

367. Hans von Liebig: Condensation von Benzil und Benzoïn mit Resorcin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Wittstein'schen Laboratorium München.]  
(Eingegangen am 10. August.)

Im vorletzten Heft des »Chem. Centralblatts«<sup>1)</sup> wurde eine Arbeit von Francis R. Japp und Andrew N. Meldrum über Furfuranderivate von Benzoïn und Phenolen mitgetheilt. Unter Anderem war Benzoïn auch mit Resorcin mittels 73-prozentiger Schwefelsäure condensirt worden. Dieses Referat einerseits, der Wunsch andererseits, mit ähnlichen Arbeiten auf dem Fluorescenzgebiete nicht in Collision zu kommen, veranlassen mich, zu einer vorläufigen Mittheilung der ersten Versuchsergebnisse einer vor Kurzem begonnenen Arbeit.

25 g Benzil wurden mit 25 g Resorcin 12 Stunden lang auf ungefähr 160° im Oelbade erhitzt. Die zähe, rothbraune Schmelze wurde mit kaltem Benzol verrieben. Es hinterbleibt ein krystallinisches rothgefärbtes Pulver. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol schmilzt der Körper constant bei 168°. Er ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, heissem Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in farblosen, rhombischen, oft nadelförmig schmalen Blättchen, aus Alkohol beim Verdunsten auf dem Wasserbad in eigenthümlich angeordneten, vier- oder sechs-seitigen Krystallen, deren Ecken mit dem Mittelpunkt durch Kanten verbunden sind; die dadurch abgetheilten Dreiecke sind parallel den entsprechenden Aussenseiten gestreift. Der Körper bildet analog dem Fluorescein mit Leichtigkeit Brom- und Nitro-Derivate. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure kalt langsam mit allmählicher Gelbfärbung, heiss mit Rothfärbung ohne Fluorescenz. Alkalische Lösungen färben sich an der Luft allmählich dunkelroth ohne Fluorescenz.



Durch Erhitzen mit Chlorzink liess sich die Substanz nicht in einen fluorescirenden Körper überführen. Trocken erhitzt, verkohlt der Körper unter Entwicklung eines intensiven Triphenylmethangeruchs. Kocht man die Substanz mit Natronlauge, so fällt beim Ansäuern der erkalteten Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, der nun nicht mehr in Benzol löslich ist. Er ist in Aether und Alkohol schwerer löslich, als der bei 168° schmelzende Körper und scheidet sich aus Alkohol allmählich in schön ausgebildeten, rhomboederähnlichen Krystallen aus. Diese Rhomboeder können auch

<sup>1)</sup> 1899 Bd II, S. 250.

direct aus der Schmelze gewonnen werden, wenn man dieselbe mit Natronlauge kocht, den durch Säuren ausgefällten Niederschlag in heissem Alkohol löst und einige Stunden stehen lässt. Bei längerem Aufbewahren verwittern die Krystalle.

0.3217 g verloren bei 105° 0.0825 g Wasser.  
Ber. für  $C_{38}H_{26}O_6 + 11H_2O$  0.0821 g

Nach dem Trocknen zeigte der bräunlich gewordene Körper den Schmp. 168° und stimmte auch in den übrigen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial überein. Eine Analyse des getrockneten Körpers ergab entsprechende Werthe.

Gef. C 79.06, H 4.61.

Die rothbraune Farbe der Schmelze röhrt von einem in geringen Mengen gebildeten Farbstoff her, der sich in Alkalien mit grüner Fluorescenz löst. Dieser Farbstoff entsteht als Hauptproduct, wenn man die Schmelze in Gegenwart von Chlorzink vornimmt. Die so erhaltene, harte, schwarze Schmelze wurde pulverisiert in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Der braunflockige Niederschlag wurde mit Salzsäure gekocht, nochmals in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure in dunklen, rothen Flocken ausgefällt. Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag schmolz bei 114°. Er war leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton mit grüner Fluorescenz; in Natronlauge mit rothbrauner, in sehr verdünnter Lösung rosarother Farbe mit grüner Fluorescenz; sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Petroläther.

$C_{38}H_{26}O_6 + 11\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 75.37, H 4.79.

Gef. » 75.18, » 5.01.

Der Körper färbt die thierische Faser salmroth bis braun, sein Nitroderivat gelb bis braun, sein Bromderivat rosaroth bis roth.

Aus den sauren Filtraten scheiden sich bei längerem Stehen feine, durch den Farbstoff etwas gelb gefärbte Flocken ab, die sich unter dem Mikroskop in Nadelaggregate auflösen. Der Körper wurde ohne Umkristallisiren im Exsiccator getrocknet und analysirt.

$C_{38}H_{26}O_6 + 2H_2O$ . Ber. C 74.26, H 4.88.

Gef. » 74.09, » 4.82.

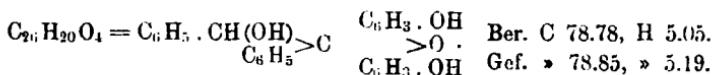
Auf dem Wasserbade erwärmt, färbt sich der Körper bräunlich und kann nun aus Benzol umkristallisiert werden. Die so erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem bei 168° schmelzenden Körper.

