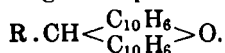


590. M. Rogow: Ueber die Einwirkung von β -Naphthol auf Aldehyde.

(Eingegangen am 6. December.)

In seiner Abhandlung »Ueber die Condensation der Aldehyde mit Phenolen und aromatischen Aminen«¹⁾ hat Claisen die Einwirkung von β -Naphthol auf Benzaldehyd und Acetaldehyd genauer untersucht. Er ist dabei zum Schluss gekommen, dass die genannten Körper in dem von v. Baeyer's Schülern Jäger²⁾, ter Meer³⁾, Fabinyi⁴⁾ und Steiner⁵⁾ für Condensation von Aldehyden mit Phenolen ermittelten Verhältniss (1 Aldehyd:2 Phenole) auf einander wirken⁶⁾, mit dem Unterschiede nur, dass die Condensationsproducte von Aldehyden mit β -Naphthol noch einmal Wasser ausscheiden, so dass sich ein anhydridartiger Körper ähnlich den Acridinen bildet:



Da aber andere Forscher⁷⁾ bei dieser Art von Condensationen verschiedene, von dem oben angegebenen abweichende Verhältnisse, nämlich sehr oft das Verhältniss 1 Aldehyd:1 Phenol ermittelten, so habe ich die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole noch einmal einer Untersuchung unterzogen; zu diesem Zwecke wurden von Aldehyden Vanillin, Piperonal, Cuminol, Anisaldehyd und Salicylaldehyd, von Phenolen das schon von Claisen benutzte β -Naphthol von mir gewählt. Die Condensationsproducte habe ich, wie Claisen, durch Erhitzen bei 200° in Einschmelzröhren mit Essigsäure oder durch Kochen in offenen Gefässen in essigsaurer Lösung unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure erhalten. Ich konnte dabei die schon von Claisen an dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit β -Naphthol gemachte Beobachtung bestätigen, dass die nach der zweiten Methode erhaltenen Körper schwieriger zu reinigen sind, als die nach der ersten Methode dargestellten. Auch ist noch zu bemerken, dass man beim Arbeiten nach der zweiten Methode leicht in Irrthümer verfallen kann, da die anscheinend schon reinen Körper, obwohl sie den richtigen Schmelzpunkt zeigen, bei der Analyse ganz falsche Zahlen liefern, die für diese Condensationen auch andere Verhältnisse,

¹⁾ Ann. d. Chem. 237, 261.

²⁾ Diese Berichte 7, 1197.

³⁾ Diese Berichte 7, 1200.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 283.

⁵⁾ Diese Berichte 11, 287.

⁶⁾ Vergl. auch Etti, diese Berichte 15, 2623.

⁷⁾ Vergl. Baeyer, diese Berichte 5, 25, 280 und 1094; Liebermann und Schwarzer, diese Berichte 9, 800; Liebermann, diese Berichte 11, 1434; Trzeiński, diese Berichte 16, 2835 und 17, 499; Michael und Ryder, diese Berichte 19, 1388.

als das richtige 1:2 rechtfertigen. Nur durch vielfaches Umkrystallisiren können diese Körper analysenrein erhalten werden. Durch diese Thatsachen lassen sich wahrscheinlich manche falsche Daten, die bei den Condensationen von Aldehyden mit Phenolen in Gegenwart von Schwefelsäure erhalten worden sind, erklären.

Die weiter unten mitgetheilten Analysen beziehen sich auf Körper, die nur nach der ersten Methode dargestellt worden sind.

Vanillin und β -Naphtol.

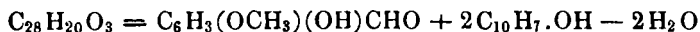
3 g Vanillin + 6 g β -Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190–200° erhitzt, das Reactionproduct mit Spirit aus dem Rohr ausgespült, viermal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der so erhaltene Körper schmolz bei 211°.

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83.17, H 4.95.

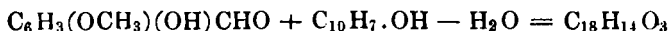
Gef. » 83.23, » 5.05.

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. » 77.70, » 5.03.

β -Naphtol wirkt folglich auf Vanillin so ein, dass sich ein Körper von der Zusammensetzung



bildet und nicht etwa ein Körper $C_{18}H_{14}O_3$, der nach der Gleichung



entstehen würde. Nach demselben Schema, wie mit Vanillin, condensirt sich β -Naphtol auch mit Piperonal, Cuminol, Anisaldehyd und Salicylaldehyd.

Der Körper $C_{28}H_{20}O_3$ ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, nicht schwer löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin und Aether, aus heissem Eisessig und heissem Alkohol kann er umkrystallisirt werden; er ist unlöslich in Natronlauge, nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an und krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Prismen.

Piperonal und β -Naphtol.

