

## Über farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden.

Von Carl Zulkowsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1884.)

Im Jahre 1876 haben C. Liebermann und F. Schwarzer bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol die Bildung eines Farbstoffes beobachtet, welchen sie, nach dem damaligen Stande der Kenntnisse, als Rosolsäure bezeichneten.<sup>1</sup> Auf Grund dieser Reaction haben diese beiden Autoren die von H. Fresenius ausgesprochene Ansicht zu der ihrigen gemacht, dass bei dem Kolbe-Schmitt'schen Corallin-Process das nascirende Kohlenoxyd Rosolsäure bilde. Baeyer<sup>2</sup>, ebenso Emil und Otto Fischer<sup>3</sup> haben dagegen die Ansicht ausgesprochen, dass es die nascirende Kohlensäure sei, welche die Bildung dieses Farbstoffes veranlasse. Dieser Ansicht habe ich mich stets zugeneigt und die Vermuthung ausgesprochen, dass der von mir entdeckte harzartige Bestandtheil des Corallins sehr wahrscheinlich der nascirenden Kohlensäure seine Entstehung verdanke.<sup>4</sup> In einer späteren Periode hat C. Liebermann den mittelst Salicylaldehyd erhaltenen Farbstoff näher untersucht und gefunden, dass dessen Zusammensetzung von der des Aurins bedeutend abweicht.<sup>5</sup>

Zu gleichen Resultaten gelangte derselbe, als er statt Salicylaldehyd Paraoxybenzaldehyd verwendete.

Der in diesem Falle erhaltene Farbstoff enthielt:

C . . . . .	73·01	—	72·60
H . . . . .	6·14	—	5·80

<sup>1</sup> Berliner Berichte 1876, S. 800.

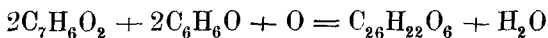
<sup>2</sup> Berliner Berichte 1871, S. 79.

<sup>3</sup> Berliner Berichte 1878, S. 201.

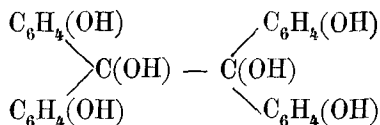
<sup>4</sup> Sitzungsberichte der kais. Akademie, LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen. Bd. 194, S. 143.

<sup>5</sup> Berliner Berichte 1878, S. 1436.

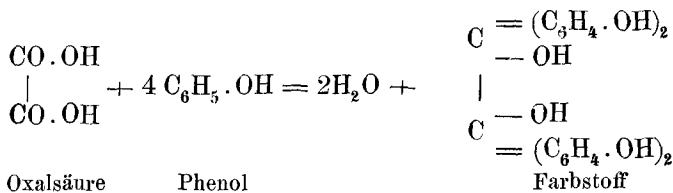
Liebermann ist schliesslich der Ansicht, dass die mit beiden Aldehyden erhaltenen Farbstoffe Glieder der von Baeyer entdeckten aber noch nicht ausführlicher erforschten Gruppe der Aldehydphenolcondensationen sind,<sup>1</sup> deren Entstehung aus folgender Gleichung hervorgeht:



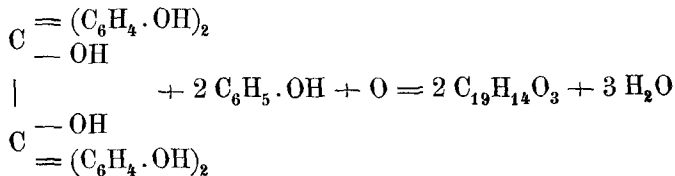
Die Constitution wäre:



Nachdem das Reactionsproduct dem Corallin äusserst ähnlich ist, so vermuthet er, dass obige Verbindung in demselben das Hauptproduct sei und aus der Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol ebenfalls hervorgehen könnte, wie dies nachfolgende Gleichung erweist:



Liebermann ist auch der Ansicht, dass diese Verbindung nur eine Vorstufe des Aurins sei und dass durch weitere Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure das Letztere nach folgender Gleichung gebildet werden dürfte:



Weitere Untersuchungen, welche die Richtigkeit dieser Theorie erproben sollten, wurden von dem Autor nicht unter-

<sup>1</sup> Berliner Berichte, 1872, S. 280.

nommen, obwohl er solche in Aussicht stellte. Ich versprach mir von denselben äusserst wichtige Aufschlüsse für den Corallin-process und die Natur einiger seiner Bestandtheile.

