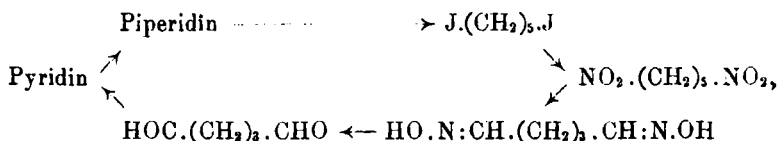


fassen läßt: wie uns Vorversuche zeigten, läßt er sich recht glatt aus dem ziemlich leicht zugänglichen Dioxim,  $\text{HO.N:CH.}(\text{CH}_2)_3\text{.CH:N.OH}^1)$ , isolieren, wenn man das Claisensche Verfahren anwendet; kocht man dagegen das Dioxim mit Mineralsäuren, so findet eine — auf den ersten Blick etwas überraschende — Umwandlung statt: die klare, saure Lösung scheidet auf Zusatz von Alkali reines Pyridin ab, das durch den Siedepunkt und das charakteristische Quecksilbersalz vom Schmp.  $177^\circ$  (ber. 60.88 % Hg, gef. 60.78 % Hg) identifiziert wurde. Seine Bildung ist natürlich durch den Knoevenagelschen Ringschluß einer 1,5-Dicarbonylverbindung mit Hydroxylamin in saurer Lösung bedingt:

$\text{CHO.}(\text{CH}_2)_3\text{.CHO} + \text{NH}_3\text{.OH, HCl} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N, HCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$   
und ist insofern interessant, als sie zum Ausgangspunkt für das Oxim zurückführt:



so daß ein lückenloser Kreisprozeß durchlaufen wird.

## 16. H. Wichelhaus:

### Zur Einwirkung der Aldehyde auf Phenole.

(Eingegangen am 2. Januar 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß die im Holze vorkommenden Farbstoffe aus Cellulose entstehen, auch nachgewiesen, daß Cellulose Phenol liefert und daß letzteres über Phenochinon in Farbstoffe überzuführen ist<sup>2)</sup>. Besondere Beziehungen zwischen der einen und der anderen Gruppe von Farbstoffen waren dabei aber nicht zu erkennen.

Nun haben Curtius und Franzen<sup>3)</sup> den Formaldehyd in der Hainbuche nachgewiesen, während Kleinstück<sup>4)</sup> denselben Aldehyd im Cambialsafte der Coniferen vermutet.

Dadurch gewinnt die Einwirkung der Aldehyde auf Phenole, neues Interesse und sind dafür neue Bedingungen zu schaffen.

<sup>1)</sup> J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 2526 [1911].

<sup>2)</sup> B. 43, 2925 [1910]. <sup>3)</sup> B. 45, 1715 [1912]. <sup>4)</sup> B. 45, 2904 [1912].

Möhlau und Koch haben schon vor Jahren<sup>1)</sup> das Methylen-diresorcin, welches aus Formaldehyd und Resorcin entsteht, benutzt, um daraus Farbstoffe zu erhalten, jedoch ohne befriedigenden Abschluß.

Ich habe daher zunächst den Aldehyd bei der Einwirkung auf Phenole durch Trithioaldehyd ersetzt. Das hat den Vorzug, daß man ziemlich hohe Temperatur anwenden und die Kondensation weit treiben kann, bevor der Aldehyd sich verflüchtigt, und daß trotzdem keine Oxydation zu befürchten ist, weil sich fortwährend Schwefelwasserstoff entwickelt.

Wenn man die Kondensation durch Chlorzink einleitet, erhält man intensiv gefärbte Schmelzen mit  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Anthrol, welches ich der Freigebigkeit der Bayerschen Farbenfabriken verdanke,  $\beta$ -Anthrol, sowie mit Resorcin (wenn man so wenig Chlorzink anwendet, daß dieses nicht von Hause aus kondensiert wird, sondern Thioaldehyd zur Wirkung kommt) und Dioxy-naphthalin.

Die Produkte, welche noch weiter untersucht werden, sind schwer zu reinigen und nicht leicht mit richtigem Ergebnis zu verbrennen, weil Kohlenstoff in dichtem Zustande abgeschieden wird. Alle bisher gemachten Analysen weisen aber darauf hin, daß der Vorgang insofern in dem Rahmen des Bekannten bleibt, als 1 Molekül  $\text{CH}_2\text{S}$  auf 2 Moleküle der Phenole einwirkt.

