

300. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber die Destillation von Colophonium im Vacuum.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die Destillationsproducte des Colophoniums sind schon wiederholt Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Obwohl viele Bestandtheile der hierbei erhaltenen Harzessenz und Harzöle in Bezug auf ihre Natur aufgeklärt wurden, war es nicht möglich, einen Rückschluss auf die eigentlichen Bestandtheile des Colophoniums zu ziehen. Es hatte dies namentlich darin seinen Grund, dass man wegen der sehr complicirten Zersetzung den Gang des Processes nicht übersehen konnte. Die hierher gehörige Literatur ist in der Inaugural-Dissertation von Morris ¹⁾ ausführlich citirt.

Es schien uns nicht aussichtslos, dass bei einer genaueren quantitativen Verfolgung der Spaltungsproducte und namentlich durch die Verminderung des Druckes bei der Destillation die Aufklärung der Natur der Bestandtheile des Colophoniums zu erreichen wäre. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche sollen nach ihrem gegenwärtigen Stande in Kürze mitgetheilt werden. Die Arbeit hat schon jetzt zu dem vorausgesehenen Resultat geführt: die früher beschriebenen Derivate sind Producte einer sehr weit gegangenen Zersetzung des Ausgangsmateriales, welches selbst aber aus einer verhältnissmässig geringen Zahl von Hauptbestandtheilen besteht:

a) einem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, der vermuthlich identisch ist mit dem von Deville und Ribau beschriebenen »Colophen«.

b) einer Säure $C_{20}H_{32}O_2$, welche isomer ist mit der sogenannten Sylvinsäure und Pimarsäure; sie soll als »Isosylvinsäure« bezeichnet werden.

Hr. J. Kornitzky hat auf unsere Veranlassung zunächst festgestellt, dass der Verlauf der Destillation an der Luft ein wesentlich anderer ist, als im Vacuum.

Im ersteren Falle gaben 60 g Colophonium:

8 g wässrig-getrübtes Destillat	108 — 200°
9.8 g dickflüssiges klares Oel	200 — 360°
16.6 g dicke Oele bis zur beginnenden Zersetzung	
19.0 g in Alkohol unlöslichen Rückstand	
6.6 g gasförmige Zersetzungsproducte	
60.0 g.	

¹⁾ Würzburg 1882.

Sowohl die »Harzessenz«, als die »Harzöle« lösen sich in bedeutender Menge in Natronlauge, aus den Lösungen fällt Salzsäure weisse Niederschläge.

Bei der Destillation im Vacuum war Anfangs ein Druck von 50 mm, der aber bald in Folge von Gasentwicklung auf 110 mm stieg. Späterhin gelang es die letztere auf ein Minimum zu beschränken.

Genommen: 24.3 g Colophonium.

Erhalten: 19.8 g Destillat

1.4 g in Alkohol unlöslicher Rückstand

3.1 g gasförmige Zersetzungsproducte.

Das Destillat war in kalter Natronlauge grösstentheils unlöslich, die Natronlösung gab mit Salzsäure nur eine Trübung. Der in Natronlauge unlösliche Rückstand war in heissem Alkohol löslich und wurde durch Wasser aus der Lösung wieder gefällt. In Aether und Benzol war er unlöslich. Er wurde zunächst getrocknet und dann an der Luft destillirt.

Dabei gingen die ersten Tropfen oberhalb 360° über, während das »Harzöl« schon bei 108° zu destilliren begann.

Es wurde nun die ganze Menge in 3 Fractionen aufgefangen. Eine bedeutende Zersetzung war nicht zu bemerken. Die Hauptfraction war die mittlere, diese wurde analysirt; sie stellte ein zähes Oel von Terpentin ähnlichem Geruch dar.

Ber. für $C_{44}H_{60}O_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	83.1	83.6	83.8 pCt.
H	9.4	9.0	9.0 »

Die Formel $C_{44}H_{60}O_3$ enthält zwei Mol. Wasser weniger als die sogenannte Abiätinsäure $C_{44}H_{64}O_5$.

Die Substanz reagirte weder mit Acetylchlorid, noch mit Kaliumbisulfat oder fuchsinschwefliger Säure, sie hat also keinen Säure-, Aldehyd-, Keton- oder Alkoholcharakter, sondern stellt ein Anhydrid dar. Bei der wiederholten Destillation im Vacuum ergab sich, dass die Substanz kein einheitlicher Körper war, sondern in mehrere Bestandtheile zerlegt werden konnte.

Wir liessen nun durch Hrn. M. Trubek die Arbeit mit einer grösseren Menge Material fortsetzen.