Wenn man Corallin in Natronlauge löst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt, so fällt ein harziger Stoff in grosser Menge aus, während Aurin und Methyaurin in Lösung gehen.

Aus der erwärmten Bisulfitlösung lassen sich die Aurine mit Salzsäure herausfällen. Wie ich gezeigt habe,<sup>1</sup> so sind dieselben in dem Niederschlage als leicht zersetzbare Sulfitte verhanden.

Wird dieser orangegelbe Niederschlag abfiltrirt, heiss gewaschen und getrocknet, so muss er längere Zeit bei 120° C. (am besten im Vacuum) erhitzt werden, damit die schweflige Säure entweiche.

Wenn man den entschwefelten Rückstand in 60-prozentigem Weingeist löst, so krystallisiren die Aurine heraus; aber die Mutterlauge enthält noch eine Menge eines amorphen Farbstoffes, welcher dem Aurin täuschend ähnlich ist. Um den Rest der Aurine völlig zu entfernen, muss man die Mutterlauge eindampfen, in absoluten Alkohol lösen und Ammoniakgas einleiten, wodurch dieselben als unlösliche Ammonverbindungen abgeschieden werden.

Wird die übrigbleibende Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt der amorphe Farbstoff zurück, dessen Natur und Entstehung bisher unbekannt blieb.

Eine Zeit glaubte ich, dass derselbe durch Oxydation des Aurins entstanden sei, nachdem ich die leichte Oxydirbarkeit alkalischer und weingeistiger Lösungen nachgewiesen.

Eine Fortsetzung der Arbeit Liebermann's hätte sehr wahrscheinlich Anhaltspunkte geliefert, was diese Substanz sei und welchem Prozesse dieselbe ihre Entstehung verdanke.

Nachdem seit der Veröffentlichung dieser Arbeit fünf Jahre verflossen, so glaubte ich endlich das Recht erlangt zu haben, mich mit deren Fortsetzung zu befassen.

---

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kais. Akademie LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen Bd. 194, S. 125.

Ich hatte die hierauf bezüglichen Versuche beinahe zum Abschluss gebracht, als ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft<sup>1</sup> zu lesen bekam, dass Herr W. Trzeinski im Laboratorium des Professors Nencki über dasselbe Thema zu arbeiten beginnt. Derselbe hat sich vorerst mit der Einwirkung der aromatischen Aldehyde auf die beiden Naphtole beschäftigt und ist soeben dahin gelangt auch das Phenol in den Kreis seiner Untersuchungen zu ziehen. Derselbe kündigt vorläufig an, dass es ihm gelang aus dem Producte der Reaction zwischen Salicylaldehyd und Phenol eine Substanz mittelst Natriumbisulfit auszuziehen, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  entspricht und welche er als Oxyaurin bezeichnet.

Ich habe mich bisher ausschliesslich mit der Liebermann-Schwarzen'schen Reaction befasst und sind die Resultate meiner Versuche im Nachfolgenden enthalten:

### Salicylaldehyd und Phenol.

Ich habe mich, gleich von Anfang, nicht an die Vorschrift Liebermann's gehalten, nach welcher 2.5 Theilen Salicylaldehyd mit 1 Theilen Phenol vermennt und mit einer Mischung von 1 Theilen Schwefelsäure und  $\frac{1}{3}$  Theilen Eisessig versetzt werden sollen. Dieselben Gewichtsverhältnisse benützte auch Trzeinski und dies dürfte auch der Grund sein, warum seine bisherigen Resultate mit den meinigen nicht übereinstimmen. Zur Bildung von Aurin oder solchen Verbindungen, welche in die Gruppe der von Baeyer entdeckten Aldehydphenolcondensationen gehören, schien mir die Menge von Salicylaldehyd viel zu gross.

