

fand der Druck nicht im Vacuum statt. Z. B. giebt nach ihnen die Thonerde unter hohem Druck Wasser ab; die Substanz konnte also auf Trockenheit wenig Anspruch machen.

V. Ich erhielt wie obengenannte HH. Blöcke mit schiefrieger Struktur, aber nur dann wenn ich feuchte oder fette Pulver zusammenschusste. Die schiefrieger Struktur ist also keine wesentliche, man kann sie beliebig hervorrufen oder vermeiden, indem man saubere oder nicht saubere Pulver zusammenschusst.

503. W. Trzciński: Ueber die Condensationen der aromatischen Aldehyde mit Phenolen.

(Eingegangen am 26. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die bekannten Untersuchungen von Baeyer und seinen Schülern über die Condensationen von Aldehyden mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen¹⁾ haben ergeben, dass von den Aldehyden der Fettreihe (Methylal, Aethylaldehyd und Chloral) je ein Molekül und von den Aldehyden der aromatischen Reihe (Bittermandelöl und Salicylaldehyd) je zwei Moleküle, mit zwei Molekülen der Phenole unter Austritt von einem Molekül Wasser sich verbinden.

Den Condensationsmodus der aromatischen Aldehyde hat Baeyer in der Weise aufgefasst, dass z. B. bei der Einwirkung von Bittermandelöl auf Phenol zunächst die Verbindung



entsteht und dass erst in einer zweiten Periode der Reaction zwei Moleküle dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz: 2 Aldehyd + 2 Phenol — 1 Wasser zu bilden.

In einer späteren Untersuchung hat Liebermann²⁾ die durch Einwirkung von salicyliger Säure und Paraoxybenzaldehyd auf Phenol entstehenden Substanzen analysirt, ohne jedoch zu einer präcisen Vorstellung über die Art der hier stattfindenden Condensationen zu gelangen. Der von ihm aus Salicylaldehyd und Phenol erhaltene Farbstoff hatte eine durchaus andere procentische Zusammensetzung als dies die Formeln: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O - H_2O = C_{26}H_{22}O_5$ oder auch $C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O - H_2O = C_{19}H_{16}O_3$ verlangen und von dem Farbstoffe, den er aus Paraoxybenzaldehyd und Phenol erhielt, vermuthet er, dass er nach der Gleichung: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{26}H_{22}O_6 + H_2O$ entsteht und ihm die Constitution $(C_6H_4$.

¹⁾ Diese Berichte V, 25, 280, 1094; VI, 220; VII, 1181 ff.

²⁾ Diese Berichte IX, 800 (Liebermann und Schwarzer); XI, 1436.

$\text{OH})_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ zukommen möchte, wobei die Schwefelsäure die Oxydation des zuerst entstandenen Dioxybenzhydrols $\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$ zur pinakonartigen Verbindung vermitteln würde. Allerdings stimmen die von Liebermann erhaltenen Zahlen — speciell was den Wasserstoff betrifft — nur wenig mit dieser Formel überein (gefunden Kohlenstoff 73.01 pCt. und 72.60 pCt. und Wasserstoff 6.14 pCt. und 5.80 pCt., berechnet 72.55 pCt. Kohlenstoff und 5.11 pCt. Wasserstoff). Aus der Arbeit von Liebermann geht jedenfalls soviel hervor, dass die Condensation des Salicylaldehyds mit Phenol nicht nach einem von den von Baeyer aufgestellten Schemata vor sich geht.

Ich habe die Untersuchung über den Condensationsmodus von aromatischen Aldehyden mit Phenolen von Neuem aufgenommen und, wenn auch diese Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, so sind doch die bis jetzt erzielten Resultate, die ich im Folgenden beschreiben will, wohl geeignet, unsere Kenntnisse über die bei diesen Condensationen stattfindenden Vorgänge zu erweitern.

