \text{ H}_2\text{O}$ « — 5·1 g erfordern würde. Die Analyse dieses Produktes endlich ließ keinen Zweifel mehr darüber aufkommen, daß die Kondensation tatsächlich im erwähnten Sinne stattgefunden hat.

Es ergaben:

- I. 0·2685 g Substanz 0·6330 g CO₂ und 0·1214 g H₂O.
- II. 0·2841 g Substanz lieferten bei der OCH₃-Bestimmung nach Zeisel 0·2549 g AgJ, entsprechend 0·033647 g OCH₃.
- III. 0·2330 g Substanz lieferten 0·2058 g AgJ, entsprechend 0·027166 g OCH₃.

¹ L. c.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$ ($= C_8H_8O_3 + C_6H_6O_3 - H_2O$)	Gefunden		
		I	II	III
C	64·59	64·28	—	—
H	4·65	5·02	—	—
OCH ₃ ...	11·92	—	11·84	11·66.

Besonders ausschlaggebend ist hier die (zur Zeit Etti's noch unbekannt) OCH₃-Bestimmung nach Zeisel, denn die von Etti angenommene Formel $C_{20}H_{18}O_8$ ($= C_8H_8O_3 + 2 C_6H_6O_3 - H_2O$) verlangt für OCH₃ den Wert von 8·03 %, wobei die eventuell auftretenden Anhydrierungsprozesse den OCH₃-Gehalt nur unwesentlich erhöhen können, wie eine Berechnung ohne weiteres ergibt.

Des weiteren wurde konstatiert, daß das Produkt sich auch hier vollkommen farblos erhalten läßt, wenn man zu der alkoholischen Lösung nur 1 bis 2 cm^3 HCl hinzufügt und sofort in Wasser schüttet, wobei allerdings die Kondensation nicht quantitativ verläuft, denn die sich ausscheidende Menge ist verhältnismäßig gering.

Auch mit Hilfe von Schwefelsäure läßt sich die Kondensation leicht herbeiführen. Charakteristisch sind die dabei auftretenden Farbenercheinungen. Das Produkt fällt zunächst bei niedriger Temperatur in Form prächtig hellrosenroter Flocken aus, die beim Auswaschen mit Wasser auf dem Filter plötzlich in Hellgelb umschlagen; beim längeren Stehen jedoch in der Reaktionsflüssigkeit nimmt auch das Vanillinprodukt, wie alle vorhergehenden Aldehydkondensate, eine tiefdunkelrote Farbe an.

Die Analyse der durch Schwefelsäureeinwirkung erhaltenen Produkte zeigte, daß man es bei ihnen mit Gemengen zweier, nach beiden einfachen Kondensationsarten entstandenen Körpern zu tun hat.

I. 0·2615 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1813 g AgJ, entsprechend 0·02393 g OCH₃.

II. 0·3161 g Substanz gaben 0·2487 g AgJ, entsprechend 0·032828 g OCH₃.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5$	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_8$
		I	II	
OCH_3	11·92	9·15	10·39	8·03.

Die Auffassung, daß im Produkte ein Gemenge beider angeführter Körper vorliegt, fand auch hier eine willkommene Bestätigung in der guten Übereinstimmung der auf Grund der beim Acetaldehyd angeführten Formel vorausberechneten $COCH_3$ - und OCH_3 -Gehalte für das bei der Acetylierung des Produktes entstehende Acetylderivatgemenge mit den experimentell gefundenen Werten. So läßt sich für den Körper II (mit dem OCH_3 -Gehalt von 10·39 %) der Gehalt an OCH_3 und $COCH_3$ in dem aus ihm entstehenden Acetylprodukt zu

$$OCH_3 \dots\dots 6\cdot52\% \text{ und}$$

$$COCH_3 \dots\dots 38\cdot10\%$$

berechnen, während durch die Analyse folgende Zahlen ermittelt wurden.

- I. 0·2541 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·1236 g AgJ.
 II. 0·3325 g Substanz verbrauchen nach Wenzel 0·1643 g KOH.

In 100 Teilen:

$$OCH_3 \dots\dots 6\cdot42$$

$$COCH_3 \dots\dots 37\cdot96.$$