Ich nahm auf 61 Grm. Salicylaldehyd ( $\frac{1}{2}$  Molekül) 49 Grm. Phenol ( $\frac{1}{2}$  Molekül) und setzte allmählig eine Mischung von 50 Grm. Schwefelsäure und 16 Grm. Eisessig unter fortwährender Kühlung hinzu. Jeder Tropfen der Säuremischung erzeugte eine tiefrothe Färbung, die Masse erhitzte sich zusehends und erstarrte schliesslich zu einem festen ziegelrothen Kuchen.

Dieses Product ist eine Mischung einer farbigen und farblosen Substanz. Löst man dasselbe in Weingeist auf und giesst die gelbe Lösung in Wasser, so entstehen weissliche Wolken eines Niederschlages; ein Beweis, dass die Hauptmenge unge-

<sup>1</sup> Jahrgang 1883. S. 2835.

färbt ist. Löst man dasselbe in Kalilauge, so bekommt man wohl eine intensiv rothviolette Flüssigkeit; aber dieselbe wird weitaus dunkler, sobald sie mit einem Körnchen Ferridecyankalium versetzt wird. Um dieses Gemenge in eine einheitliche Substanz zu überführen, habe ich dasselbe in alkalischer Lösung oxydirt wie seinerzeit den harzartigen Bestandtheil des Corallins und hierbei auch dieselben Gewichtsverhältnisse angewendet.<sup>1</sup>

Die oxydirte Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Manganoxyde abfiltrirt und der Farbstoff mit Schwefelsäure herausgefällt. Man erhält einen ziegelrothen Niederschlag von so schleimiger Beschaffenheit, dass dessen Reinigung weder durch Filtriren noch durch Dekantiren möglich ist. Dieser Niederschlag bleibt tagelang suspendirt und ich wandte zu dessen Reinigung eine eigenthümliche Methode an, die ich anderwärts zu veröffentlichen gedenke.<sup>2</sup> Der von den Salzen und überschüssiger Schwefelsäure befreite Farbstoff stellt im getrockneten Zustande ein amorphes, ziegelrothes Pulver dar, welches sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe löst und mit Ätzkalilauge eine rothviolette Lösung von ausserordentlicher Farbentiefe liefert. Kochendes Anilin verändert den Farbstoff nicht, während Aurin hiebei in einen blauen Farbstoff (Azulin) übergeführt wird.

Dieser Körper erinnert sehr an das Oxydationsproduct des harzigen Corallinbestandtheiles; nur vermisste ich den Metallglanz und die harzige Beschaffenheit seines Leukoproductes. Die Elementaranalyse ergab, das derselbe im Durchschnitt enthalte:

C . . . . .	74·5 <sub>0</sub> / <sup>0</sup>
H . . . . .	4·5
S . . . . .	1·1

Nachdem eine weingeistige Lösung dieses Körpers mit Chlorcalcium keinen Niederschlag gibt, so ist anzunehmen, dass der Schwefelgehalt nicht von anhängender Schwefelsäure her-

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kais. Akademie, LXXVII. Bd. oder Liebig's Annalen. Bd. 194, S. 141.

<sup>2</sup> In dem diesjährigen Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.

rührt, sondern als  $\text{SO}_3$  in Verbindung steht. Derselbe ist aber so klein, dass man annehmen muss, dieser Körper sei nur theilweise durch die Schwefelsäure in eine Sulfoverbindung umgewandelt worden. Eine Trennung dieses Gemenges ist in Folge der mangelnden Krystallisation nicht durchzuführen, daher die Natur und der Process seiner Bildung unaufgeklärt erscheint.

