

fast unlösliche Säure blieb dann als eine weisse, bei 97—98° schmelzende, krystallinische Masse zurück. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Das Silber- und Baryumsalz sind weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge; das trockene Silbersalz zersetzt sich bei noch nicht 100°.

Heptylessigsäure.

Erhitzt man die freie Heptylmalonsäure im Oelbade auf 160°, so verwandelt sie sich unter Kohlensäureabspaltung in Heptylessigsäure. Diese Heptylessigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 232° siedet und in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das Silbersalz dieser Säure ist krystallinisch und etwas löslich in Alkohol und Wasser. Das Baryumsalz konnte durch Verdunsten seiner Lösung nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden.

404. Gustav Link: Ueber Phloroglucin- und Diresorcinphtalëin und deren Phtaline.

[Aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich hat A. Baeyer im Jahre 1871 neben ausführlicher Beschreibung der Gallëins, Fluorescëins u. s. w. erwähnt, dass man bei Behandlung von Phloroglucin mit Phtalsäure und concentrirter Schwefelsäure einen gelben Körper erhält. Da nun die Anzahl der Phtalëine sich seitdem um ein Erkleckliches vermehrte, so habe ich es unternommen, das Phtalëin des Phloroglucins in Untersuchung zu ziehen und gebe in Folgendem die gewonnenen Resultate:

Phloroglucinphtalëin.

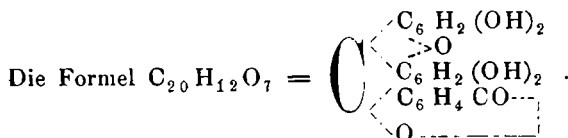
Man erhitzt gleiche Theile von Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 165 bis 170° während 6 bis 8 Stunden, bis die Masse hart und trocken ist, löst dieselbe dann in wenig Natronlauge, säuert mit Schwefelsäure an, worauf dunkelbraunrothe Flocken in sehr feiner Vertheilung ausfallen. Dieselben werden abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgekocht, bis dasselbe nicht mehr gelb abläuft. Dabei bleibt als grösster Theil der Reaktionsmasse eine ziegelrothe, etwas harzige Substanz, welche sich in Alkalien mit bordeauxweinrother Farbe löst und welche, da alle Versuche sie zum Krystallisiren zu bringen scheiterten, nicht weiter untersucht wurde.

Die Waschwässer wurden auf dem Wasserbade eingengt und längere Zeit stehen gelassen, worauf sich die rothbraun gefärbte Flüssigkeit mit rothbraun gefärbten, bei näherer Betrachtung fein ver-

zweigigen Nadelchen erfüllte, welche abfiltrirt und mit Benzol ausgekocht wurden, um die noch anwesende Phtalsäure wegzuschaffen. Schliesslich wird die von Phtalsäure freie Substanz noch drei- bis viermal aus wenig Wasser umkrystallisirt, woraus sie dann in wenig orangegelb gefärbten Krusten und Klümpchen, welche sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk fein verzweigter Nadelchen erweisen, krystallisirt.

Bei 120° getrocknet, ergab die Substanz folgende Zahlen:

0.1395 g Substanz gaben 0.3350 g Kohlensäure und 0.0470 g Wasser.



	Berechnet	Gefunden
C	65.93 pCt.	65.49 pCt.
H	3.30 -	3.74 -

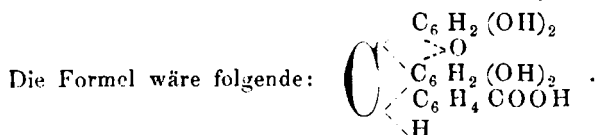
welche Zahlen für das Anhydrid ziemlich befriedigend stimmen.

In Alkalien löst es sich mit orangerother Farbe, ohne Fluorescenz, in Wasser, sowohl in kaltem als heissem, mit gelber Farbe; es ist leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol, Aether. Unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Liegen an der Luft und besonders beim Erwärmen färbt es sich tief orangeroth und fängt ohne zu schmelzen bei 240° an sich zu zersetzen. In seinem Verhalten zeigt es insofern Analogie mit dem Fluorescän, als es wie dieses ein Anhydrid ist und ebenfalls keine Phtalidinreaktion giebt.