Wird Paraoxybenzaldehyd, statt mit Phenol, mit β -Naphtol und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht ein orangegelber, krystallinischer, sehr beständiger Körper, der, wie die spätere Untersuchung ergab, die Trisulfonsäure eines Condensationsproduktes von der Zusammensetzung $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ist. Da dieser Körper sowohl durch seine charakteristischen Eigenschaften, seine Beständigkeit sowie die Beständigkeit seiner zum Theil schön krystallisirenden Salze sich auszeichnete, so konnte man erwarten, dass dessen genauere Untersuchung Anhaltspunkte zur Aufklärung der Art der Condensationen zwischen aromatischen Aldehyden und Phenolen liefern wird.

Aus Paraoxybenzaldehyd und β -Naphtol wird diese Substanz am vortheilhaftesten auf folgende Weise bereitet: 5 Theile des Aldehyds werden mit 12 Theilen Naphtols vermischt und mit 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen; es tritt eine schwache Erwärmung ein, die Flüssigkeit wird dunkelviolett, hernach roth; man erwärmt sie jetzt $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden lang auf dem Wasserbade; während der ganzen Zeit ist eine schwache Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar. Die Farbe der Schmelze wird braun und aus einer herausgenommenen Probe fällt durch Wasserzusatz in gelben, undeutlich krystallinischen Flocken die neue Substanz aus.

Das durch Wasser abgeschiedene und abfiltrirte Rohprodukt wird durch Kochen mit Calciumcarbonat in das in heissem Wasser leicht lösliche Calciumsalz verwandelt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Salz durch Salzsäure zerlegt. Es entsteht hier ein tiefgelber, in verdünnter Salzsäure schwer löslicher Niederschlag, der eine Verbindung von Salzsäure mit der neuen Substanz ist. Der Körper, den ich Melinointrisulfonsäure (von

μῆλιος = orangegelb, hochgelb) nennen werde, gleicht darin dem Aurin, Fluoresceïn und Resaceteïn, welche ebenfalls mit Salzsäure oder Schwefelsäure wenig beständige Verbindungen geben. Auch hier entweicht die Salzsäure vollständig im Luftbade bei 120—130°.

Die Melinointrisulfonsäure in reinem Zustande ist in absolutem Alkohol unlöslich, ziemlich löslich in Wasser. Sie ist in dünnen Schichten schön rosaroth mit grüner Fluorescenz, in dickeren — rein gelb. In concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure ist sie leicht löslich mit prächtig grüner Fluorescenz und wird beim Kochen mit letzterer nicht verändert. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Mineralsäuren in gelben Flocken gefällt. In alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt wird die Melinointrisulfonsäure reducirt. Aus dem Filtrate fällt das Reduktionsprodukt durch Salzsäurezusatz in braunrothen, concentrisch gruppirten Prismen aus, die ich jedoch noch nicht analysirt habe. Sie oxydiren sich leicht an der Luft und sofort beim Erwärmen mit Salpetersäure zur Melinointrisulfonsäure. Trocken bis auf 300° erhitzt schmilzt die Melinointrisulfonsäure nicht und wird allem Anscheine nach nicht verändert. Sie ist eine starke Säure, — in Alkalien löst sie sich unter Wärmeentwicklung farblos auf und wird aus ihren Salzen durch verdünnte Essigsäure nicht gefällt.

Die Analysen der bei 130° getrockneten Substanz ergaben für sie mit der empirischen Formel: $C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für die obige Formel
C	57.40	57.13	56.98 pCt.
H	2.95	3.26	2.79 »
S ¹⁾	13.95	13.80	13.40 »

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt die Melinointrisulfonsäure weisse, im Wasser lösliche Salze; nur das Baryumsalz ist im Wasser schwer löslich. Beim Trocknen schon über Schwefelsäure werden sie roth. Die wässrigen Lösungen der Salze in reinem Zustande sind vollkommen farblos. Das Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Das letztere ist krystallinisch, im Wasser und Ammoniak löslich. Das Eisenoxydsalz ist ähnlich, wie die freie Säure, ein tief gelber, im Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Salze sind nach der allgemeinen Formel: $C_{34}H_{17}O_3(SO_3Me)_3$ zusammengesetzt.

