

Mittheilungen.

60. G. Ciamician: Ueber das Verhalten einiger Harze und Harzsäuren bei der Destillation über Zinkstaub.

(Der Kais. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 19. Juli 1877.)
(Eingegangen am 4. Januar.)

Bei Körpern von so complicirter Natur, wie es die Harze sind, kann man nur durch energisches Eingreifen Zersetzungsprodukte erhalten, welche chemisch gut charakterisirt sind. Daher kommt es auch wohl, dass man von den harzartigen Substanzen fast nur die Produkte der trockenen Destillation, die Oxydationsprodukte mit Salpetersäure und jene, die man durch Verschmelzen mit Kali erhält, beschrieben findet.

Ueber die Reductionsprodukte der Harze durch Zinkstaub aber finden sich in der Literatur keine Angaben, daher unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. L. v. Barth, das Verhalten einiger Harze bei der Reduction mit Zinkstaub zu studiren.

I. Destillation der Abietinsäure und des Colophoniums über Zinkstaub.

Ueber die Produkte der Destillation des Colophoniums für sich sowohl als mit Kalk gemischt finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Schiel¹⁾ und von Curie²⁾ über die Produkte der trockenen Destillation, ferner jene von Bruylants³⁾ über das Verhalten des Colophoniums bei der Destillation mit Aetzkalk. Bemerkenswerth ist, dass Bruylants nur Substanzen erhielt, die der Fettreihe angehören, während ich nur Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe erhalten konnte. — Die Produkte der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure wurden von J. Schreder⁴⁾ ausführlich untersucht.

Das Verfahren, welches ich bei der Destillation mit Zinkstaub einschlug, war folgendes:

Abietinsäure wurde nach Maly's⁵⁾ Vorschrift bereitet und in reichlicher Menge in vollkommen weissem, krystallinischen Zustande erhalten. Sie wurde in Portionen von je 20 Gr. mit der 10fachen Menge Zinkstaub verrieben und in einem weiten Verbrennungsrohre im Wasserstoffstrome destillirt. Zu dem Zwecke wurde das eine Ende des Rohres stumpfwinklig gebogen und mit einer tubulirten Vorlage

1) Ann. Chem. Pharm. 115, 96.

2) Jahresber. 1874.

3) Diese Berichte VIII, 1463.

4) Ann. Chem. Pharm. 172, 93.

5) Ebendas. 161, 116.

verbunden. Beim Erhitzen entweichen anfangs weisse Dämpfe und später kommen nach und nach ölige Tropfen. Uncondensirbare Produkte traten nur in höchst unbedeutenden Mengen auf, so dass ich darauf gar keine Rücksicht zu nehmen brauchte. Es wurden so an 600 Gr. Abietinsäure verarbeitet und ungefähr 250 Cc. Destillat erhalten. Dasselbe ist rothbraun gefärbt, eigenthümlich riechend und schwerer als Wasser. Zur ersten Trennung der darin enthaltenen Substanzen von einander wurde dasselbe mit Wasserdampf destillirt. Man bedient sich zu diesem Zwecke am besten eines kleinen Kessels und leitet den auf $\frac{1}{2}$ —1 Atmosphäre gespannten Dampf in eine geräumige tubulirte Retorte, aus der man die Flüssigkeit destillirt. Die Operation wurde so lange fortgesetzt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen. Man erhält so ein gelbgefärbtes Oel (A), welches leichter als Wasser ist, und zurück bleibt eine dunkelbraune, theerartige, dickflüssige Masse (B).

A. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wurden fractionirt, allein die so erhaltenen Fractionen waren alle gelb gefärbt und brenzlich riechend, daher wurden sie alle wiederum vereinigt, mit metallischem Natrium durch 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mit dem Thermometer abdestillirt. Die übergelassenen Produkte wurden in 4 Partien aufgefangen (a, b, c, d).

a) Die am niedersten siedende Fraction zeigte bei der nächsten Rectification den Siedepunkt 110 — 112° C. und wurde sogleich als Toluol erkannt. Zwei davon gemachte Analysen gaben:

	Gefunden.		Berechnet für C_7H_8 .
C	91.28	91.25	91.30
H	9.14	8.95	8.70.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und lieferte dabei Benzoësäure.

b) Die zweite Partie wurde nun öfters fractionirt, um sie vom Toluol möglichst zu trennen; zuletzt wurde ein farbloses Liquidum erhalten, welches bei 155 — 160° übergang. Bei nochmaliger Destillation war der Siedepunkt constant 158° .