Phloroglucinphtalin.

Das Phtalän wird in Natroulauge gelöst und so lange Zinkstaub zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Dann wird, ohne das Zink zu entfernen, sogleich mit Aether extrahirt, dieser abdestillirt und schliesslich der hartnäckig zurückbleibende Aether in offener Schale über dem Wasserbade vertrieben. Es hinterbleibt ein dickes, hellbraunes Oel, das sich bei weiterer Einwirkung von Wasserbadwärme in eine lockere, glänzende, röthlichgelbe Masse verwandelt. Ich konnte es bis jetzt nicht krystallisirt erhalten, denn aus Lösungsmitteln wie Wasser, Essigsäure, Alkohol, kommt es stets wieder als amorphe, plastische, knetbare Masse heraus. In Alkalien löst es sich farblos, die Lösung wird aber beim Stehen an der Luft hell orangefarben unter Bildung von Phtalän, auch bildet sich dieses beim Trocknen der Substanz an der Luft. Eine Analyse ergab 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig, und da es

mir an Substanz fehlte, dieselbe auch nach vielen Versuchen nicht krystallisirte, stand ich von weiteren Elementaranalysen ab.



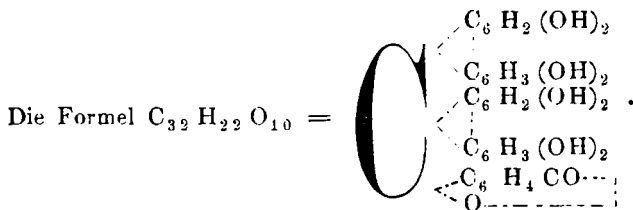
Die Einwirkung von Phtalsäure auf das Diresorcin, welches bei der Synthese des Phloroglucins durch Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron entsteht, schien mir von Belang, und da ich durch verschiedene Schmelzen einige Gramme Diresorcin erhalten hatte, konnte die Untersuchung begonnen werden.

Diresorcinphtalëin.

10 g Diresorcin, 7.5 g Phtalsäureanhydrid und 12 g Chlorzinn werden in einem Kölbchen während 6 Stunden im Oelbade auf 110—115° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit wird das Gemenge violett, dann hart und trocken. Man giesst das über dem Kuchen stehende Chlorzinn ab und digerirt mit wenig Wasser einige Zeit im Wasserbade, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser nach, worauf das Produkt als rosaroth, faserige Masse auf dem Filter verbleibt. Hierauf krystallisirt man es aus Wasser ein paar Mal (womöglich unter Zusatz von Thierkohle) um, woraus es in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei 110° getrocknet, gab es folgende Zahlen:

0.1885 g Substanz gaben 0.4689 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.



	Berechnet	Gefunden
C	67.84 pCt.	67.82 pCt.
H	3.88 -	4.12 -

Dasselbe krystallisirt aus Essigsäure in büschelförmig gruppirt, langen, farblosen Nadeln, welche an der Luft etwas bräunlich werden und löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Löst man es in ganz verdünnter Sodalösung, so zeigt sich zuerst violette, dann erst die blaue Farbe, was wohl auf der Bildung von sauren Salzen beruht. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn die alkalische, blaue Lösung

derselben vorsichtig mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit violetter Farbe. Kocht man diese Lösung, so entweicht schweflige Säure, die Farbe wird tiefbraun und es fällt bei Zusatz von Wasser ein schwarzbrauner, schmieriger Körper aus, der sich mit schmutziggrüner Farbe in Ammoniak löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Die Reinigung des Körpers, welcher, nach Analogie mit andern Phtalëinen zu schliessen, ein cöculëinartiger Körper ist, gelang mir nicht und ich nahm deshalb Abstand von einer näheren Untersuchung. In seinen Löslichkeitsverhältnissen schliesst sich das Phtalëin dem Phloroglucinphtalëin vollständig an. Es krystallisirt mit $5\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser und verwittert beim Stehen an der Luft. Es wurde durch scharfes Pressen zur Krystallwasserbestimmung geeignet gemacht.