¹⁾ Bei den Schwefelbestimmungen in dieser Substanz hat sich die Carius'sche Methode als unbrauchbar erwiesen, indem beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren selbst über 300°, bis kein Druck im Rohre mehr vorhanden war, die Oxydation nicht vollständig erfolgte. Nur durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter, nach der Liebig'schen Methode, konnte die Substanz vollständig zerstört werden.

Folgende Salze habe ich analysirt:

Das Kaliumsalz, $C_{34}H_{17}O_3(SO_3K)_3$, krystallisirt in farblosen, im Wasser leicht, im Alkohol schwer löslichen, feinen Nadeln; das Salz enthält Krystallwasser, das es schon gänzlich im Exsiccator verliert; gefunden 14.18 und 14.20 pCt. Kalium, die obige Formel verlangt 14.09 pCt. Kalium.

Das Calciumsalz ist im kalten Wasser weniger löslich, als das vorhergehende, krystallisirt ebenfalls in farblosen, krystallwasserhaltigen Nadeln; im bei 130° getrockneten Salze fand ich 7.45 pCt. Calcium; die Formel $C_{34}H_{17}O_3\left(SO_3\frac{Ca}{2}\right)_3$ verlangt 7.76 pCt. Calcium.

Das Baryumsalz wird aus der Lösung eines der obigen Salze durch Chlorbaryum gefällt; aus concentrirten Lösungen abgeschieden, ist es ein weisser, amorpher Niederschlag; aus stark verdünnten Lösungen beim langsamen Ausscheiden krystallisirt es in mikroskopischen Nadeln aus. Das über Schwefelsäure oder bei 130° getrocknete Salz enthielt 22.47 und 22.66 pCt. Baryum; die Formel:



Das im Wasser leicht lösliche Ammoniumsalz bildet feine seiden glänzende, farblose Nadeln.

Aus 5 g Paraoxybenzaldehyd und 12 g Naphtol erhielt ich durchschnittlich 2 g der Melinointrisulfonsäure. Sie entsteht auch, wenn statt β -Naphtol die von Schäffer dargestellte β -Naphtolsulfonsäure angewendet wird. Aus Salicylaldehyd und β -Naphtol wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Melinointrisulfonsäure gebildet, ebenso wenig wie beim Erhitzen von Paraoxybenzaldehyd mit α -Naphtol. Auch β -Dinaphtol mit Paraoxybenzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, giebt diese leicht kenntliche und isolirbare Säure nicht.

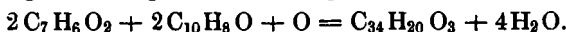
Merkwürdiger Weise entsteht sie, wenn Bittermandelöl mit β -Naphtol und concentrirter Schwefelsäure auf $200\text{--}220^\circ$ erhitzt werden und es ist dies die billigste Methode, um diesen Körper in grösseren Quantitäten darzustellen.

Baeyer giebt an¹⁾, dass wenn Benzaldehyd und Naphtol in heisser, alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren versetzt werden, sie sich zu einem Körper von der Zusammensetzung: $C_{34}H_{26}O_3$ vereinigen, entsprechend der Gleichung: $2C_7H_6O + 2C_{10}H_8O = C_{34}H_{26}O_3 + H_2O$. Werden aber äquivalente Mengen der beiden Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure auf $200\text{--}220^\circ$ erhitzt, so findet eine weitere Einwirkung statt, es entweicht viel schweflige Säure und beim Eingiessen der Schmelze in Wasser wird die Melinointrisulfonsäure, leicht an ihren charakteristischen Eigenschaften kenntlich, abgeschieden. Vor-

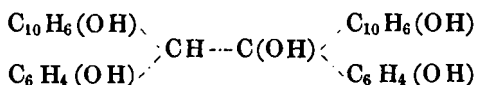
¹⁾ Diese Berichte VI, 221.

