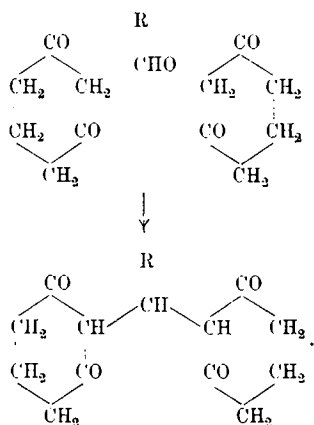


Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Halle a. S.

Hydrirte Derivate
des Diphenyl- und Triphenylmethans;
von D. Vorländer.

Die Hydroresorcine¹⁾ reagiren leicht ohne Zuhülfenahme eines Condensationsmittels mit Aldehyden, indem *zwei Moleküle Hydroresorcin sich mit einem Molekül Aldehyd* unter Wasserabspaltung vereinigen:

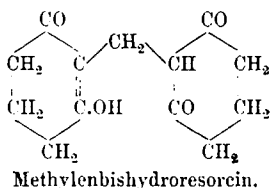


Die entstehenden Verbindungen, *Alkylidenbishydroresorcine*, kann man einerseits mit 1,5-Diketonen, den Condensationsproducten aus Aldehyden und 1,3-Diketonen bzw. 3-Ketonsäureestern, andererseits mit Diphenyl- und Triphenylmethanderivaten vergleichen, welche aus Phenolen hervorgehen. Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins z. B. kann neben Methylenbisacetylaceton oder neben Methylendiresorcin gestellt werden.

¹⁾ Anstatt Dihydroresorcin steht hier, wie auch in früheren Abhandlungen, Hydroresorcin. Die Vorsilbe Di erschwert die Benennung complicirter Derivate des Hydroresorcins.

Dem entsprechend sind die Alkylidenbishydroresorcine sowohl den 1,5-Diketonen als auch den Diphenyl- und Triphenylmethanderivaten in ihrem Verhalten ähnlich.

Bei der Aldehydreaction erleiden die Hydroresorcine einen Verlust an sauren Eigenschaften; die Alkylidenbishydroresorcine sind zumeist *einbasische Säuren*, obgleich in ihnen je *zwei* Moleküle eines einbasischen Hydroresorcins mit Aldehyd vereinigt sind. Sie enthalten mindestens *ein* Enol, z. B.



Auch bei den primären Einwirkungsproducten aus Aldehyden, 3-Ketonsäureestern und acyclischen 1,3-Diketonen beobachtet man einen solchen Verlust an Acidität: Benzaldiacetessigester, Methylen- und Benzaldibenzoylessigester, sowie Methylendibenzoylacetophenon²⁾ u. a. reagiren nicht mit Eisenchlorid und sind in Alkalilauge unlöslich³⁾.

Alkylidenbishydroresorcine geben mit Eisenchlorid Färbungen; sie neutralisiren Sodalösung nicht vollständig, und einige lassen sich mit Alkalilauge nicht titriren. Ich beobachtete Folgendes:

Methylenbishydroresorcin,	$\left\{ \begin{array}{l} \text{in Ammoniak, Sodalösung und} \\ \text{Alkalilauge leicht löslich;} \\ \text{in wässrig-alkoholischer} \\ \text{Lösung titrirbar;} \end{array} \right.$
Methylenbismethylhydroresorcin,	
Methylenbisdimethylhydroresorcin,	
Methylenbisphenylhydroresorcin,	
Benzalbisdimethylhydroresorcin,	
Benzalbisphenylhydroresorcin,	in Alkalilauge löslich, wenig in Sodalösung; kaum titrirbar;
Benzalbishydroresorcin,	in Alkalilauge und Sodalösung wenig löslich.

²⁾ Aus Formaldehyd und Benzoylacetophenon; Schmelzp. 174—175°.