Die ausgeführten Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dasselbe die Formel C_9H_{12} :

	Gefunden.			Berechnet für C_9H_{12} .
C	89.85	89.56	89.70	90.00
H	10.16	10.20	9.95	10.00
Dampfdichten:	4.23	4.29		4.15.

Eine Probe wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Nach zweitägigem Sieden war das Oel verschwunden und an seiner Stelle eine feste Substanz ausgeschieden. Dieselbe war in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem schwerlöslich und krystallisirte

beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung sogleich in feinen Nadeln heraus. In Ammoniak löste sie sich leicht und diese Lösung gab mit Chlorbarium keinen Niederschlag. Getrocknet war der Körper leicht sublimirbar und zeigte einen Schmelzpunkt, der über 300° lag. Alle diese Eigenschaften stimmen mit jenen der Isophtalsäure überein. Eine ausgeführte Analyse machte jeden Zweifel verschwinden:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_6O_4$.
C	57.60	57.83
H	4.13	3.63.

Dem im Vorstehenden beschriebenen Kohlenwasserstoff kommt demgemäss die Formel des Metaäthylmethylbenzols zu, womit auch der angeführte Siedepunkt übereinstimmt (E. Wroblevsky¹⁾ fand ihn $158-159^{\circ}$.

c) Die dritte Fraction wurde nun gleichfalls destillirt, die übergehenden Produkte aber erstarrten theilweise in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse. Das Destillat wurde filtrirt, die Krystalle zwischen Filtrirpapier gepresst und da sie leicht flüchtig waren, sublimirt. Es wurden so grosse, farblose Blätter erhalten, die einen Schmelzpunkt von 79° und alle Eigenschaften des Naphtalins zeigten.

Eine davon ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab für dieselben eine Dampfdichte von 4.444; das Naphtalin verlangt 4.427.

Das von den Krystallen abfiltrirte Oel wurde wiederholt destillirt, wobei man noch Naphtalin abscheiden konnte und endlich wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 160° siedete und sich wiederum als Metaäthylmethylbenzol erwies. Bei der Oxydation wurde daraus Isophtalsäure erhalten.

d) Da ein vorläufiger Versuch ergeben hatte, dass die Körper aus den letzten Fractionen des mit Wasserdampf übergehenden Theiles in beträchtlicherer Menge noch aus dem mit (B) bezeichneten theerartigen Rückstande gewonnen werden konnten, so wurde d) nicht für sich weiter untersucht, sondern bis zur weiteren Verarbeitung des Theers bei Seite gestellt.

B. Die Verarbeitung des mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, theerartigen Rückstandes geschah folgendermaassen. Die braune, dicke Flüssigkeit wurde in eine Porcellanschale gebracht und so lange Zinkstaub eingetragen, bis der entstehende Brei sich zu bröckeln begann, sodann noch ein Ueberschuss von Zinkstaub hinzugefügt, die Masse partienweise in eine weite Verbrennungsröhre gefüllt und von neuem der Destillation im Wasserstoffstrome unterworfen. Das übergehende Oel erstarrte bei geringer Abkühlung zu einem Krystallbrei. Zur Trennung des Oeles von dem zum grössten Theile darin gelöst enthaltenen festen Körper wurde die fractionirte Destillation angewendet. Das Gemenge wurde daher aus einer mit einem Kühler verbundenen

¹⁾ Diese Berichte VII, 1680.

