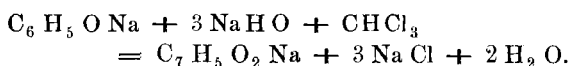


### 223. K. Reimer und Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Mai von Hrn. Tiemann.)

Vor einigen Wochen hat der eine von uns mitgetheilt, dass bei Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Phenollösung salicylige Säure entsteht und dass ein Aldehydrest in gleicher Weise auch in das Molecül anderer Phenole eingeführt werden kann.

Die Bildung des Salicylaldehyds wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Salicylige Säure ist inzwischen auf obige Weise in grösserer Menge von uns dargestellt worden.

Bei häufig wiederholten Versuchen gelang es jedoch nie, Phenol glatt in Salicylaldehyd umzuwandeln, und auch wenn man etwa unzersetztes Phenol vollauf in Rechnung brachte, blieb die Menge der gebildeten salicyligen Säure noch erheblich hinter der aus der obigen Gleichung berechneten zurück. Dieser Umstand, sowie das Auftreten eigenthümlicher Farbenerscheinungen während der Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Phenollösung liessen alsbald ersehen, dass salicylige Säure nicht die einzige Verbindung ist, welche unter den erwähnten Bedingungen gebildet wird.

Analoge Beobachtungen wurden auch bei den mit anderen Phenolen angestellten Versuchen gemacht.

Es mussten mithin neben der obigen, die Bildung von Aldehyden veranlassenden, und wie es scheint, typischen Reaction noch andere chemische Processe verlaufen. Die Kenntniss der letzteren war aber für die gedeihliche Förderung unserer Arbeit, welche eine möglichst eingehende und rasche Erforschung der aus den bekannten Phenolen darstellbaren Aldehyde anstrebt, von grösster Wichtigkeit, und da wir unter einfachen Bedingungen am ersten hoffen durften, diese Verhältnisse klar zu stellen, so haben wir das Phenol *par excellence* nach der soeben angedeuteten Richtung hin einem erneuten Studium unterworfen.

Lässt man 15 Theile Chloroform allmählich und unter fortwährendem Schütteln in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 10 Theilen Phenol und 20 Theilen Natriumhydrat in 30—35 Theilen Wasser fließen, so findet sofort Einwirkung statt. Die im Anfang schwach gelbe Flüssigkeit färbt sich vorübergehend blau- oder rothviolett, und zuletzt dauernd tiefroth. Die Temperatur steigt dabei bedeutend und es ist nothwendig, den Kolben, in welchem die Operation ausgeführt

wird, mit einem Rückflusskühler zu versehen, um ein Abdestilliren des nicht sofort zur Wirkung kommenden Chloroforms zu verhüten. Man führt die Einwirkung durch halbstündiges Kochen zu Ende, destillirt danach geringe Mengen unzersetzten Chloroforms ab und fügt schliesslich Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu, wodurch ein dickflüssiges, roth gefärbtes, deutlich nach Salicylaldehyd riechendes Oel gefällt wird. Lässt man in die von Neuem zum Sieden erhitzte Flüssigkeit Wasserdämpfe eintreten, so destilliren salicylige Säure und unzersetztes Phenol über, welche durch Auflösen in Aether und Ausschütteln mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit von einander getrennt werden können, und in dem Kolben bleibt eine schwach gelbroth gefärbte Flüssigkeit neben einem tief dunkelrothen, beim Erkalten zu einer spröden Masse erstarrenden Harze zurück. Man filtrirt noch heiss durch ein genässtes Filter und trennt so das bei höherer Temperatur weiche und öhlartige Harz von der wässerigen Lösung.

Paroxybenzaldehyd. Schüttelt man das Filtrat nach dem Erkalten mit Aether, so nimmt letzterer eine Verbindung auf, welche beim Verdunsten desselben in sternförmig gruppirten, meist gelb oder gelbroth gefärbten Nadeln zurückbleibt. Dieselben lösen sich unschwer schon in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Substanz wird einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium vollständig entzogen, ohne dass dabei eine schwerlösliche Doppelverbindung entsteht. Der Körper ist durch UmkrySTALLISIREN aus siedendem Wasser leicht in rein weissen Nadeln zu erhalten, seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Unter dem Einfluss oxydirender Agentien, am leichtesten bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat, geht die Substanz in Paroxybenzoesäure über.

Die Verbindung wird durch das im Vorstehenden beschriebene Verhalten als Paroxybenzaldehyd charakterisirt, welcher vor einigen Monaten von Hrn. Bücking<sup>1)</sup> zuerst aus Anisaldehyd dargestellt worden ist.