Bei der Behandlung der in Gegenwart von Chlorzink erhaltenen Schmelzen aus Resorcin und Ketonen bezw. Aldehyden mit Alkalien beobachtet man häufig (besonders schön z. B. bei Benzophenol) eine blaue Fluorescenz, die jedoch schnell der grünen Fluorescenz weicht. Aus der Benzilschmelze konnte ein intensiv blau fluorescirender Körper

in sehr geringen Mengen auf folgende Weise isolirt werden: Die pulverisirte Schmelze wurde mit Glycerin gekocht, die erkaltete Lösung in stark verdünnte Salzsäure gegossen, abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Hierbei scheidet sich der letzte Rest des grün fluorescirenden Körpers aus. Die abfiltrirte Glycerinlösung fluorescirt mit Alkalien versetzt blau. Durch Ansäuern, Ausäthern, Aufnehmen in wenig Ammoniak und vorsichtiges Ausfällen mit Säuren kann der gesuchte Körper in braunen Flocken erhalten werden. Seine Lösung in Natronlauge ist zuerst dunkelroth mit prachtvoll violetblauer Fluorescenz; verliert aber allmählich die Fluorescenz und nimmt eine unbestimmte, grünlich-braun-gelbe Farbe an. Im Gegensatz dazu ist die Fluorescenz der ammoniakalischen Lösung zuerst schwach, gewinnt aber bei längerem Stehen immer mehr an Intensität, die Lösung erscheint dann im auffallenden Licht stumpf dunkelblau, im durchfallenden bräunlich.

25 g Benzoïn wurden mit 25 g Resorcin 6 Stunden lang im Oelbad auf 180° erhitzt. Die honiggelbe, honigconsistente Schmelze wurde mit Natronlauge gekocht. Aus dem angesäuerten Filtrat fällt ein rother Farbstoff in Flocken aus, der sich in Bezug auf Löslichkeit und Fluorescenz genau wie der Benzilfarbstoff verhält. Die Farbe des getrockneten Niederschlags ist heller roth.

Der grösste Theil der Schmelze bleibt als bröckelige, gelblich-weiße Pulvermasse ungelöst zurück. Dieselbe lässt sich leicht aus heissem Alkohol umkristallisiren und wird daraus in schmutzig-weißen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten. Der Körper ist in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform heiss sehr leicht, in Petroläther und Wasser sehr schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit hellgrüner Farbe, die jedoch sofort in ein grünliches Braun übergeht.



Der Körper bildet mit Leichtigkeit Brom- und Nitro-Derivate. Schmelzen mit Zinkchlorid führt nicht zu fluorescirenden Körpern.

Ein zweites Mal wurde die Schmelze mit Natronlauge erwärmt und das Ganze ungefähr 3 Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Masse in heisser Natronlauge vollständig löslich geworden. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte ein Natriumsalz in prachtvoll violetblau schimmernden, nach dem Trocknen klebrigen Blättchen aus, die in heissem Aether, Alkohol und Benzol etwas löslich sind. Durch Versetzen mit Säuren erhält man die natriumfreie Verbindung als hellbraunes, allmählich erstarrendes, klebriges Harz. Dasselbe löst sich in Alkohol, Aether, Benzol mit schwachblauer Fluorescenz und liefert mit Natronlauge erhitzt wieder das violette

**Salz.** Die Analyse der hellbraunen Substanz ergab einen auffallend hohen Kohlenstoffgehalt.

Gef. C 79.74, H 4.94.

Aus Petroläther, in welchem die Substanz etwas löslich ist, scheidet sie sich in weissen, am Glase festhaftenden, moosartig verzweigten Krystallaggregaten aus, deren Anordnung oft lebhaft an die Alge *Cosmarium Botrytis* erinnert. Das Natriumsalz der krystallisierten Substanz schimmert schwach blau oder rein weiss.

Die mit Zinkchlorid versetzte Schmelze von Benzoïn und Resorcin war fast ganz in heißer Natronlauge löslich. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein Natriumsalz in prachtvoll goldgelb schimmernden Blättchen aus. Mit Ausnahme der Farbe zeigte der Körper alle unangenehmen Eigenschaften des vorher beschriebenen.

In Natronlauge gelöst blieb in vorwiegender Menge der schon oben erwähnte, grün fluorescirende Körper.

Gegen Oxydationsmittel sind die angeführten Substanzen sehr empfindlich. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Aus den farblosen Substanzen wurden durch Oxydation keine fluorescirenden Farbstoffe erhalten; die fluorescirenden Farbstoffe verlieren durch Oxydation die Fluorescenz.

Ich gedenke, durch Condensation von Resorcin mit Aldehyden und Ketonen in analoger Weise wie oben einerseits mit, andererseits ohne Chlorzink weiteres Material zu schaffen, um durch vergleichendes Studium der erhaltenen Körper eventuell Beiträge zur Beurtheilung der Beziehung zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution liefern zu können.

---

**368. J. Gadamer: Ueber die ätherischen Oele und Glucoside einiger Kressenarten.**

(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich seiner Zeit einen kurzen Bericht über die Glucoside des schwarzen und weissen Senfsamens publicirt. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde dann der Nachweis erbracht, dass das ätherische Senföl der Meerrettigwurzel (*Cochlearia Armoracia*) mit dem Allylsenföl identisch ist und seine Entstehung ebenfalls der Spaltung des Sinigrins durch Myrosin verdankt<sup>2)</sup>. Im weiteren Verfolge des gesteckten Ziels wurde das ätherische Oel von *Cochlearia officinalis* untersucht<sup>3)</sup>, auf dessen optische Aktivität

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, II, 2322 u. 2327.

<sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. 1897, 577.      <sup>3)</sup> Archiv d. Pharm. 1899, 92.