Retorte destillirt, bis die übergelassenen Tropfen im Kühler fest zu werden begannen, sodann der Kühler entfernt, die Vorlage gewechselt und das weiter abdestillirende Oel in einer Schale aufgefangen, in welcher es zu einer gelben, krystallinischen Masse von *butterartiger* Consistenz erstarrte. Somit wurden aus dem theerartigen Rückstande ein gelbes Oel (e) und ein fester Körper (f) erhalten.

e) Die gelbe, ölige Flüssigkeit wurde nun mehrere Stunden mit Natrium gekocht, nachdem ich sie vergeblich durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium von den färbenden Substanzen zu befreien gesucht hatte, und dann destillirt. So wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich mit der früher erwähnten Fraction d) identisch erwies und daher mit derselben vereinigt wurde. Bei der nun folgenden Fractionirung dieser Destillate gaben die um 200—220° übergelassenen Partien immer eine Ausscheidung von Naphtalin. Nach oftmaligem Fractioniren lag der Siedepunkt der Flüssigkeit zwischen 230—232°. Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben für dieselbe die Formel $C_{11}H_{10}$.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{11}H_{10}$.
C	92.72	92.61	92.94
H	7.38	7.53	7.06
Dampfdichten:	4.92	4.97	4.91.

Eine Probe davon wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Nach längerem Kochen damit verschwindet das Oel und an dessen Stelle scheidet sich beim Erkalten ein weisses Pulver aus. — Dasselbe wurde abfiltrirt und da es sich als flüchtig erwies, sublimirt. So wurden lange, feine, farblose Nadeln erhalten, die in kaltem und in siedendem Wasser schwer, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich waren und deren Schmelzpunkt bei 182° C. lag. Alle diese Eigenschaften stimmen mit jenen der Isonaphtoensäure überein.

Eine weitere Partie der Flüssigkeit wurde in Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten schieden sich lange, feine, zu Büscheln vereinigte, orange-gelbe Nadeln aus. Dieselben unterscheiden sich von der rein gelb gefärbten und in dickeren Nadeln anschiessenden Pikrinsäureverbindung des Naphtalins schon durch ihre Farbe, und durch ihre haarfeinen, verfilzten Formen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt derselben constant zwischen 116 und 117° C., während die Pikrinsäureverbindung des Naphtalins bei 149° schmilzt. Aus der beschriebenen Verbindung setzt verdünntes Ammon beim Erhitzen den Kohlenwasserstoff in flüssiger Form wiederum in Freiheit. Eine Analyse dieser Pikrinsäureverbindung gab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{11}H_{10} + C_6H_3(NO_2)_3O$.
C	54.74	54.98
H	3.62	3.49.

Aus allen diesen Versuchen geht darnach mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, dass diesem Kohlenwasserstoff die Formel eines Methylnaphtalins zukommt. Nach dem Siedepunkt zu urtheilen, ist es wohl identisch mit dem von R. Fittig und J. Remsen ¹⁾ synthetisch dargestellten.

f) Bei Feststellung der Natur des festen Körpers wurde die erhaltene butterartige Masse durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe von dem noch daran haftenden Oele befreit, zwischen Filtrirpapier scharf gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten zunächst einen Schmelzpunkt von 120°; allein durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte er auf 190° gebracht werden. Die Blättchen, die so erhalten wurden, waren leicht sublimirbar und von lichtgelber Farbe, welche um so mehr hervortrat, je öfters dieselben umkrystallisirt wurden.

Analysen und Dampfdichtenbestimmungen, die von dieser Substanz ausgeführt wurden, ergaben für dieselbe die Formel „C₁₅ H₁₂“:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₅ H ₁₂
C	93.58	93.00	93.75
H	6.53	6.61	6.25
Dampfdichten	6.55	6.63	6.64.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich dieser Kohlenwasserstoff zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung. Er löst sich in Essigsäure und giebt dann in dieser Lösung mit Chromsäure gekocht, auf Zusatz von Wasser einen flockigen Niederschlag von gelber Farbe, welcher filtrirt, getrocknet und sublimirt lange, lichtgelbe Nadeln darstellt, deren Schmelzpunkt bei 278—280° liegt.

Zwei von diesem Körper ausgeführte Dampfdichtebestimmungen ergaben: 8.41 und 8.50; die Anthrachinoncarbonsäure (C₁₅ H₈ O₄) verlangt 8.71 (während die Dampfdichte des Anthrachinons 7.4 ist). Darnach wären diese Krystalle eine Anthrachinonmonocarbonsäure und der Kohlenwasserstoff ein Methylanthracen.