Zunächst wurde constatirt, dass das bei der Destillation im Vacuum auftretende Wasser im Colophonium selbst chemisch gebunden ist. Das verwendete fein gepulverte Colophonium hatte nach dreiwöchentlichem Stehen im Vacuum neben Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid absolut nicht an Gewicht abgenommen. Es wurden im Ganzen 2100 g verarbeitet und bei allen Destillationen der Druck auf 30 mm gehalten. Die Destillation selbst muss mit gewisser Vorsicht

vorgenommen werden, da leicht Verstopfungen und stürmische Zersetzungen vorkommen können. Man füllt eine schwer schmelzbare tubulirte Retorte mit möglichst kurz abgeschnittenem Halse zu Viertelfünftel mit fein gepulvertem Colophonium. Nach dem Schmelzen (69 bis 130°) nimmt letzteres Dreiviertel der Retortenhöhe ein. Durch den Tubus führt man ein Anschütz'sches Capillarrohr ein, in welchem sich das Thermometer befindet. Mit einem Brenner erhitzt man die Retorte von unten, mit einem zweiten die obere Grenze des Oeles, mit einem dritten den Hals beziehungsweise das Rohr der Vorlage, um ein gleichmässiges Abfließen der zähflüssigen Masse zu veranlassen.

Was den quantitativen Verlauf der Destillation betrifft, so mögen folgende Zahlen ein Bild geben:

Rohdestillation: Wasser 11.4 pCt.; Oel 75.2 pCt.; Rückstand 6.9 pCt. Mithin Verlust und Gase: 6.6 pCt.

Das Oel verlor bei der vollständigen Entwässerung (Erhitzen auf 150°) 1.5 pCt.

Bei Rectification gingen über:

— 200°: 5 pCt. — 300°: 13 pCt. Rückstand 5 pCt.

— 250°: 65 pCt. bis z. Zersetzung: 9 pCt. Mithin Verlust und Gas 3 pCt.

Der Hauptantheil war also zwischen 200° und 250° übergegangen und wurde nunmehr durch wiederholte Destillation in folgende Antheile zerlegt:

— 200°: 6.4 pCt. — 223°: 5.4 pCt. 248—250°: 35 pCt.

— 216°: 19.0 » — 225°: 6.3 » Verlust : 10.4 »

— 219°: 9.3 » — 248°: 8.2 »

Der Hauptantheil ging also innerhalb zweier Grade über: 248—250°. Dieser wurde im Ganzen noch zehnmal rectificirt und dann der Analyse unterworfen:

Ber. für $C_{40}H_{58}O_3$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82.0	81.6	82.0	82.2 pCt.
H	9.9	9.6	9.6	9.4 »

Diese Substanz soll als Isosylvinsäureanhydrid bezeichnet werden. Sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einem spröden farblosen mikrokrySTALLINISCHEN Körper, welcher in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Mit concentrirter Schwefelsäure treten Farbenercheinungen auf, wie sie das im Folgenden beschriebene Präparat zeigt, jedoch nicht mit derselben Prägnanz. Der Körper dreht in alkoholischer Lösung nach rechts und zwar ist $\alpha_D = +63^\circ$. (Sylvinsäure dreht links: $\alpha_D = -53^\circ$)¹⁾.

Durch Erwärmen mit Kalilauge wurde das Anhydrid fast vollständig in Lösung gebracht, die mit Aether ausgeschüttelte alkalische

¹⁾ Haller, diese Berichte XVIII, 2166.

Lösung wurde dann fractionirt, mit verdünnter Essigsäure gefällt und dadurch zuletzt ein Product erhalten, welches ziemlich glatt zwischen 60.5 und 62.5° C. schmolz, sich in verdünntem Ammoniak löste und nach wiederholtem Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure ein nahezu farbloses Pulver darstellte.

Ber. für $C_{20}H_{30}O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	79.5	78.7	78.9	78.9 pCt.
H	9.9	9.8	9.5	9.5 »

Die Säure ist darnach isomer mit der »Sylvinsäure« und soll als Isosylvinsäure bezeichnet werden. Mit der Sylvinsäure theilt sie die Eigenschaft nach dem Lösen in Essigsäureanhydrid auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine rothviolette Färbung zu geben, die auf Wasserzusatz verschwindet, indem farblose Flocken ausgeschieden werden ¹⁾.