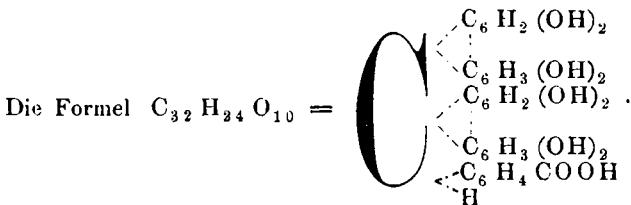
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.407 pCt.	14.88 pCt.

Es fängt bei 245⁰ an sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen. Es schliesst sich in seinem Verhalten dem Phenolphtalëin an, da es wie dieses als Hydrat aus der Reaktion hervorgeht; aber auch dem Fluorescëin, da es wie dieses keine Phtalidinreaktion giebt.

Diresorcïnphthalin.

Man löst das Phtalëin in Natronlauge und giebt Zinkstaub zu, bis Entfärbung eintritt; säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus, ohne vorher das Zink abzufiltriren, weil sonst leicht Rückbildung von Phtalëin eintritt. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, woraus das Phtalëin in farblosen Blättern anschießt und schon nach zweimaligem Umkrystallisiren zur Analyse verwandt werden kann. Bei 100⁰ getrocknet resultirten folgende Zahlen:

0.1835 g Substanz gaben 0.4491 g Kohlensäure und 0.0753 g Wasser.



	Verlangt	Gefunden
C	67.605 pCt.	67.29 pCt.
H	4.22 -	4.55 -

In Alkalien löst es sich farblos und hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phtalëin. Es schmilzt bei 238⁰ unter Zersetzung

und krystallisirt aus Essigsäure in farblosen, dicken Prismen, welche zu kugeligen Aggregaten zusammengehäuft sind. Es verwittert an der Luft und hält $8\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser. Die Bestimmung, welche wie beim Phtalëin ausgeführt wurde, ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	21.44 pCt.	21.2 pCt.

München, 3. August 1880.

405. G. Lunge und Th. Steinkauler: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus *Sequoia gigantea*.

(Eingegangen am 9. August.)

Durch die Gefälligkeit der Handelsgärtnerfirma Fröbel & Co. in Zürich wurden uns vor einiger Zeit eine Anzahl von ca. 3 m hohen Stämmchen des bei uns öfter als Zierpflanze angebauten californischen Riesenbaums, der *Sequoia gigantea* Torr., zur Verfügung gestellt. Wir haben gesucht, daraus den oder die Körper abzuscheiden, welchen jener Baum sein eigentümliches, von gewöhnlichem Tannengeruche weit verschiedenes Aroma zu verdanken hat. Obwohl die betreffende Untersuchung noch nicht beendigt ist, erlauben wir uns doch, der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die bisher gewonnenen Resultate zu machen, um uns das Feld zu sichern.

Die Nadeln, in welchen das Aroma seinen hauptsächlichen Sitz zu haben scheint, wurden von den Zweigen abgestreift und in einzelnen Parthien aus einer grossen Kupferretorte mit Wasser destillirt unter gleichzeitiger Einführung eines Dampfstrahles aus einem Dampfkessel. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherischen Lösungen abdestillirt. Dabei hinterblieb bei den ersten Antheilen des Destillates fast nur feste Substanz, bei den folgenden Antheilen feste Substanz und Oel gemengt, zuletzt fast nur Oel. Dies ist etwas auffallendes, da der Siedepunkt der festen Substanz höher als der der Oele ist. Die festen und flüssigen Produkte wurden mechanisch von einander getrennt und für sich untersucht.

Die feste Substanz stellte von vornherein einen Körper von deutlicher, einheitlicher Krystallform vor; ihre völlige Reinigung durch Umkrystallisiren bot jedoch einige Schwierigkeit dar, weil sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln gar zu leicht löslich ist und nicht gut daraus krystallisirt erhalten werden kann. Dies gilt namentlich von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; in Ligroin ist sie etwas weniger löslich. In Eisessig ist sie nur in der Wärme löslich, wollte aber beim Abkühlen nicht auskrystallisiren und beim Abdunsten des Eisessigs ver-