Es ist ferner wahrscheinlich, dass das von mir erhaltene Methylanthracen, trotz der etwas niedrigeren Schmelzpunkte des Kohlenwasserstoffes und der Chinonsäure, mit jenen von Weiler und Fischer dargestellten identisch.

Die Produkte, die ich durch Destillation der Abietinsäure mit Zinkstaub erhalten habe, sind darnach:

- Toluol (C₇ H₈)
- Metaäthylmethylbenzol (C₉ H₁₂)
- Naphtalin (C₁₀ H₈)
- Methylnaphtalin (C₁₁ H₁₀) und
- Methylanthracen (C₁₅ H₁₂).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 112.

Dabei ist aber zu bemerken, dass das Methylantracen nur in sehr geringer Menge im Destillate enthalten war, und gewiss als ein secundäres Produkt anzusehen ist.

Aus dem Colophonium habe ich bei der Destillation mit Zinkstaub die nämlichen Produkte und in den gleichen Verhältnissen erhalten wie aus der Abietinsäure, mit Ausnahme des Toluols, das aus dem Colophonium in viel geringerer Menge entsteht.

Von Interesse ist es, dass J. Schreder ¹⁾ bei der Oxydation des Colophoniums mit Salpetersäure ebenfalls Isophtalsäure erhielt, die ich durch Oxydation des Aethylmethylbenzols gewann; ferner, dass Schiel ²⁾ in der „Harzessenz“ einen Körper fand, den er Colophonon nannte, mit der Formel $C_{11}H_{18}O_2$, und dass Curie ³⁾ durch trockene Destillation des Colophoniums eine Substanz der Formel $C_{11}H_{10}$ erhielt.

Vor Kurzem hat G. Schultz eine Untersuchung über die Zersetzungsprodukte des Terpentins durch starke Hitze veröffentlicht. Es ist bemerkenswerth, dass unter den von ihm dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen und Methylantracen, einige, nämlich das Toluol, das Naphtalin und das Methylantracen, auch bei der Reduction der Abietinsäure und des Colophoniums auftreten.

II., Destillation des Benzoëharzes über Zinkstaub.

In der Meinung, dass der Gegensatz zwischen Terpenharzen und den Harzen im engeren Sinne, der sich beim Verschmelzen mit Aetzkali kund giebt, auch in den mittelst Zinkstaub erhaltenen Reductionsprodukten hervortreten würde, uuterwarf ich das Benzoëharz der oben beschriebenen Reaction.

Käufliches Benzoëharz wurde durch Auflösen in Alkohol von fremden Bestandtheilen befreit, sodann zur Beseitigung der darin enthaltenen Benzoësäure mit Sodalösung wiederholt ausgekocht; das so erhaltene Harz mit Wasser gut ausgewaschen, sodann in Alkohol aufgelöst, die Lösung bis zur Syrupdicke abdestillirt und die dicke Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. So erhält man eine schöne, glänzende, hellgelblich gefärbte Masse, die getrocknet, zur weiteren Verarbeitung kam.

Die Destillation wurde ebenso wie bei der Abietinsäure ausgeführt, indem das Harz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt und die erhaltene Flüssigkeit durch Destillation mit Wasserdampf in ein flüchtiges Oel (A), die Hauptmasse des Ganzen, und in einen zurückbleibenden Theer (B) gesondert wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 93.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 96.

³⁾ Jahresber. 1874.

A) Die Reinigung des öligen Destillates erfolgte durch Kochen mit Natrium; bei der darauf folgenden Fractionirung ging der grösste Theil desselben unter 180° über, und wurde in zwei Partien aufgefangen; nur ein geringer Theil destillirte erst über 200° .

Die erste Fraction zeigte bei abermaliger Rectification einen Siedepunkt von $110 - 112^{\circ}$ und erwies sich als Toluol.

Eine Analyse und Dampfdichtebestimmung ergaben:

	Gefunden.	Berechnet für $C_7 H_8$.
C	91.32	91.30
H	8.81	8.70
Dampfdichte	3.25	3.17.

Eine Probe davon wurde mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und gab Benzoësäure.