theilhafter ist es, zuerst das von Baeyer analysirte Condensationsprodukt zu bereiten und dieses durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Melinointrisulfonsäure zu verwandeln. Zu dem Zwecke habe ich 1 Gewichtstheil Bittermandelöl mit 2 Gewichtstheilen β -Naphthol — ein Ueberschuss von Naphthol ist von Vortheil — in 1 Gewichtstheil Alkohol, in der Wärme gelöst, und mit 0.6 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure unter stetem Umrühren versetzt. Die Flüssigkeit geräth ins Sieden und nach vollendeter Einwirkung erstarrt sie beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei, der abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und zuerst auf Fließpapier, sodann bei 100° getrocknet wurde. Ein Gewichtstheil des so erhaltenen Produktes wird hierauf in 4 Gewichtstheilen concentrirter und auf 100° erwärmter Schwefelsäure allmählich unter Umrühren eingetragen. Die Substanz löst sich auf und beim fortgesetzten Erhitzen — am besten in einer Porzellanschale — findet bei 200° eine lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure statt. Man entfernt nun die Flamme, lässt erkalten und fällt die entstandene Melinointrisulfonsäure mit Wasser aus. Die in der oben angegebenen Weise gereinigte Säure wurde in das Baryumsalz verwandelt, und ergab bei der Analyse 22.41 pCt. Baryum. Die Formel: $C_{34}H_{17}O_3\left(SO_3\frac{Ba}{2}\right)_3$ verlangt 22.27 pCt. Baryum.

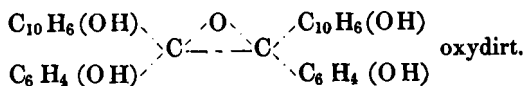
Die Entstehung der Melinointrisulfonsäure aus Paraoxybenzaldehyd und β -Naphthol, wenn wir von den eingetretenen Sulfongruppen absehen, erfolgt nach folgender Gleichung:



Allem Anscheine nach hat hier in der ersten Phase der Reaction eine Addition des Naphthols zum Aldehyde und Bildung des Oxyphenyl-oxy-naphthylcarbinols, $C_6H_4(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_6(OH)$, stattgefunden, sodann erfolgte die Condensation zweier dieser Moleküle unter Austritt von Wasser zu dem Produkte:

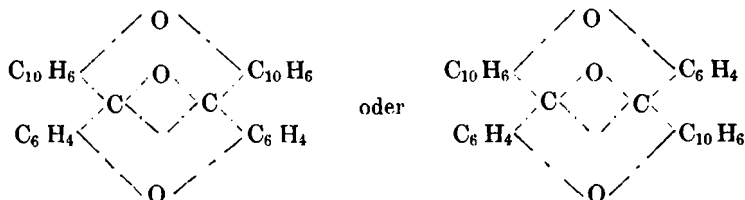


ähnlich wie bei den von Baeyer beschriebenen Condensationen aromatischer Aldehyde mit Phenolen. Das so entstandene Produkt wird hierauf durch die Schwefelsäure zu dem Körper:



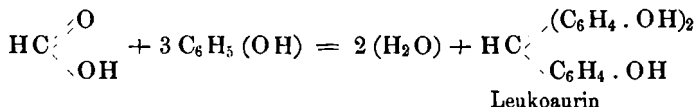
Der Austritt der zwei übrigen Wassermoleküle könnte in der Art erfolgen, dass je zwei Hydroxyle mit 2 Wasserstoffen des Benzol-

respective Naphtolkerns oder mit den Wasserstoffen zweier anderer Hydroxyle sich zum Wasser vereinigen. In letzterem Falle würde dem Melinoïn eine von den folgenden Strukturformeln zukommen:

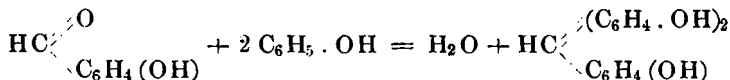


Bei der Bildung der Melinoïntrisulfonsäure aus Bittermandelöl muss natürlich Oxydation des Benzolkerns des Benzaldehyds stattfinden.