Die relativ grössten Mengen, welche ausser dem Isosylvinsäureanhydrid erhalten worden waren, wurden zwischen 216—219° aufgefangen. Diese Fraction, sowie die unmittelbar vorher und nachher übergegangenen, bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$. Durch wiederholte Destillation konnte die Fraction soweit gereinigt werden, dass nur noch ungefähr 1 pCt. Sauerstoff bei der Analyse sich ergab.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden							
	216—219° (gereinigt)		216—219° nicht rectificirt	200—219° 216°	223° 223°	223° 225°	— pCt.	
C	88.2	87.1	87.2	85.8	84.4	85.0	85.8	86.0 pCt.
H	11.8	11.8	10.9	11.0	10.2	10.2	10.6	11.8 »
	100.0	98.9	98.1	96.8	94.6	95.2	96.4	97.8 pCt.

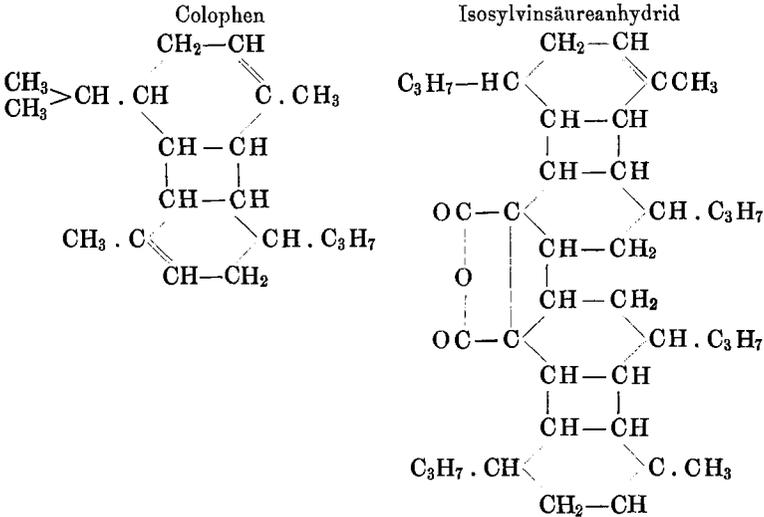
Aus den Analysen geht hervor, dass anders zusammengesetzte Körper nicht beigemischt sein können. Wir werden nun den Kohlenwasserstoff noch näher untersuchen, um die aus den bis jetzt studirten Eigenschaften wahrscheinliche Identität mit dem sogenannten »Colophen« festzustellen. Letzteres siedet bei 318—320°, würde also im Vacuum ebenfalls bei ungefähr 218—220° übergehen. Aus dem Siedepunkt ist auch mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass unserem Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung eines Diterpens $C_{20}H_{32}$ zukommt.

Die neueren Arbeiten von Wallach einerseits und die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Körper mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen andererseits lassen es nun als leicht erklärlich erscheinen, dass man in dieser Gruppe Isomeren mit so verschiedenem

¹⁾ Vergl. C. Liebermann, diese Berichte XVII, 1885.

Drehungsvermögen und Schmelzpunkten wie Pimarsäure (+ 72.5°), Schmp. 211°, Sylvinsäure (— 53°), Schmp. 129°, 145°, 162°, Isosylvinsäureanhydrid (+ 63°) (Säure: Schmp. 62°) begegnet. Besonders bemerkenswerth erscheint uns nun, dass die Hauptbestandtheile des Colophoniums: Colophen und Isosylvinsäure, welche letztere vielleicht, wie dies bei geometrisch Isomeren des öfteren beobachtet wurde, erst bei der Destillation aus der im Colophonium selbst enthaltenen Sylvinsäure entsteht, in nahen Beziehungen zu einander stehen. Dass die früher als Individuum angesehene Abiëtinsäure wahrscheinlich nichts anderes als Pimarsäure ist, hat schon Liebermann ¹⁾ mitgetheilt.

Wir werden nun versuchen, ob aus Sylvinsäure beim Destilliren Isosylvinsäure entsteht. Eine Anhydrisirung der ersteren ist unseres Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Die leichte Anhydrisirung der Isosylvinsäure kann auf ähnliche Gründe zurückgeführt werden, wie sie der Eine ²⁾ von uns kürzlich für die substituirten Bernsteinsäuren entwickelt hat. Die folgenden Formeln illustriren dies mit Zugrundelegung der Kekulé'schen Terpenformel:



Dass diese Formeln selbstverständlich nicht der einzig mögliche Ausdruck sind, bedarf unter Hinweis auf Wallach's ³⁾ Entwicklungen keiner besonderen Erwähnung.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1885.

²⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte XXIII, 620.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 49.