Bei der zweiten Fraction lag der Siedepunkt selbst nach mehrmaliger Destillation bei 120° und darüber; Analysen und Dampfdichtebestimmungen ergaben:

	Gefunden.			Berechnet für $C_7 H_8, C_8 H_{10}$.	
C	91.09	91.00	90.91	91.3	90.56
H	8.81	8.93	9.11	8.7	9.44
Dampfdichte	3.31			3.17	3.66.

Aus diesen Zahlen geht somit hervor, dass diese Fraction grösstentheils aus Toluol bestand, welches daneben auch etwas Xylol enthielt. Eine Probe davon wurde zur weiteren Orientirung mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt und lieferte beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben einen krystallinischen Rückstand, der sich zum allergrössten Theile in Schwefelkohlenstoff löste. Die Lösung lieferte beim Abdunsten eine krystallinische Masse, die den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigte. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Rückstand war ein weisses Pulver, von dem aber wegen der geringen Menge, in welcher er erhalten wurde, nur eine Schmelzpunktbestimmung gemacht werden konnte; diese ergab denselben zu 182° ; es ist somit die zweite Säure aller Wahrscheinlichkeit nach Phtalsäure und das beigemachte Xylol, Orthoxylol.

B) Der theerartige Rückstand wurde ebenso, wie bei der Abietinsäure mit Zinkstaub gereinigt, von neuem destillirt und lieferte ein Oel, welches bei der Fractionirung, eine über 200° siedende Flüssigkeit und nur spurenweise einen festen Körper lieferte, der nicht weiter untersucht werden konnte. Die Flüssigkeit wurde mit der früheren, aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Theil des Zinkstaubdestillates, die auch über 200° siedete, vereinigt, und nach mehrfacher Rectification allen ihren Eigenschaften nach, als mit der Fraction des Abietinsäuredestillates identisch gefunden. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt und gab damit eine krystallinische Ausschei-

dung in Form langer, feiner Nadeln. Dieselben wurden nun öfters umkrystallisirt, und so in zwei Partien geschieden. Die eine war gelb gefärbt, zeigte den Schmelzpunkt 149°, und gab mit Ammoniak gekocht Naphtalin. Die zweite von orangegelber Farbe schmolz bei 117° C. und lieferte beim Kochen mit Ammon ein farbloses Oel.

Darnach war die über 200° siedende Fraction ein Gemenge aus Naphtalin und Methylnaphtalin, was auch die Analyse derselben zeigte:

	Berechnet für Naphtalin.	Gefunden.	Berechnet für Methylnaphtalin.
C	93.73	93.02	92.94
H	6.27	7.00	7.06.

Eine vollständige Trennung der beiden Substanzen gelang nicht, da ihre Quantitäten zu geringe waren.

Die Produkte, die ich somit durch Reduction des Benzoëharzes mit Zinkstaub erhielt, sind:

Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin, wobei zu bemerken ist, dass das weit überwiegende Toluol ist, während die anderen Kohlenwasserstoffe nur in sehr untergeordneten Mengen auftraten.

Ich gedenke diese Untersuchungen fortzusetzen und noch andere Harze in den Kreis derselben zu ziehen.

Wien, 14. December 1877.

Laboratorium des Prof. v. Barth.

61. C. Böttiger: Ueber eine Base $C_{19}H_{18}N_2$.

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden die ätherischen Lösungen von einem (Mol.) Gewichtstheil Benzalchlorid und von zwei (Mol.) Gewichtstheilen Anilin zusammengewogen, so scheidet sich nach einiger Zeit eine sehr kleine Menge eines weissen, krystallinischen Körpers¹⁾ ab. Die Lösung nimmt allmählig eine goldgelbe Farbe an. Wird sie nach einigen Tagen auf dem Wasserbade verdampft, so entweichen Aether und Benzalchlorid. Salzsaures Anilin und kleine Mengen des salzsauren Salzes einer neuen Base bleiben zurück.

Die Base lässt sich schnell in folgende Weise bereiten. In ein trocknes Reagenrohr bringe man 4 Gr. Benzalchlorid und 4.65 Gr. Anilin und erwärme die Mischung mit einer kleinen Flamme sehr vorsichtig so lange, bis in der Flüssigkeit dunkle Streifen auftreten, dann kühle man rasch. Alsbald erfolgt eine immer noch heftige

¹⁾ Ueber den Körper werde ich später berichten.