Mehrfache Tastversuche führten zu dem Ergebniss, dass ein aurinähnlicher Farbstoff nur dann gebildet werde, wenn man Phenol in grossem Überschusse anwendet; so dass auf 1 Molekül Salicylaldehyd, 4 Moleküle Phenol kommen. Die Ausbeute erhöht sich ferner wesentlich, wenn zur Beendigung der Reaction eine mehrstündige Erhitzung auf etwa  $120^\circ \text{C}$ . vorgenommen wird.

Ich erhielt die besten Resultate, indem ich 50 Grm. Salicylaldehyd mit 154 Grm. Phenol mischte und hiezu unter guter Kühlung allmählig ein Gemisch von 26 Grm. Eisessig und 82 Grm. concentrirte Schwefelsäure zusetzte. Mit jedem Tropfen des Säuregemisches bildet sich eine rothe Färbung und schliesslich wird die Masse dicklich und braungelb. Erhitzt man dieselbe ungefähr  $\frac{1}{2}$  Tag auf  $120^\circ \text{C}$ ., so nimmt sie einen grünen Metallglanz an und wird noch dickflüssiger als früher.

Behufs der Reinigung wurde die erhitzte Masse in viel heisses Wasser gegossen und damit verrührt. Nach dem Erkalten und Abgiessen der sauren, phenolhaltigen Flüssigkeit, bleibt eine metallischgrüne, harzige Masse zurück, welche noch Phenol enthält und welches durch 3—4maliges Auskochen entfernt werden muss. Dadurch wird das Product immer fester und sieht schliesslich dem Corallin vollkommen gleich.

Nach dieser Methode erhielt ich jedoch niemals Aurin oder das Oxydaurin nach Trzeinski; überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern das Rohproduct war stets ein Gemenge von mindestens zwei amorphen Körpern anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften, von welchen der eine im reinen und analysirfähigen Zustande erhalten werden konnte. Die Abscheidung desselben geschieht auf folgende Art:

Das Rohproduct wird in mässig concentrirter Natronlauge unter Erwärmung gelöst und in diese Lösung schweflige Säure im Überschuss eingeleitet. Hiebei scheidet sich eine ockergelbe Masse in ziemlicher Menge aus. Die tief goldgelb gefärbte

Bisulfidlösung, welche den zweiten Körper enthält, wird von dem Niederschlage abfiltrirt, auf ungefähr 90° C. angewärmt und mit concentrirter Salzsäure so lange versetzt, bis derselbe völlig herausgefällt erscheint.

Der prachtvoll orangegebl gefärbte und grünen Metallglanz zeigende Farbstoff besitzt die Neigung, bei höherer Temperatur harzartig zusammenzubacken. Für seine Reinigung ist diese Sinterung nachtheilig; es ist daher nothwendig, die Flüssigkeit nur so weit zu erhitzen, damit der Farbstoff vollständig abgeschieden werde.

Ist diese Fällung beendet, so lässt man das Ganze abkühlen, filtrirt den Farbstoff ab, wäscht mit kaltem oder lauem Wasser so lange bis das Filtrat keine Chlorreaction zeigt und trocknet denselben bei Zimmertemperatur. Wäre eine Sinterung eingetreten, so müsste der Farbstoff zerrieben und dann erst gewaschen werden.

Im gereinigten und getrockneten Zustande sieht der Farbstoff genau so wie das Corallin aus. Er unterscheidet sich vom Aurin in mehreren Eigenschaften, nämlich:

1. Ist die alkoholische Lösung satter gefärbt und gibt mit Ammoniak keinen Niederschlag.
2. Ist er in Eisessig sehr schwer löslich.
3. Zeigt die alkoholische Lösung ein Roth, welches einen violetteren Ton hat.
4. Ist derselbe amorph.
5. Erhält man durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis auf 180° C. kein Rosanilin oder überhaupt einen demselben ähnlichen Farbstoff.
6. Nascirender Wasserstoff entfärbt wohl eine weingeistige Lösung, aber sie liefert kein krystallisirendes Leukoproduct und ist höchst oxydabel.
7. Mit Wasser bis auf 250° C. erhitzt, bekommt man kein Dioxybenzophenon, sondern nur theerartige Producte.