Die Elementaranalyse des aus Phenol gewonnenen Paroxybenzaldehyds führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C <sub>7</sub>	83	68.85	68.72
H <sub>6</sub>	6	4.92	5.17
O <sub>2</sub>	32	26.23	—
	122	100.00	

<sup>1)</sup> Bücking, diese Ber. IX, 527.

Absolut reiner Paroxybenzaldehyd schmilzt bei  $115-116^{\circ}$ , also einige Grade höher, als dies Hr. Bücking angegeben hat, und besitzt einen, wenn auch nur schwachen, so doch charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch.

In der obigen die Bildung von Salicyl- und Paroxybenzaldehyd veranlassenden Reaction erkennt man sofort ein Analogon des von Kolbe erforschten chemischen Processes, welcher die Darstellung von Salicyl- und Paroxybenzoesäure ermöglicht. Die zuletzt genannten Säuren entstehen, wenn Kohlensäure bei höherer Temperatur auf Phenolalkaliverbindungen einwirkt.

Chloroform wird durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali in Ameisensäure umgewandelt, und diese, sowie Kohlensäure kann man als verschiedene und zwar aufeinander folgende Oxydationsstufen ein und desselben Kohlenwasserstoffs, des Grubengases, auffassen. Während nun Kohlensäure die Phenolalkaliverbindungen in Salicyl- und Paroxybenzoesäure überführt, veranlasst die sauerstoffärmere Ameisensäure (d. i. also Chloroform in Gegenwart überschüssigen Alkalis wirkend) die Bildung der entsprechenden Aldehyde aus denselben.

Paroxybenzoesäure entsteht und zwar neben Salicylsäure, wenn man das Kaliumsalz des Phenols anwendet; aus dem Natriumsalz erhält man unter sonst gleichen Bedingungen ausschliesslich Salicylsäure.

Man durfte danach erwarten, dass die verschiedenen Alkalien auch auf die vorwiegende Bildung entweder von Paroxybenz- oder Salicylaldehyd von bestimmendem Einfluss seien würden. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung jedoch nicht bestätigt. Bei Anwendung sowohl von Natrium- als auch von Kaliumhydrat entsteht neben Salicylaldehyd Paroxybenzaldehyd, und die Bildung einer grösseren oder geringeren Menge der einen oder anderen Verbindung ist nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen weit mehr von bestimmten Temperatur- und Concentrationsverhältnissen als von der Natur der bei der Reaction in Anwendung kommenden Alkaliverbindung abhängig.

Was nun schliesslich das bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösung entstehende tiefrothe Harz anbetrifft, so bildet sich dasselbe in desto grösserer Menge, je concentrirter die angewandte Alkalilauge ist und je höher man die Temperatur während der Einwirkung steigert.

Nun hat Guareschi<sup>1)</sup> bereits vor einigen Jahren mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenolate Rosolsäure entsteht. Der genannte Forscher hebt hervor, dass diese

<sup>1)</sup> Guareschi, diese Ber. V, 1055.

Reaction eine sehr empfindliche sei und zweckmässig zum Nachweis minimaler Mengen von Phenol verwandt werden könne.

Wennschon die Identität der mit dem Namen Rosolsäure belegten rothen Farbstoffe, welche verschiedenen Quellen entstammen, durchaus nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen ist, so darf man doch aus den Untersuchungen von Dale und Schorlemmer<sup>1)</sup> mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, dass die nach der Methode von Kolbe und Schmitt aus reinem Phenol und Oxalsäure dargestellte Rosolsäure nach der Formel  $C_{20}H_{14}O_3$  zusammengesetzt ist.

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung kann aber unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel aus Phenol und salicyliger Säure nach der Gleichung:



entstehen.

Bei dem von uns beschriebenen Prozesse haben salicylige Säure und Phenol vollauf Gelegenheit aufeinander zu reagiren, und es braucht nicht noch besonders hervorgehoben zu werden, dass starke Alkalilauge wasserentziehend wirken kann<sup>2)</sup>.

In der That verhält sich die oben erwähnte, rothe, harzige Verbindung fast genau wie der von Dale und Schorlemmer beschriebene Farbstoff, und obgleich wir aus dem Harze bis jetzt krystallisirte Rosolsäure nicht isolirt haben, so zweifeln wir doch nicht mehr daran, dass dieselbe unter den angegebenen Bedingungen entsteht. Wir werden uns erlauben, hierüber der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.

