

**390. William A. Tilden: Harzessenz.**

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit meinen Untersuchungen über die Terpene fing ich schon vor fast zwei Jahren eine Untersuchung der Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindungen an, indessen traten infolge verschiedener Ursachen mehrmals Unterbrechungen meiner Arbeit ein und sind deshalb die erlangten Resultate noch unvollständig. Die diesbezüglichen Bemerkungen würde ich auch nicht schon jetzt veröffentlichen, hätte nicht Hr. Kelbe in einer kürzlich erschienenen Nummer dieser Berichte den Wunsch ausgesprochen, sich dasselbe Untersuchungsfeld gesichert zu wissen.

Unter Harzessenz verstehe ich die flüchtigeren Bestandtheile des rohen Harzöls, das aus Colophonium durch Destillation gewonnen wird.

12 L dieses leichten Harzöls wurden einer fraktionirten Destillation unterworfen und hierbei etwas weniger als 7 L unter 120° siedend erhalten.

## 1) Fraktionen unter 80°.

Die flüchtigsten Bestandtheile dieses Destillats hatten einen sehr beissenden, aldehydähnlichen Geruch und gaben beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silber Spiegel. Das Destillat wurde deshalb mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, das Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisirt und destillirt. Der Aldehyd für sich der fraktionirten Destillation unterworfen siedete schliesslich, nach einer Destillation über trockenem Chlorcalcium, zwischen 65—70°. Der noch etwas unreine Aldehyd bildet mit Natriumbisulfit eine krystallisirte Verbindung, oxydirt sich schnell an der Luft und giebt eine nach Buttersäure riechende Säure. Ein Theil wurde durch eine schwache Chromsäurelösung in der That zu einem Gemisch von Essig- und Buttersäure oxydirt. Die Buttersäure wurde durch eine theilweise Sättigung mit Alkali und nachherige Destillation abgeschieden. Das daraus dargestellte Calciumsalz war in heissem Wasser löslicher als in kaltem. Der in diesen leichten Harzölen enthaltene Aldehyd besteht daher hauptsächlich aus Isobutylaldehyd.

Die Flüssigkeit, welche in diesen Fraktionen den Aldehyd begleitet und sich nicht mit Natriumbisulfit verbindet, ist noch nicht völlig untersucht. Sie verbindet sich mit Brom, doch entwickelt sich bald Bromwasserstoff. Sie wird ferner durch Schwefelsäure in roh-colophonähnliche Produkte verwandelt, die durch gleiche Behandlung aus Terpentinöl gewonnen werden. Wahrscheinlich ist in ihr

zum Theil eine Flüssigkeit enthalten, die weiter unten beschrieben werden wird.

## 2) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Es ist wiederholt behauptet worden, dass Benzol und Toluol in leichtem Harzöl enthalten sind. Meine Versuche sie in den zwischen 80—110° übergehenden Fraktionen aufzufinden, haben negative Resultate gehabt. Die höheren Fraktionen, in welchen Cymol gefunden ist, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

## 3) Fraktion 103—104°.

Ungefähr drei der obigen zwölf in Arbeit genommenen Liter gingen bei circa 100° über und siedeten nach nochmaliger Destillation über Natrium mit ausserordentlicher Beständigkeit bei 103—104°. Diese Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.1781 g lieferten 0.5675 g CO<sub>2</sub> und 0.1986 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1312 g lieferten 0.4190 g CO<sub>2</sub> und 0.1485 g H<sub>2</sub>O.

	I.	II.
C	86.90 pCt.	87.09 pCt.
H	12.39 -	12.57 -

Ungeachtet der Beständigkeit ihres Siedepunktes besteht diese Flüssigkeit aus einer Mischung von Kohlenwasserstoffen.

800 ccm wurden mit 200 ccm Schwefelsäure, die vorher mit dem vierten Theil ihres Volumens Wasser vermischt waren, geschüttelt. Das Volumen der Flüssigkeit sank hierdurch auf 615 ccm. Als die Säure in Wasser gegossen wurde, schieden sich 130 ccm eines grünlichen Oels ab, von welchem bei der Destillation zwei Drittel zwischen 245—290° mit Zurücklassung einer schwarzen, klebrigen Masse übergingen. Die Flüssigkeit nochmals destillirt, ergab ein hellgelblich gefärbtes Oel, das grösstentheils zwischen 245° und 247° siedete. Es besitzt folgende sehr charakteristische Reaction. Werden einige Tropfen desselben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so lösen sie sich auf, entwickeln bei einer bestimmten Temperatur schweflige Säure und es bildet sich eine fast schwarze Flüssigkeit. Beim Eingiessen in Alkohol erhält man nunmehr eine intensiv grüne Flüssigkeit, die bald einen grünen Niederschlag absetzt, zumal nach dem Zusatz von Wasser.

Das bei 245—247° siedende Oel wurde analysirt:

0.1343 g lieferten 0.4302 CO<sub>2</sub> und 0.1462 H<sub>2</sub>O:

		Berechnet (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>
C	87.36 pCt.	88.2 pCt.
H	12.09 -	11.8 -

Es scheint daher dieselbe Zusammensetzung wie ein polymerirtes Terpen zu haben.