Die Ausbeute an gereinigtem Farbstoff ist nahezu gleich der angewandten Menge von Salicylaldehyd. Wendet man ein Mischungsverhältniss an, in welchem die Phenolmenge kleiner ist, so bekommt man diesen Farbstoff gar nicht, oder nur in sehr kleinen Mengen. Die Elementaranalyse zweier Präparate verschiedener Abstammung ergab folgende Zusammensetzung:

	I	II
C . . . . .	72·80 — 72·79 —	71·92
H . . . . .	4·87 — 4·84 —	4·79

Der zweite Farbstoff, welcher nach der Behandlung mit schwefliger Säure als ockerfarbiger Niederschlag zurückbleibt, enthält mitunter eine kleinere Menge des ersteren beigemengt. Zu dessen Beseitigung muss die vorherige Trennungsoperation wiederholt werden. Eine weitere Reinigung versuchte ich dadurch zu erzielen, dass ich denselben in kochendem Alkohol löste und in viel Wasser goss. Man bekommt einen ockergelben Niederschlag, der sich gar nicht absetzen will. Seine Abscheidung gelingt erst dann, wenn man Salzsäure zusetzt und erwärmt. Sofort tritt eine Gerinnung ein, und es scheidet sich der Farbstoff in dunkeln, metallisch grünen Körnern ab.

Derselbe löst sich in Weingeist mit intensiv braungelber Farbe und liefert mit Alkalien eine rothviolette Flüssigkeit von ausserordentlicher Farbentiefe. Mit Anilin erhitzt, liefert er keinen blauen Farbstoff; er stimmt also in den angeführten Eigenschaften mit dem Oxydationsproducte des harzigen Corallinbestandtheils überein. Diese Bereitungsweise liefert diese Substanz, wie es scheint, nicht rein genug, denn die Elementaranalyse ergab einen kleinen Schwefelgehalt, der auch diesmal einem beigemengten Sulfoproducte angehören dürfte. Seine durchschnittliche Zusammensetzung war folgende:

C . . . . .	77·18
H . . . . .	4·97
S . . . . .	0·74

Diese Zahlen lassen keine verlässliche Deutung zu, so dass die Natur dieses zweiten Körpers und der Process seiner Bildung nicht aufgeklärt erscheint.

### Paraoxybenzaldehyd und Phenol.

Nimmt man anstatt Salicylaldehyd Paraoxybenzaldehyd, so kann man bei der Bereitung die gleichen Erscheinungen wahrnehmen. Es bilden sich bei diesem Processe Producte, welche den vorigen im Aussehen und in der Zusammensetzung so vollständig



gleichem, dass man glauben könnte nicht nur isomere, sondern identische Körper vor sich zu haben.

Ein aurinähnlicher Farbstoff wurde nach dem vorigen Recept erhalten. Als zweites Reactionsproduct trat auch ein ockergelber Farbstoff auf. Die Trennung und Reinigung beider wurde in gleicher Weise wie vorher vorgenommen. Die Elementaranalyse des Ersteren lieferte:

$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 72\cdot95 - 72\cdot95 \\ \text{H} \dots\dots\dots 4\cdot78 - 4\cdot74 \end{array}$$

Diese Zahlen stimmen mit denen für den Salicylfarbstoff gefundenen ausgezeichnet überein.