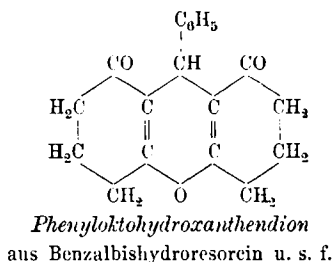
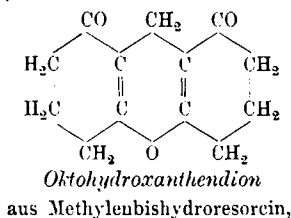
³⁾ Die Enole entstehen secundär durch Umlagerung mit Natriumäthylat, Rabc, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 84; R. Schiff, ebenda **32**, 332; diese Annalen **309**, 214.

Die Methylenverbindungen verhalten sich gleich, wie Homologe, während jede der Benzalverbindungen einer anderen Körperklasse anzugehören scheint. Solche Unterschiede, welche sich auch in den Schmelz- und Zersetzungspunkten⁴⁾ zeigen,

		Methylenbis- derivat	Benzalbis- derivat
Hydroresorcin	105°	132°	208°
Methylhydroresorcin	122°	152°	-
Dimethylhydroresorcin	148°	188°	193°
Phenylhydroresorcin	184°	214°	125°

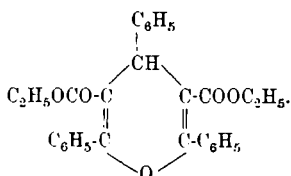
dürften auf einem verschiedenen Grade der Enolisirung beruhen. Wahrscheinlich besteht die eine oder andere der in Alkali unvollkommen löslichen Verbindungen aus einem Gemenge von Enol- und Dionform oder aus einer Krystallstrukturverbindung von constanter Zusammensetzung.

Dass die Alkylidenbishydroresorcine den hydroxylirten Diphenyl- und Triphenylmethanderivaten nahe stehen, tritt bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel hervor. Mit Eisessig, Essigsäureanhydrid, concentrirter Schwefelsäure oder beim Schmelzen der Substanzen entstehen farblose *Anhydride*: *Ketonderivate des Oktohydroxanthens*:



⁴⁾ Die Verbindungen schmelzen alle unscharf unter Zersetzung.

Eine derartige Wasserabspaltung ist bei 1,5-Diketonen bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen worden, und nach Versuchen von F. Wilcke liefern 1,5-Diketone aus Formaldehyd, Benzaldehyd und Benzoylessigester, Benzoylacetophenon⁵⁾ keine analogen *Pyanderivate*⁶⁾, z. B.



Benzaldibenzoylessigester (Dion) blieb beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert und zerfiel in Benzalmonobenzoylessigester, Benzoylessigester u. a., als wir ihn mit zwei Molekülen Natriumäthylat enolisiren wollten.

*Benzaldiacetophenon*⁷⁾ wurde beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bis auf 180° grösstentheils unverändert wiedergewonnen und bei der Destillation mit Chlorzink im Vacuum unter Abspaltung von Acetophenon zersetzt⁸⁾.

Die *Hydroxanthendione* kann man durch Erhitzen mit Wasser oder durch Einwirkung von Alkalilauge in Alkylenbishydroresorcine zurückverwandeln und durch Erhitzen mit Ammoniak in Hydroacridindione überführen. Sie sind sonst beständig; lösen sich nicht in Alkalien und reagiren nicht mit Eisenchlorid; ihre Lösungen in Alkohol, concentrirter Schwefelsäure u. s. w. zeigen keine Fluorescenz.

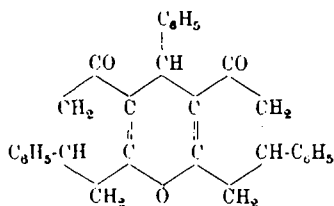
⁵⁾ 1,5-Diketone, welche durch Wasserabspaltung in Cyclohexenone übergehen, konnten hier nicht verwendet werden; über Cyclohexenonbildung aus Methylenbishydroresorcin vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1802.