Die 615 ccm, welche nach der Behandlung mit Schwefelsäure übrig blieben, wurden nun mit 300 ccm starker Schwefelsäure, welche in Theilen von 50 ccm, 50 ccm, 100 ccm, 100 ccm hinzugefügt wurde, geschüttelt und zuletzt auf 100° mit einer Mischung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure erhitzt. Währenddessen entwickelte sich schweflige Säure und die Schwefelsäure nahm eine dunkelgrüne Farbe und die Consistenz eines dicken Syrups an. Der unaufgelöste Theil der Flüssigkeit betrug jetzt 230ccm. Von diesen waren 145 ccm in einem Dampfstrom flüchtig und liessen 85 ccm eines klebrigen, colophonähnlichen Oels zurück. Der mit dem Wasserdampf übergegangene Theil siedete fast ganz unter 100° und nach einer Fraktionirung über Natrium hatte der grösste Theil den Siedepunkt von 95—97°. Dem Siedepunkt und dem Geruch nach scheint diese Flüssigkeit ein Heptan zu sein, bis jetzt ist sie aber noch nicht hinlänglich untersucht. Ihr specifisches Gewicht ist 0.763 bei 15°, also höher als beim normalen Heptan. Es mag hier bemerkt werden, dass Emmerling (diese Berichte XII, 1444) Heptylen durch Destillation der Abietinsäure mit Chlorzink gewann.

Die zu den letzteren Operationen verwendete Schwefelsäure liess, sehr langsam und unter schnellem Umrühren in kaltes Wasser gegossen, einen schwarzen, dicken Niederschlag fallen, welcher auf einem Tuche gesammelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, 350 g wog. Trocken war diese Substanz dunkel olivenfarbig und in starker Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich. Zur Analyse wurde ein Theil davon in Schwefelsäure gelöst, mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Die erhaltene Fällung wurde bei 100° getrocknet.

I. Subst. 0.1596 CO<sub>2</sub> 0.4450 H<sub>2</sub>O 0.1257,

II. Subst. 0.2085 CO<sub>2</sub> 0.5786 H<sub>2</sub>O 0.1660.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>
C	76.04	75.68 pCt.	75.95	75.47 pCt.
H	8.75	8.84 -	8.86	9.43 -

Wird diese grüne Substanz mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man eine bedeutende Quantität einer sehr schön krystallisirten Säure im Gemenge mit einer anderen, die sowohl in Alkohol wie auch in Wasser leicht löslich ist. Beide sind bis jetzt noch nicht weiter untersucht worden. Derjenige Theil des leichten Harzöls, der bei 103—104° siedet, besteht aus einer Mischung eines Paraffins (Heptan) mit einem andern Kohlenwasserstoff, der die Formel (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> zu haben scheint. Dies ist jedoch noch nicht entschieden, insofern als der Siedepunkt (einige Grade über 100°) viel niedriger, als der irgend

eines bekannten Terpens und viel höher als der irgend einer bekannten Verbindung der Formel  $C_5H_8$  liegt.

#### 4) Krystallinische Verbindung.

Schon lange ist es bekannt, dass gewisse Arten von Harzöl beim Vermischen mit starker Salz- oder Schwefelsäure besondere Farben erzeugen. Diese Farben schrieb Schiel<sup>1)</sup> der Anwesenheit eines besonderen Ketons zu, dem er den Namen „Colophonon“ und die Formel  $C_{11}H_{18}O$  gab. Es ist mir nicht gelungen eine derartige Verbindung in dem von mir bearbeiteten Harzöl zu erhalten.

Tichborne<sup>2)</sup> führte diese eigenthümlichen Reaktionen vor einigen Jahren auf eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Substanz zurück, die sich oft in altem Harzöl bildet und daraus leicht durch Schütteln mit Wasser gewonnen werden kann. Bei der Analyse gaben sie ihm Zahlen, die mit der Formel  $C_{10}H_{24}O_4$  übereinstimmten. Durch wiederholte Sublimation verliert die Verbindung ein Molekül Wasser und wird zu  $C_{10}H_{22}O_3$ . Die sublimirte Substanz hat daher dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte Terpin. Ihre Eigenschaften sind jedoch ganz von denen des Terpins verschieden.

Ich habe diese krystallinische Verbindung aus der auf die oben beschriebene Weise erhaltenen und bei  $103-104^{\circ}$  siedenden Fraktion Harzöl bereitet. Ein Theil derselben wurde mit Wasser in mehrere sehr grosse Kolben gegossen, so dass man sie leicht mit Luft in Berührung bringen konnte, ohne dass sie sich schnell verflüchtigte. Nach einigen Wochen wurde der wässerige Theil von dem jetzt klebrigen Rückstand getrennt und destillirt. Im Destillat fand sich etwas Essigsäure und durch allmäliges Verdunsten der zurückbleibenden Flüssigkeit wurde ein brauner Syrup gewonnen, der sich später in einen Krystallbrei verwandelte.

#### 5) Höhere Fraktionen.

Toluol konnte in ihnen nicht gefunden werden, doch wurde eine bedeutende Menge eines optisch inaktiven Terpens<sup>3)</sup>,  $C_{10}H_{16}$ , isolirt. Dieses ergab dasselbe Dihydrochlorid, wie die Terpene aus Terpentin, Orangen und anderen Oelen. Die übrigen Bestandtheile sind noch nicht untersucht.

Bristol, Clifton Collega.

<sup>1)</sup> Ann. Chem Pharm. 115, 96.

<sup>2)</sup> Pharm. J. Trans. [3] I, 302.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1131.