Nach der Liebermann'schen Theorie sollten diese Farbstoffe eine Zusammensetzung haben, welche der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$  entspricht, obige Zahlen führen indess zu der Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Erstere erfordert:

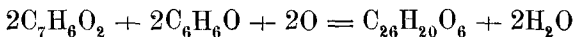
$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 72\cdot55 \\ \text{H} \dots\dots\dots 5\cdot11 \end{array}$$

Die letztere hingegen:

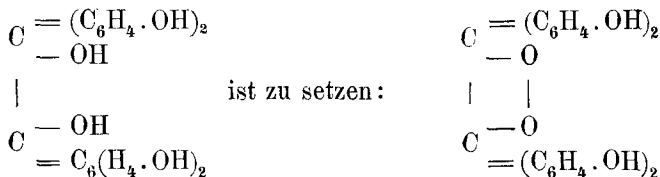
$$\begin{array}{l} \text{C} \dots\dots\dots 72\cdot89 \\ \text{H} \dots\dots\dots 4\cdot67 \end{array}$$

Die letztere Formel ist auch viel wahrscheinlicher, wenn man die Liebermann'sche Structurformel mit den Resultaten der Trzcinski'schen Arbeiten in Parallele stellt.

Auf Grund dieser Erwägungen und obiger Versuche folgt, dass dieser neue, aurinähnliche Körper nach folgender Gleichung gebildet werde:



Die Liebermann'sche Constitutionsformel müsste demgemäss verändert werden. Statt



Obige Bildungsgleichung erfordert zwei Atome Sauerstoff; woher dieser stammt, ist nicht so leicht einzusehen. Als Sauerstoffquelle nimmt Liebermann die Schwefelsäure an. Ich halte diese Annahme für unwahrscheinlich, nachdem ich keine Entwicklung von Schwefeldioxyd wahrnehmen konnte. Eher wäre ich geneigt, die Oxydation der Luft zuzuschreiben, nachdem ich die Wahrnehmung machte, dass das Hydroproduct ungemein leicht oxydirbar ist.

Nachdem dieser mit den beiden Aldehyden erzeugte Farbstoff dem Aurin so ähnlich ist, so möchte ich mir den Vorschlag erlauben, denselben als Auron zu bezeichnen.

Es entsteht nunmehr die Frage: ob diese Substanz auch im Corallin enthalten sei und ob sie nicht etwa mit dem amorphen Körper identisch ist, der zurückbleibt, wenn das Corallin von dem harzigen Bestandtheil und den Aurinen befreit wird, wie Eingangs beschrieben wurde.

In der That sind beide zum Verwecheln ähnlich. Eine genaue Feststellung ihrer Identität ist bei der mangelnden Krystallisation unsicher, oder doch sehr schwierig.

Dabei ist zu bedenken, dass das Auskrystallisiren der Aurine längere Zeit beansprucht, dass die Luft ohne Frage eine Oxydation der Mutterlauge veranlasst.

Der Sicherheit halber habe ich diesen Rückstand dadurch zu reinigen gesucht, dass ich denselben mit Natriumbisulfitlösung macerirte und das in Lösung Gegangene mit Salzsäure ausfällte. Das so gereinigte Präparat hat mit dem Auron folgende Eigenschaften gemein:

1. Das äussere Ansehen und der Mangel an Krystallisirbarkeit.
2. Gibt dasselbe durch Erhitzen mit alkoholischer Ammoniak auf 180° C. ebenfalls kein Rosanilin.
3. Liefert dasselbe mit kochendem Anilin einen blauen Farbstoff.
4. Wird dieser Körper von Natriumbisulfit gelöst.

Dagegen besitzt die alkalische Lösung ein Roth von entschieden gelberer Färbung und die Zusammensetzung ist eine etwas andere. Es wurde gefunden:

C . . . . .	69·72 — 69·92
H . . . . .	4·36 — 4·44

Diese Zahlen stimmen mit der Formel  $C_{22}H_{16}O_6$  überein, welche erfordert:

C .....	70·21
H ..	4·25

Aus diesen Untersuchungen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Corallin eine Substanz enthält, welche mit dem Auron wenn nicht identisch, so doch nahe verwandt ist. Ferner ist hiedurch die Ansicht, dass die aromatischen Aldehyde an der Aurinbildung beteiligt sind, in Frage gestellt.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, dem Herrn Karl Lepèz für seine werkbätige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank zu sagen.

---