6 g Piperonal + 12.2 g β -Naphtol + 12 ccm Eisessig wurden in 2 Einschmelzröhren 10 Stunden auf 190–200° erhitzt, das erhaltene Product zweimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. So dargestellt, schmolz es bei 237°.

$C_{28}H_{18}O_3$. Ber. C 83.58, H 4.48.

Gef. » 83.36, » 4.54.

$C_{18}H_{12}O_3$. Ber. » 78.26, » 4.35.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, unlöslich in Natronlauge; beim Erwärmen mit Schwefelsäure nimmt er eine dunkelrothe Färbung mit grüner Fluorescenz an. Aus Eisessig krystallisirt, stellt er unter dem Mikroskop sechskantige Täfelchen dar.

Cuminol und β -Naphтол.

3 g Cuminol + 6 g β -Naphтол + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das Reactionsproduct mit Wasser aus dem Rohr herausgewaschen, abgesaugt, mit 30 ccm heissen Sprites ausgekocht, der Rückstand auf einem Thonteller getrocknet, einige Mal aus heissem Ligroin umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 238°.

$C_{30}H_{24}O$.	Ber. C 90.00,	H 6.00.
	Gef. » 90.09, 89.74,	» 6.45, 6.21.
$C_{20}H_{18}O$.	Ber. » 87.59,	» 6.57.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigester, Benzol, nicht sehr schwer löslich in heissem Eisessig, aus dem er durch Erkaltenlassen krystallisirt erhalten werden kann, ebenso kann er aus heissem Alkohol und Ligroin, in denen er ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt werden. Die Substanz ist unlöslich in Natronlauge und nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an; aus Eisessig krystallisirt, bildet sie mikroskopische Täfelchen.

Anisaldehyd und β -Naphтол.

3 g Anisaldehyd + 6.6 g β -Naphтол + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser aus dem Rohr ausgespült, abgesaugt und drei- bis viermal aus viel heissem Sprit umkrystallisirt, mit Aether gewaschen, im Toluolbad und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 208°.

$C_{28}H_{20}O_2$.	Ber. C 86.60,	H 5.15.
	Gef. » 86.17, 86.09,	» 5.35, 5.23.
$C_{18}H_{14}O_2$.	Ber. » 82.44,	» 5.34.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Ligroin und heissem Aether; aus heissem Alkohol und heissem Eisessig kann er umkrystallisirt werden; er ist unlöslich in Natronlauge, nimmt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an und stellt, aus Eisessig krystallisirt, unter dem Mikroskop schön ausgebildete sechskantige Täfelchen dar.

Salicylaldehyd und β -Naphtol.

3 g Salicylaldehyd + $7\frac{1}{2}$ g β -Naphtol + 6 ccm Eisessig wurden 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 190—200° erhitzt, das entstandene Product aus dem Rohr mit Sprit ausgespült, einmal aus heissem Sprit und dreimal aus heissem Eisessig umkrystallisirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, im Toluolbad und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; es schmolz dann bei 208°.

$C_{27}H_{18}O_2$. Ber. C 86.63, H 4.81.

Gef. » 86.50, » 5.30.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. » 82.26, » 4.84.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, Essigester, Benzol, heissem Ligroin, kann aus heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich, und heissem Eisessig, in welchem er leicht löslich ist, durch Erkaltenlassen umkrystallisirt werden. Das Condensationsproduct ist unlöslich in Natronlauge; beim Erwärmen mit Schwefelsäure nimmt es eine hellrothe Färbung mit grünlicher Fluorescenz an. Aus Eisessig krystallisirt, bildet es unter dem Mikroskop langgestreckte Stäbchen. Die Darstellung dieses Körpers scheint von besonderen Bedingungen abhängig zu sein, da ich denselben auf die beschriebene Weise nicht immer erhalten konnte.

Beim Kochen von 3 g Salicylaldehyd + $7\frac{1}{2}$ g β -Naphtol + 20 ccm Eisessig + 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler während 8 Stunden findet keine Condensation statt, während bei den anderen vier Aldehyden ein $\frac{1}{2}$ -ständiges bis 2-stündiges Kochen unter denselben Bedingungen genügt, um die Condensationsproducte, zwar in schwer zu reinigendem Zustande, aber sicher zu erhalten.

591. Franz v. Hemmelmayr: Ueber das Ononin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. December.)

Seit einiger Zeit mit der eingehenderen Untersuchung dieses Glucosides beschäftigt, habe ich die Wahrnehmung gemacht, dass meine Resultate in einigen Punkten von denen Hlasiwetz¹⁾, der sich ebenfalls mit dem Studium dieses Stoffes befasste, abweichen.

Meine Versuche sind zwar in vieler Beziehung noch nicht über das Anfangsstadium hinaus, ich theile aber dennoch einiges darüber mit, um mir die ungestörte Fortsetzung derselben zu sichern, was mir schon deshalb wünschenswerth erscheinen muss, da hierzu eine grössere Menge kostbaren Materials sich als nöthig erwiesen hat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 65, 419.