

an Serien mit Invertzucker bis jetzt noch nicht gelungen, was aber nicht auffallend ist, da das Auffinden der Reaktionsgeschwindigkeitsconstanten dadurch sehr complicirt wird, dass Invertzucker eine Mischung zweier sehr ungleich schnell reducirender Zuckerarten ist. Vorläufig merke ich hier an, dass nach meinen Bestimmungen die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Levulose, Dextrose, Milchsucker sowohl für Alkalilösung allein als auch für Fehling'sche Lösung abnimmt, in letzterer ist sie überhaupt grösser als in purer Alkalilösung von gleicher Concentration.

Tübingen, den 6. März 1884.

130. W. Trzciński: Ueber das Condensationsprodukt von β -Naphtol und Benzaldehyd.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

In meiner Mittheilung über die Melinoïntrisulfonsäure¹⁾ habe ich angegeben, dass dieselbe leicht beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure des aus β -Naphtol und Benzaldehyd erhaltenen Produktes sich bildet. Dieses Produkt habe ich jetzt näher untersucht.

Zu seiner Darstellung wurden, wie früher, 3 Gewichtstheile β -Naphtol und 1.5 Gewichtstheile Benzaldehyd in 1.5 Gewichtstheilen Alkohol in der Wärme gelöst und hierauf mit 1 Gewichtstheil concentrirter Schwefelsäure allmählich versetzt. Das nach vollendeter Einwirkung abgeschiedene Produkt wird nach 4—5maligem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten; auch durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, worin der Körper sehr leicht löslich ist, kann er ebenfalls rein erhalten werden. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellten Präparate schmolzen constant bei 190 bis 191⁰ (uncorr.), verloren nach dem Trocknen im Exsiccator bei 110⁰ nichts mehr an Gewicht und ergaben bei der Elementaranalyse Zahlen, die zu der empirischen Formel $C_{68}H_{46}O_3$ führen.

	Gefunden		Für die obige Formel berechnet
	I.	II.	
C	89.46	90.04	89.67 pCt.
H	5.24	5.29	5.05 »

I. Aus Chloroform umkrystallisirt.

II. Aus Benzol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2839.

Der Körper krystallisirt in schönen, mikroskopischen, rhombischen Tafeln. In Alkohol und Aether ist er unlöslich; auch in wässriger oder alkoholischer Kalilauge löst er sich, selbst beim Kochen, nicht. Mit Essigsäureanhydrid gekocht löst er sich auf, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert aus. Nach alledem scheint die Substanz keine freien Hydroxyle mehr zu enthalten.

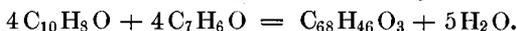
Bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf die Lösungen der Substanz entstehen, unter reichlicher Entwicklung von Brom- resp. Chlorwasserstoff, Substitutionsprodukte. Leider konnte ich sie, wegen ihrer grossen Unbeständigkeit, nicht in für Analysen hinreichend reinem Zustande erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, geht dieser Körper, wie schon früher angegeben, leicht in die Melinoïntrisulfonsäure über. Mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich der Körper leicht auf unter Bildung eines nitrirten Derivates, das durch Wasserzusatz als gelber, amorpher Niederschlag gefällt wird. Dieser Niederschlag wurde in heisser, concentrirter Essigsäure gelöst, und das nach dem Erkalten abgeschiedene Produkt, das unter dem Mikroskop aus ganz homogenen, kugeligen Gebilden bestand, nach dem Trocknen analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen ziemlich mit der Formel $C_{34}H_{17}(NO_2)_7O_2$ überein.

	Gefunden	Für die Formel $C_{34}H_{17}(NO_2)_7O_2$ berechnet
C	52.50	52.37 pCt.
H	2.79	2.18 »
N	12.19	12.58 »

Wie die empirische Formel des Condensationsproduktes aus β -Naphthol und Benzaldehyd zeigt, ist seine Zusammensetzung eine etwas andere als die des von Baeyer erhaltenen Körpers $C_{34}H_{26}O_3$ ¹⁾. Allerdings wird von Baeyer nicht ausdrücklich angegeben, ob er sein Produkt aus α - oder β -Naphthol dargestellt habe. Wie ich gesehen habe, giebt α -Naphthol mit Benzaldehyd unter den gleichen Bedingungen wie β -Naphthol nur harzige Produkte.

Meinen Analysen zufolge findet die Condensation zwischen Benzaldehyd und β -Naphthol nach folgender Gleichung statt:

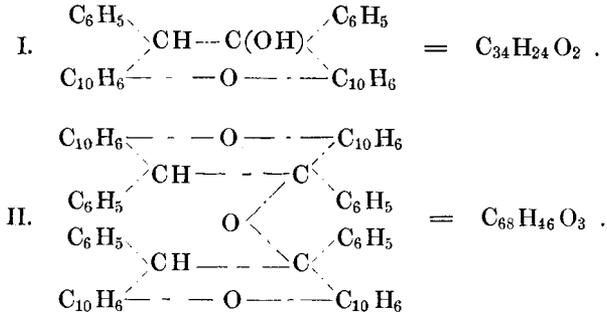


Allem Anscheine nach verläuft diese Reaktion in zwei Phasen, indem zunächst, entsprechend der Gleichung:

$2 C_{10}H_8O + 2 C_7H_6O - 2 H_2O$ der Körper $C_{34}H_{24}O_2$ entsteht, dem auch die Zusammensetzung des Nitroproduktes ent-

¹⁾ Diese Berichte V, 281.

sprechen würde. In der zweiten Phase würde unter Austritt von einem Molekül Wasser aus 2 Molekülen der obigen Verbindung der Körper $C_{68}H_{46}O_3$ resultieren. Die wahrscheinlichste Constitution dieser Verbindungen lässt sich auf folgende Weise veranschaulichen:



Es verläuft also die Condensation zwischen β -Naphtol und Benzaldehyd, was die Zahl der auf einander reagirenden Moleküle des Aldehyds und Naphtols betrifft, analog den von Baeyer beschriebenen Condensationen der Aldehyde mit Phenolen¹⁾ (Benzaldehyd und Pyrogallussäure, Salicylaldehyd und Pyrogallussäure, Benzaldehyd und Naphtol), ferner der von Michael angegebenen Benzaldehydesorcinharzbildung²⁾ und der von mir beobachteten Melinoïnbildung (resp. seiner Sulfonsäure).

In allen diesen Fällen tritt Condensation einer gleichen Anzahl Moleküle aromatischer Aldehyde und Phenole unter Austritt wechselnder Moleküle Wasser ein, im Gegensatz zu den von Etti³⁾ angegebenen Condensationen des Vanillins und der Oxyaurinbildung⁴⁾.

Bern. Laboratorium des Prof. Nencki.

¹⁾ Diese Berichte V, 281.

²⁾ Diese Berichte XVII, 21 (Referat).

³⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LXXXVI, II. Abth., Jahrg. 1882, S. 557.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2841.