

es trotz des um mehrere Grade höher gefundenen Siedepunktes (246—247° gegen 238—239°) identisch ist mit dem Chinaldin Döbner's.

Wie die Milchsäure bei unserer Reaktion wirkt, erklärt sich jetzt von selbst, wenn man bedenkt, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann; allerdings ist die Entstehung complicirter Zwischenprodukte nicht ausgeschlossen.

Um die Verwendbarkeit der Milchsäure, mit deren Hülfe sich Chinaldin jedenfalls vortheilhaft darstellen lässt, für derartige Reaktionen weiter zu prüfen, haben wir an Stelle des Anilins ein Gemenge von Orthonitro- und Orthoamidophenol in geeigneten Verhältnissen mit Milchsäure und Schwefelsäure erhitzt und sind so zu einem schön krystallisirenden, bei 74—75° schmelzenden Oxychinaldin gelangt. Von einer näheren Untersuchung desselben haben wir einstweilen abgesehen, da eine Darstellung dieser und ähnlicher Verbindungen möglicher Weise im Plan Hrn. Döbner's liegt, in dessen Arbeitsgebiet wir nicht störend einzudringen wünschen.

Indessen ist sogleich versucht worden, ob sich Amine mit Milchsäure (und mit Oxyssäuren überhaupt) nicht in anderer als der eben mitgetheilten Weise condensiren lassen, wenn man die Gegenwart oxydirender Agentien (also der Nitroverbindungen) ausschliesst. Es scheint das in der That möglich zu sein, die betreffenden Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und soll später über dieselben berichtet werden. Vorläufig möchten wir nur noch hinzufügen, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt.

### 377. Hugo Schiff: Ein aldehydisches Oxydationsprodukt der Terebene.

(Eingegangen am 8. August.)

Die bei der Oxydation des Terpentins an der Luft sich bildenden sauerstoffhaltigen Körper sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber, mit Ausnahme des Oxyterebenhydrats von Sobrero (1851) hat man keinen wohl charakterisirten Körper abcheiden können. Kingzett (1875) hat es wahrscheinlich gemacht, dass sich eine geringe Menge einer Säure von der Formel der Camphersäure bilde und Maly hat nachgewiesen, dass das an der Luft verharzte Terpentinsöl keine Abietinsäure enthalte. Gewöhnlich hat man bereits stark oxydirtes, verharztes Oel untersucht und es ist dabei eine Verbindung übersehen worden, welche sich bei der ersten Ein-

wirkung des Sauerstoffs bildet und durch energische, aldehydische Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Frisch im Kohlensäurestrom destillirtes Terpentinöl, wovon die tiefer siedenden Antheile abgetrennt sind, giebt an ammoniakalische Silberlösung keine reducirende Substanz ab und lässt beim Schütteln mit etwas fuchsinchwefliger Säure nach kürzerer Zeit keine oder nur eine sehr schwache violettrothe Färbung entstehen. Lässt man dieses Oel aber einige Wochen im zerstreuten Licht bei Luftzutritt stehen, so wirkt es energisch auf jene beiden Reagentien ein, ohne dass man die Reaktion auf das Fuchsinreagens dem lose gebundenen Sauerstoff zuschreiben könnte.

Als ich im Jahre 1867 zuerst auf die Reaktion von Aldehyden mit fuchsinchwefliger Säure aufmerksam machte und einige der betreffenden Verbindungen beschrieb, gab ich auch an, dass einige Oxydationsmittel das Fuchsinreagens röthen, sofern sie die schweflige Säure oxydiren und vorhandenes Leukanilin wieder in Bosanilin überführen. Eine solche Wirkung hat hier, wie gesagt, nicht statt, denn das Terpentinöl behält die erwähnten Reaktionen, auch nachdem es einige Zeit im Sieden erhalten worden. Hierbei werden aber Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und organische Superoxyde zerstört. Ich habe ferner direkt nachgewiesen, dass mit Fuchsinreagens getränkte Papierstreifen sich in mit Phosphor erzeugtem Ozon nicht röthen.

Ein Terpentinöl, welches vor zwei Jahren rektificirt und seitdem in mit Korkstopfen verschlossenem Gefäss im zerstreuten Lichte aufbewahrt worden, zeigte jetzt die Silberreduktion sehr stark und gab mit Fuchsinreagens sogleich eine tief violette Färbung. Mit Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt trat Erhitzung auf etwa 60° ein. In diesem Falle ist aber die Erhitzung auf Rechnung von Ozon oder von Superoxyden zu setzen. Wurde dasselbe Oel zum Kochen erhitzt, so entwickelte sich nur wenig Gas und nach dem Erkalten trat beim Schütteln mit Natriumbisulfit keine Temperaturerhöhung mehr ein, während die Silberreduktion und die Fuchsinreaktion unverändert erhalten waren. Beim Kochen des Oels wurde also der labil gebundene Sauerstoff zu inneren Oxydationen verbraucht und wirkte dann nicht mehr oxydirend auf das Bisulfit.

Wurden 100 g des besagten Oeles destillirt, so ergab von 155<sup>o</sup> an das erste Drittel keine, das zweite Drittel eine sehr schwache, der Rückstand aber immer noch eine sehr energische Fuchsinreaktion. Liess man die Destillate einen Monat lang im zerstreuten Lichte an der Luft stehen, so war auch in diesen wieder starke Fuchsinreaktion zu beobachten. Bei der ersten Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf Terpentinöl muss sich also ein aldehydartiger, auch bei 160° nur wenig flüchtiger Körper bilden. Ich habe mich dann noch über-

zeugt, dass dieser Körper in allen Terpentinölen, welche ich untersuchen konnte, und auch in vielen anderen Terebenen vorhanden ist.