Die von Guareschi beobachtete Bildung von Rosolsäure findet in der im Vorhergehenden erläuterten Weise ihre einfachste Deutung, und auch die Umwandlung von Phenol in Rosolsäure bei Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure beruht voraussichtlich auf derselben oben angeführten Reaction, da aus Oxalsäure bei höherer Temperatur stets Ameisensäure gebildet werden und letztere, besonders im Entstehungszustande, einen Theil des vorhandenen Phenols in salicylige Säure überführen kann, welche sich mit dem noch unzersetzten Phenol unter Wasserabspaltung zu Rosolsäure verbindet. Ein solcher Verlauf des Processes ist um so wahrscheinlicher, da, wie Fresenius<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Dale und Schorlemmer, diese Ber. IV, 574, 971. Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 279 (vornehmlich 291).

<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit mag eine im ersten Augenblick auffallende, vielleicht nicht allgemein bekannte und in letzterer Zeit im Berliner Universitäts-Laboratorium häufig beobachtete Reaction, welche ebenfalls auf der wasserentziehenden Wirkung starker Alkalilaugen beruht, einen Platz finden. Wenn man nämlich Acetylverbindungen z. B. Acetugenol, Acetvanillinsäure etc. bei Gegenwart von Alkohol durch Alkalien verseift, so tritt vorübergehend stets Essigäther auf, welcher unter dem Einflusse der Alkalilauge erst nach einiger Zeit vollständig zersetzt wird.

<sup>3)</sup> Fresenius, J. pr. Chemie, 2. Folge, V, 184.

gefunden hat, Oxalsäure sich bei dem zuletzt erwähnten Darstellungsverfahren der Rosolsäure gegen Ameisensäure vertauschen lässt, ohne dass dadurch das Resultat ein anderes wird<sup>1)</sup>.

## 224. Hugo Schiff: Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Zur Bestätigung der Erfahrungen, welche Ph. Zöller in diesen Berichten Bd. IX, S. 707 dargelegt hat, bespreche ich im Nachfolgenden einige Versuche, welche zeigen, dass Schwefelkohlenstoffdampf sogar auf längere Zeit hinaus conservirend wirkt.

Mit Berücksichtigung der Beobachtung von Cloëz (1866), dass stark schwefelkohlenstoffhaltige Luft auf kleinere Thiere nach kurzer Zeit tödtlich wirkt, hatte mein Freund Eduard Beccari, welcher inzwischen durch seine Reisen in Borneo und Neu-Guinea bekannt geworden ist, im Sommer 1868 in meinem Laboratorium Versuche angestellt, um die Seidenraupenlarven durch dieses Mittel rasch und bei mittlerer Temperatur zu tödten. Die Tödtung bei gewöhnlicher Temperatur war nämlich insofern erwünscht, als die gewöhnlich in Anwendung kommende höhere Temperatur (kochendes Wasser, Dampf oder heisse Luft) öfters das Abhaspeln der Cocons erschwert und auch wohl auf die Qualität des Produkts von Einfluss ist. In grosse, mit breiten Glasstopfen verschlossene Flaschen wurden die Cocons und zugleich, in einem mit Watte leicht verstopften Reagenzrohr, ein wenig Schwefelkohlenstoff gebracht. Bei solchen Laboratoriumsversuchen wurde der Zweck nach 1—2 Stunden erreicht. Im Verein mit G. Uzielli und mittelst eines besonders dazu construirten Apparates wurden dann Versuche in grösserem Maassstabe angestellt, bei welchen die schwefelkohlenstoffhaltige Luft mittelst einer Blasevorrichtung von unten her in grössere, mit Cocons gefüllte Blechcylinder eingeführt wurde; hierbei ergab sich, dass das Verfahren in der Technik auf mannigfache Schwierigkeiten stosse.

Von diesen Versuchen waren mehrere Flaschen mit zum grossen Theil aufgeschnittenen Cocons im Laboratorium unbeachtet stehen geblieben, und nach mehr als einem halben Jahre zeigten sich die toten Würmer vollkommen unverändert und ohne jede Spur von Zersetzung.

<sup>1)</sup> Die obige Annahme wird durch Versuche, welche Hr. Liebermann inzwischen veröffentlicht hat, ebenfalls bestätigt. Hr. Liebermann hat durch Erhitzen eines Gemisches aus Phenol und Salicylaldehyd mit Schwefelsäure krystallisirte Rosolsäure dargestellt, welche mit der aus Oxalsäure und Phenol gewonnenen allem Anschein nach identisch ist.