

und zum Theil überraschende Ergebnisse erzielt. Während nämlich das Flügelrad des aus Stuttgart bezogenen Instrumentes durch Bestrahlung mittelst einer Gasflamme sich von der Rechten zur Linken bewegte, und zwar ganz so wie man bei gleicher Behandlung das Flügelrad des aus Bonn bezogenen Instrumentes sich bewegen sah, trat bei ersterem in der Richtung des Flügelrades nicht die mindeste Veränderung ein, sobald das Instrument in Wasser von 45° Cel. eingesenkt wurde, während das Flügelrad des aus Bonn bezogenen Apparates, bei ganz gleicher Behandlung, sogleich anfing, sich von der Linken zur Rechten zu bewegen. Wurden die Flügelräder beider Apparate durch schwache Beleuchtung mittelst einer Gasflamme in Bewegung gesetzt und die Instrumente dann mit Aether betröpfelt, wodurch eine ziemlich starke Temperaturerniedrigung eintritt, so sah man bei dem aus Stuttgart bezogenen Apparate keine Retardation des Flügelrades eintreten, während bei gleicher Behandlung die Bewegung des Flügelrades in dem aus Bonn bezogenen Apparate sich auffallend verlangsamt. Ob nun dieses verschiedene Verhalten zweier scheinbar ganz gleich konstruirter Instrumente einer grösseren oder geringerer innerer Luftverdünnung (was wohl das Wahrscheinlichste sein dürfte) beizumessen ist, konnte nicht ermittelt werden. — Interessant wäre es jedenfalls, mit einem Instrumente Versuche anzustellen, in welchem nicht bloss eine Seite der aus Glimmer oder Aluminium bestehenden Flügel geschwärzt, sondern beide Seiten entweder geschwärzt oder beide Seiten blank gelassen werden. Voraussichtlich dürfte das Flügelrad eines solchen Instrumentes bei Einwirkung strahlender Wärme völlig unbeweglich bleiben.

Frankfurt a. Main, am 23. Mai 1876.

216. C. Liebermann und F. Schwarzer: Zur Kenntniss der Rosolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die durch Reimer's schöne Synthese dargebotene Möglichkeit, Salicylaldehyd in grösserem Maassstabe zu gewinnen, veraulasste uns — nachdem wir uns vergewissert, dass Hr. Reimer in gleicher Richtung zu arbeiten nicht beabsichtigte — den Farbstoff näher zu untersuchen, welcher beim Zusammenbringen von Salicylaldehyd mit conc. Schwefelsäure entsteht. Die nähere Kenntniss dieser Verbindung hatte für uns noch deshalb besonderes Interesse, weil die zu Grunde liegende Farbstoffbildung bezüglich der einwirkenden Reagentien und des äusseren Verlaufs der Reaktion grosse Ähnlichkeit mit derjenigen zeigt, bei welcher einige Oxybenzoësäuren Anthrachinonderivate liefern.

Die Bildung des Farbstoffs aus Salicylaldehyd geht mit überraschender Leichtigkeit vor sich. Schon beim Uebergießen des Letzteren mit conc. Schwefelsäure tritt unter Selbsterhitzung, besser und vollständiger jedoch bei weiterem kurzen Erwärmen im Wasserbade, die Umwandlung des Aldehyds zu einer festen rothen Masse ein. Man kann selbst die Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade mit Wasser, Alkohol oder Eisessig verdünnen, ohne dass die Reaktion beeinträchtigt wird.

Die rothe Substanz ist in Alkali mit in's Violette ziehender rother Farbe löslich, Säuren fällen sie in rothen Flocken wieder aus. Sie zeigt grosse Aehnlichkeit mit Rosolsäure, unterscheidet sich jedoch andererseits auch wieder deutlich von dieser sowohl durch schwerere Löslichkeit des Magnesiumsalzes, als den Mangel an Metallglanz beim Auskochen und die rothe Farbe ihrer alkalischen Lösungen und der durch Säure gefällten Flocken gegenüber den orange gefärbten der Rosolsäure. Auf diese der Rosolsäure sehr ähnliche, obwohl nicht mit ihr identische Substanz werden wir wohl ein anderes Mal zurückkommen.