Einen Versuch zur Abscheidung dieses aldehydartigen Körpers glaubte ich vorerst nur mit dem geringen Vorrath von Terpentinöl machen zu sollen, welcher im Laboratorium aufbewahrt und rektifizirt worden und dessen Schicksale mir genau bekannt waren. Etwa 250 g Oel wurde zwei Mal mit je  $\frac{1}{4}$  Volum mässig concentrirter Lösung von Natriumbisulfit ausgeschüttelt, die getrennte Sulfitlösung zur Entfernung suspendirten Oeles zwei Mal mit Aether extrahirt, dann mit Natriumcarbonat neutralisirt und wieder zwei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand der Aetherlösung wurde zur Reinigung wieder in Natriumbisulfit gelöst und die ganze Operation ein zweites Mal durchgeführt.

In dieser Weise erhielt ich in zwei Operationen etwa  $1\frac{1}{2}$  g (circa  $\frac{1}{2}$  pCt. des Oeles) einer dicken, gelblichen, öligen Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck nicht zu destilliren scheint. Sie besitzt einen starken, fast virösen, nicht an Terpentinöl, wohl aber entfernt an Cuminol erinnernden Geruch, ist fast unlöslich in Wasser, wirkt auf ammoniakalische Silberlösung energisch reducirend und färbt selbst in sehr geringen Mengen das Fuchsinreagens tief blauviolett. Bei grösseren Mengen entsteht eine kupferglänzende Verbindung, wie ich sie früher mit anderen Aldehyden erhalten habe. An der Luft verändert sich die Verbindung leicht und bei Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei  $50-60^{\circ}$  entsteht eine weisse feste Säure, von welcher ich nur feststellen konnte, dass es keine Camphersäure ist und auch keine Abietinsäure zu sein scheint. Das Oel verbindet sich mit Ammoniak und mit Anilin; das Anilinderivat ist farblos und krystallinisch. Die Verbindung mit Natriumbisulfit ist ziemlich löslich und ich habe sie mit geringen Mengen bis jetzt nicht krystallinisch erhalten. Aus Vorstehendem ersieht man, dass dieses Oxydationsprodukt des Terpentinöls alle Eigenschaften eines Aldehydes besitzt.

Trotz des geringfügigen Materials habe ich der Versuchung nicht widerstehen können, ein annäherndes Bild von der Zusammensetzung dieses sonderbaren Körpers zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde etwa die Hälfte in das Anilinderivat übergeführt und dieses durch verdünnte Salzsäure von überschüssigem Anilin befreit. Bei dem Versuch, die noch gelblich gefärbte krystallinische Verbindung durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Kohle weiter zu reinigen, zeigte sich indessen der leidige Charakter der Verbindungen der Terebengruppe. Die Lösung färbte sich tief gelb und die Verbindung konnte nur gelb und amorph wiedergewonnen werden. Das Material reichte

gerade zu einer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und zu einer Stickstoffbestimmung und es wurde dabei erhalten:

Kohlenstoff	74.17 pOt.
Wasserstoff	8.45 »
Stickstoff	5.50 »

Auf ein Anilinresiduum ( $N \cdot C_6H_5$ ) berechnet, entsprechen diese Werthe annähernd der Formel  $C_{10}H_{16}(C_6H_5 \cdot N)O_2 ::= C_{16}H_{21}NO_2$ , welche verlangt:

Kohlenstoff	74.13 pCt.
Wasserstoff	8.11 »
Stickstoff	5.41 »

Diese Formel würde auf ein Aldehyd  $C_{10}H_{16}O_3$  oder auf eine Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  hindeuten, wie sie Kingzett in kleiner Menge aus oxydirtem Terpentinöl erhalten konnte und als Camphersäure ansprach. — Es ist natürlich, dass eine einzige Analyse einer vielleicht schon etwas veränderten Anilinverbindung keine grosse Bedeutung beanspruchen kann. Sie sollte nur andeuten, in welcher Richtung man die Zusammensetzung dieses Aldehyds zu suchen habe. Etwas grössere Mengen von Terpentinöl sind bereits zur langsamen Oxydation hingestellt und spätere Untersuchungen werden die Zusammensetzung des Aldehyds direkt und genauer ergeben.

Die neutralisirte Bisulfidlösung, woraus mit Aether der Aldehyd ausgezogen wurde, giebt mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag einer in Wasser leicht löslichen und daraus durch Salzsäure als gelbes Pulver abscheidbaren Säure, welche ich vorerst nicht weiter untersucht habe.

Es ist bereits oben angegeben worden, dass auch andere Terebene dieses aldehydische Oxydationsprodukt entstehen lassen. Näheres hierüber sowie eine Reihe von Beobachtungen, welche sich auf die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure beziehen, sollen bei späterer Gelegenheit zusammengestellt werden. Hier nur noch die Angabe, dass die intensivste Fuchsinreaktion mit Citronenöl erhalten wurde; man erhält damit sogleich eine tief blaue Lösung.

Florenz. Universitätslaboratorium.