Anders gestaltet sich die Sache, wenn man den Aldehyd in Verbindung mit Natriumsulfit benutzt, also zuerst  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$  usw. nach D. R.-P. 87335 herstellt und dann mit Kondensationsmitteln so weiter arbeitet, daß Schwefeldioxyd entweicht. Man erhält Produkte, von denen zu erwarten ist, daß sie die Reste von 2 Aldehyden und 2 Phenolen enthalten. Sie haben kolloidale Beschaffenheit, lösen sich in Pyridin, Kresol und Anilin, oft mit auffallender Fluoreszenz-Erscheinung, und haben Färbekraft.

Schon die mit  $\beta$ -Naphthol hergestellte Verbindung, die in Lösung grünlich fluoresciert, färbt Wolle hellrosa und bildet mit Aluminium-, Mangan- und Zink-Salzen lebhaft gefärbte Lacke. Der mit Schäffers  $\beta$ -Naphthol-sulfosäure hergestellte Körper färbt Seide graurötlich.

Am besten aber verhält sich nach bisheriger Erfahrung der aus 2.7-Dioxy-naphthalin gewonnene Farbstoff. Über diesen folgen daher einige Angaben.

Man löst 50 g [2.7-Dioxy-naphthyl]-methan-sulfonsäure mit 100 g Chlorzink in 100 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und erwärmt langsam im Vakuumapparat. Das Wasser destilliert schnell

<sup>1)</sup> B. 27, 2888 [1894].

ab; es tritt schon unter 100° Kondensation unter Abspaltung von Schwefeldioxyd und Violettfärbung ein. Die erkaltete Schmelze wird durch Waschen mit Wasser und Salzsäure von Chlorzink befreit, dann in Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Das in Pyridin lösliche, blaue Produkt wird bei 110° getrocknet. Es färbt Seide schön brokatfarben und liefert Nitroderivate, welche Wolle und Seide goldgelb bis bronzeartig färben.

Bei der Analyse gaben:

0.1459 g Sbst.: 0.374 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O. — 0.1785 g Sbst.: 0.459 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O.

Daraus berechnen sich:

I.	69.91 % C	und	4.63 % H,
II.	70.13 »	»	4.26 »
<hr/>			
im Mittel	70.02 % C	und	4.45 % H.

Die Formel C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> verlangt 70.21 % C und 4.20 % H.

Die Konstitution bleibt aufzuklären.

Man sieht jedoch, daß die Reaktion der ausgesprochenen Erwartung gemäß verlaufen ist, nämlich anders, als die mit Formaldehyd allein bewirkte.

Dieser Unterschied gewinnt Bedeutung, wenn man die Darstellung von Hämatoxylin durch derartige Vorgänge ins Auge faßt. Denn es handelt sich dabei nach allen bisher angenommenen Konstitutionsformeln<sup>1)</sup> um die Einfügung von 2 verschiedenen Phenolen in ein aliphatisches Mittelstück von 4 Atomen Kohlenstoff. Dabei können Aldehyde und andere geeignete Verbindungen in der Weise mitwirken, daß zunächst je 1 Phenol gebunden wird und die weitere Vereinigung folgt.

Zu den Aldehyden ist zu bemerken, daß Curtius und Franzen<sup>2)</sup> schon vor dem Formaldehyd einen Hexylenaldehyd in den Pflanzen nachgewiesen haben. Ein Aldehyd von 6 Atomen Kohlenstoff paßt aber nicht in diesen Rahmen.

Dagegen haben frühere Versuche<sup>3)</sup> schon wahrscheinlich gemacht, daß Acetaldehyd im molekularen Verhältnis mit Phenolen zusammentritt, und verfolge ich die Sache mit geeignet erscheinenden Verbindungen weiter.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

<sup>1)</sup> Nietzki, Organische Farbstoffe, S. 318; B. 43, 2162 [1910].

<sup>2)</sup> A. 390, 89 [1912].

<sup>3)</sup> B. 27, 2891 [1894].