Die Bildung von Rosolsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylaldehyd würde sich nur dann nach der weiter unten gegebenen Gleichung leicht erklären lassen, wenn man annähme, dass beim Beginn der Reaktion ein Theil des Salicylaldehyds durch Kohlenoxydabspaltung Phenol liefere. Dies brachte uns auf den Gedanken, zu versuchen, ob bei Zusatz von Phenol die Reaktion sich verbessern oder verändern liesse oder etwa wirkliche Rosolsäure entstände. Der Versuch entsprach durchaus der Erwartung.

Als bestes Verhältniss für die Rosolsäurebildung erwies sich ein Gemisch aus 1 Gewth. Phenol auf $2\frac{1}{2}$ Gewth. Salicylaldehyd. Man fügt demselben 1 Theil conc. Schwefelsäure zu, welche man vorher mit einem Drittel ihres Gewichts an Eisessig verdünnt. Bei Anwendung etwas grösserer Mengen tritt sofort so heftige Wärmeentwicklung ein, dass man zu kühlen genötigt ist, wobei die Masse zu einem rothen Harz erstarrt. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit im Wasserbade, kocht dann mit viel Wasser aus und reinigt das durch Fällung der Auskochung Erhaltene sowie das rückständige Harz nach einer der bekannten Methoden.

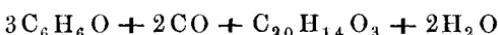
Wir haben die so in hinreichender Menge erhaltene Substanz genau mit Rosolsäure verglichen, welche wir gleichzeitig daneben nach dem Verfahren von Kolbe und Schmitt darstellten. Hierbei sowohl wie bei der Reinigung beider Substanzen nach H. Fresenius durch das Magnesiumsalz, sowie durch die von Dale und Schorlemmer nachgewiesene, in farblosen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung mit saurem schweifigsaurerem Natron, haben wir keine Verschiedenheit beider Verbindungen beobachtet.

Die Rosolsäure bildet sich hier nach der Gleichung:



welcher auch die als die günstigsten gefundenen Mischungsverhältnisse entsprechen¹⁾.

Der hier besprochene Fall der Rosolsäurebildung gewinnt dadurch an Interesse, dass er ein neues Licht auf die Bildung der Rosolsäure auch nach den Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure wirft. Nachdem man wiederholt bald der Oxalsäure bald dem einen oder andern ihrer Zersetzungprodukte durch Schwefelsäure die wirksame Rolle bei dieser Rosolsäurebildung zugeschrieben hat, scheint uns H. Fresenius²⁾ zuerst unzweideutige Thatsachen dafür beigebracht zu haben, dass sie auf das nascirende Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Folgende Gleichung drückt alsdann die Reaktion aus:



wobei für die etwaige Umwandlung in die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ eine ganz ähnliche wie die oben angedeutete Möglichkeit vorliegt.

Die von uns aufgefundene Reaktion zeigt nun, in welcher Weise das Kohlenoxyd beim Oxal-Rosolsäureprozess weiter verwendet wird. Sie entspricht in der That einer zweiten Phase des Prozesses. Offenbar bildet nämlich das nascirende Kohlenoxyd mit dem Phenol zunächst salicylige Säure, welche aber unter den Bedingungen des Versuchs nicht bestehen kann, sondern sofort weiter zu Rosolsäure umgewandelt wird.

Berlin, Org. Labor. d. Gewerbeakademie.

217. C. Böttiger: Vorläufige Mittheilungen gemischten Inhalts.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 25. Mai.)

Gewisse Gründe veranlassen mich schon jetzt der Gesellschaft die Angabe einer Reihe von Versuchen vorzulegen, deren Bearbeitung theils noch in der Ausführung begriffen, theils beendet ist.

1) Sulfoparabrombenzoësäure.

Beim Behandeln dieser Säure, resp. ihres Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid entsteht ein bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Monochlorid.

¹⁾ Es ist nicht sicher ausgemacht, ob $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ oder $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3$ die richtige Formel der Rosolsäure ist. Letztere liesse sich leicht aus Ersterer durch Wasserstoffaufnahme erklären, welche durch die schwach reducirende Wirkung des Salicylaldehyds, von dem ein Theil dabei in Salicylsäure übergehen müsste, veranlasst sein könnte.

²⁾ Journ. pr. Chem. N. F. V. 184.