Die Zusammensetzung des Melinoïns zeigt, dass die Condensation des Paraoxybenzaldehyds mit β -Naphtol auf andere Weise geschah, als wie dies bei den von Baeyer untersuchten Condensationen der Fall ist. Trotz der niederen Temperatur sind hier aus je 2 Molekülen des Aldehyds und β -Naphtols nicht ein, sondern drei Moleküle Wasser ausgetreten; ausserdem wurden noch zwei Wasserstoffe zum Wasser oxydirt. Dass bei den von mir untersuchten Condensationen von Aldehyden mit Phenolen nicht allein Wasseraustritt, sondern auch Oxydation stattfindet, geht aus der Zusammensetzung des aus Salicylaldehyd und Phenol entstehenden Farbstoffs hervor. Bekanntlich erhielt Nencki¹⁾ Aurin und seine Homologe durch Erhitzen von Phenolen mit Chlorzink und Ameisensäure. Da die letztere als Oxyformaldehyd aufgefasst werden kann, so lässt sich die Bildung des Aurins bei dieser Reaktion durch die Gleichung:



formuliren, und es war jedenfalls die Erwartung berechtigt, dass durch die Einwirkung von Salicyl- oder Paraoxybenzaldehyd auf Phenol bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels eine dem Leukoaurin isomere oder damit identische Substanz entstehen werde:



Der durch die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol entstehende Farbstoff ist schon von Liebermann dargestellt und analysirt worden. Liebermann berechnete jedoch für seinen Körper keine empirische Formel und bemerkt nur, dass bei dieser Reaktion, wie

¹⁾ Journal für praktische Chemie, Bd. 25, S. 273 (Jahrgang 1882).

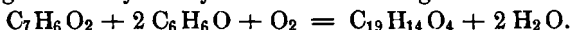
die Zahlen der Analyse beweisen, »der Hauptsache nach eine ganz andere Verbindung als Aurin oder Rosolsäure entsteht.«¹⁾

Ich habe den Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol im Wesentlichen nach gleichem Verfahren wie Liebermann dargestellt. 2.5 Gew.-Theile des Salicylaldehyds wurden mit 1 Gew.-Theile Phenol vermengt und hierauf mit 1 Gew.-Theile Schwefelsäure, die mit Eisessig verdünnt ($\frac{2}{3}$ Th. H_2SO_4 mit $\frac{1}{3}$ Th. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) war und auf dem Wasserbade erwärmt. Das erhaltene Produkt wurde pulverisirt, mit Wasser ausgekocht und nach dem Auswaschen in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der Farbstoff giebt mit Salzsäure kein krystallinisches Produkt und seine alkalischen Lösungen haben einen etwas anderen, mehr violetten Stich als das reine Aurin.

Zur völligen Reinigung wurde der Farbstoff in Natriumbisulfit gelöst, filtrirt und aus dem Filtrate mit Salzsäure abgeschieden. Das ausgewaschene und bei 120° getrocknete Präparat ergab bei der Elementaranalyse die gleichen Zahlen, wie sie schon Liebermann erhielt. Sie stimmen alle gut mit der Formel: $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ überein.

	Liebermann erhielt		Ich fand	Die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ verlangt
C	74.66	74.67 pCt.	74.19 pCt.	74.50 pCt.
H	4.93	4.90 »	5.05 »	4.57 »

Wie man sieht, unterscheidet sich dieser Farbstoff in seiner Zusammensetzung nur durch ein plus von einem Sauerstoffatom von dem Aurin, weshalb ich ihn auch als Oxyaurin bezeichnen will. Seine Entstehung aus Salicylaldehyd und Phenol erfolgt nach der Gleichung:



Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki, November 1883.

504. Karl Kügler: Ueber den Maticocampher.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die Blätter von *Piper angustifolium* Ruizet Pavon, Maticoblätter, liefern durchschnittlich 2.7 pCt.²⁾ eines wenig rechtsdrehenden, aetherischen Oeles, dessen grösster Theil bei 200° übergeht. Wird dieser Antheil abdestillirt, so schiessen aus dem Rückstande in der Kälte Krystalle an, welche Prof. Flückiger³⁾ aufgefunden hat. Diese Krystalle von Maticocampher schmolzen bei 103° . Dr. Hintze⁴⁾ zeigte,

¹⁾ Diese Berichte XI, 1437.

²⁾ F. A. Flückiger, Pharmakognosie, 2. Auflage, 1883, p. 707.

³⁾ Pharmacographia, London 1874, p. 531.

⁴⁾ Tschermak's »Mineralogische Mittheilungen« 1874, p. 227.