⁶⁾ Auch *Penfuran* oder *Pentfuran* genannt.

⁷⁾ v. Kostanecki und Rossbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1493.

⁸⁾ Durch die geringe Neigung zur Anhydridbildung (Pyran) würden sich acyclische 1,5-Diketone wesentlich von den 1,4-Diketonen (Furan) unterscheiden.

Unter Umgehung der Alkylidenbishydroresorcine gelangt man zu den Anhydriden, wenn man eine Mischung der Aldehyde und Hydroresorcine mit Eisessig im Wasserbade erhitzt. Die verschiedenartigsten aliphatischen und aromatischen Aldehyde lassen sich so in meist schön krystallisierende Verbindungen überführen. Eine genaue Innehaltung der molekularen Verhältnisse ist dabei keineswegs nothwendig; Benzalbisphenylhydroresorcin und das Anhydrid desselben



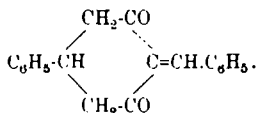
Triphenylloktohydroxanthendion,

entstehen sowohl aus

einem Molekül Phenylhydroresorcin + einem Molekül Benzaldehyd,
als auch aus

zwei Molekülen Phenylhydroresorcin + einem Molekül Benzaldehyd.

Ein Ueberschuss von Benzaldehyd erschwert zwar die Reindarstellung der Producte, giebt aber kaum Anlass zur Bildung von Benzalphenylhydroresorcin⁹⁾,

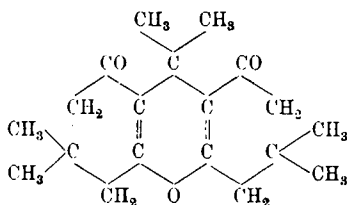


Eine Verbindung dieser Constitution glaubten Vorländer und Erig¹⁰⁾ früher aufgefunden zu haben; dieselbe ist jedoch das höher molekulare Hydroxanthenderivat.

⁹⁾ Schlecht krystallisirbare Nebenproducte wurden mitunter beobachtet; sie enthalten vielleicht solche Benzalverbindungen. — Ein Zusatz von Piperidin ist ohne Einfluss auf die Reaction.

¹⁰⁾ Diese Annalen **294**, 282 und 310; Erig, Inaug.-Dissertation, Halle a. S. 1896. Der dort beschriebene „Benzalphenylhydroresorcylsäureester“ ist höher molekular; seine Zusammensetzung steht noch nicht fest.

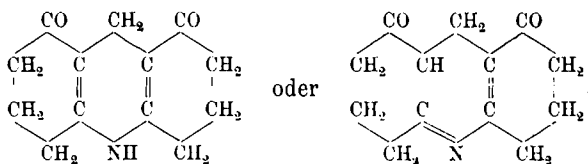
Ähnlich wie die Aldehyde, wenn auch schwieriger reagirt
Aceton:



Hexamethyloktohydroxanthendion
aus Dimethylhydroresorcin.

Trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Aceton gelang es nicht, eine einfach-molekulare Verbindung darzustellen.

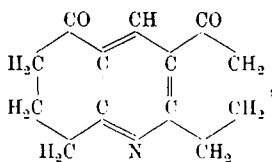
Durch Erhitzen der Alkylidenbishydroresorcine und der Hydroxanthendione mit alkoholischem Ammoniak wurden *Keton-derivate des Dekahydroacridins* dargestellt, z. B.



Entsprechende Synthesen¹¹⁾ finden sich bei 1,5-Diketonen sowie bei hydroxylierten Diphenyl- und Triphenylmethanen.

Dekahydroacridindione sind gelbe, hochschmelzende Substanzen von sehr schwach basischem Charakter; ihre Lösungen fluoresciren grün oder blau.

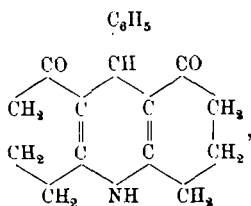
Bei der Oxydation mit salpetriger Säure oder bei der trocknen Destillation bildet sich aus dem Dekahydroacridindion eine *Ketonbase*, vermuthlich *Oktohydroacridindion*:



¹¹⁾ Pyridinsynthesen von Hantzsch, diese Annalen **215**, 1; Knoevenagel und Klages, ebenda **281**, 95.

welches zum dekahydrirten Product im Verhältniss von Collidin- zum Dihydrocollidindicarbonsäureester steht. Beide Hydroacridindione liefern bei der Zinkstaubdestillation *Acridin*; die Ausbeute betrug bei dem einen 34 pC. der theoretischen.

Phenyldekahydroacridindion,



liess sich in ähnlicher Weise nicht in *Phenylacridin* verwandeln, da diese Base bei der Destillation mit Zinkstaub unter Abscheidung von Acridin, Benzol u. a. zerfällt.

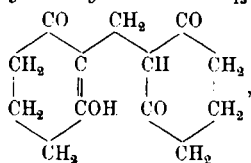
Das *Methylenbishydroresorcin* wird durch kochendes Barytwasser, durch kochende concentrirte Sodalösung und bei längerem Stehen mit alkoholisch-wässriger Kalilauge *gespalten*¹²⁾. Mit Barytwasser entsteht eine *zweibasische Monoketonsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$, welche mit Eisenchlorid keine Färbung giebt; die Basicität der Säure ist im Monoxim und im Semicarbazon wiederzufinden. Daraus, sowie aus dem Verhalten gegen Eisenchlorid darf man schliessen, dass die Säure ein $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-$ nicht enthält, weil dieser Rest seine sauren Eigenschaften bei der Vereinigung mit Hydroxylamin u. a. verliert. Der im Vacuum unzersetzt destillirbare Aethylester giebt in einer Lösung von Naphtalin das der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ entsprechende Molekulargewicht.

Bei der *Spaltung mit kalter Kalilauge* bildet sich eine andere, gleichfalls zweibasische Säure von derselben Zusammensetzung. Diese krystallisirt aus Wasser mit einem Molekül Krystallwasser, färbt sich mit Eisenchlorid und unterscheidet sich hierdurch von der oben beschriebenen Säure.

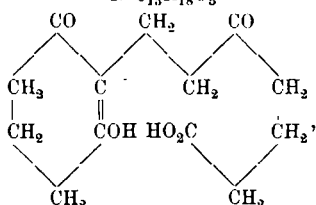
¹²⁾ Auch andere Alkylidenbishydroresorcine sind spaltbar, mit Ausnahme der aus Dimethylhydroresorcin hervorgehenden.

Der Theorie nach können folgende Säuren aus dem Methylendioxyhydroresorcin durch Wasseraufnahme hervorgehen:

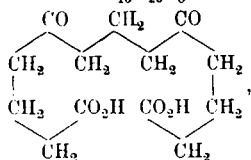
Methylenbishydroresorcin $C_{13}H_{16}O_4$



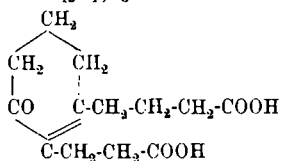
I. $C_{13}H_{18}O_5$



II. $C_{13}H_{20}O_6$



III. $C_{13}H_{14}O_5$



Zwei zweibasische Säuren von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_5$ sind denkbar und es ist möglich, dass der mit kalter Kalilauge bereiteten Säure, welche mit Eisenchlorid reagiert, demnach einen unveränderten Hydroresorcinring enthält, die Constitution I zukommt. Die andere Säure zeigt Eigenschaften, welche einer Verbindung von der Formel III entsprechen. I und II müssten als Zwischenproducte bei der Darstellung von III entstehen. Es gelang thatsächlich, durch Kochen mit Barytwasser I in III überzuführen. Eine Säure von der Zusammensetzung $C_{13}H_{20}O_6$ (II) ist nicht aufgefunden worden.