

Über das Pyroguajacin.

Von **Heinrich Wieser.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Wird Guajacharz der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen der Hauptmenge nach, drei verschiedene Producte, u. zw.: Guajol (Guajacen), ein flüchtiges, specifisch leichtes Öl, ferner Guajacol, den grössten Theil des Destillates bildend, und endlich das

Pyroguajacin, welches die zuletzt übergehenden Mengen des öligen Destillates, besonders nach längerem Stehen, breiig erstarren lässt.

Während Unverdorben¹ und Sobrero² nur von den beiden erstgenannten Bestandtheilen des Destillates des Guajacharzes berichten, erwähnen zuerst Pelletier und Deville³ das Auftreten eines festen, krystallisirten Körpers, welchem sie saure Eigenschaften zuschreiben.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war nun das Studium der letztgenannten Verbindung.

Eingehender haben sich bisher mit dem Pyroguajacin Ebermayer⁴ und später Hlasiwetz und Nachbaur⁵ beschäftigt.

Ersterer unterwarf zum Zwecke der Darstellung des Pyroguajacin das Harz selbst der trockenen Destillation und reinigte das erhaltene Rohproduct durch Sublimation im Mohr'schen Apparate. Die Ausbeute betrug hiebei kaum 0.2%.

¹ Pogg. Ann. 8. 104.

² Ann. Ch. Ph. 48. 19.

³ Ann. Pharm. 52. 402.

⁴ J. pr. Ch. 62. 291.

⁵ Ann. d. Pharm. 106. 339 u. 119. 266.

Hlasiwetz stellte das Pyroguajacin aus Guajacharzsäure durch langsames, vorsichtiges Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt dar, wobei dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen in Guajacol (die Hauptmenge) und Pyroguajacin zerfällt, das sich aus den letzt übergehenden Partien des Destillates krystallinisch ausscheidet.

Zur Beschaffung des Pyroguajacin habe ich mich versuchsweise beider Methoden bedient und bin schliesslich bei der erstgenannten, der Destillation des Harzes selbst, stehen geblieben, vornehmlich desswegen, weil die Ausbeute an Guajacharzsäure keine besonders befriedigende war und die Darstellung derselben überdies zeitraubend und kostspielig ist.

Das in Arbeit genommene Quantum Harz (30 Kilogramme) wurde gröblich zerstoßen, mit Bimssteinstückchen gemischt und in einer liegenden, cylinderförmigen, gusseisernen Retorte mit aufschraubbarem Deckel möglichst rasch destillirt. Der Retortenhals mündete in eine geräumige Glasvorlage, welche ihrerseits wieder mit einem Kühler und Kolben als Vorlage in Verbindung stand.

Die Retorte darf um ein Übersteigen des geschmolzenen und stark aufschäumenden Harzes zu hindern, höchstens zu Zweidrittel ihres Rauminhaltes mit der obengenannten Mischung gefüllt sein.

Die Ausbeute an Rohdestillat war 62% vom Gewichte des angewendeten Guajacharzes.

Das Destillat sondert sich alsbald in eine leichtere, gelbliche, wässerige, obenauf schwimmende Schichte, welche aber nur kleine Mengen von Brenzcatechin und Guajacol und einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Essigsäure) enthält und einen schweren, öligen, dunkelbraun gefärbten Theil, ein Gemenge der Eingangs angeführten Körper.

Nachdem der wässerige Antheil abgehoben worden war, wurde das Öl in eine nach aufwärts gerichtete, mit zwei Kühlern verbundene tubulirte Retorte gefüllt und mit gespannten Wasserdämpfen destillirt.

Wegen der Flüchtigkeit des Guajols muss die Destillation anfangs sehr vorsichtig geschehen.

Das Guajol scheidet sich in dem vorgelegten Kolben als eine hellgelbe, auf dem Wasser schwimmende Ölschichte ab. In dem Maasse als auch Guajacol überzudestilliren beginnt, wird das

Destillat specifisch schwerer, und wenn man beobachtet, dass die nachfliessenden Öltropfen im Wasser unterzusinken beginnen, ist es zweckmässig, die Vorlage zu wechseln. Die gewonnene Flüssigkeit enthält alles vorhanden gewesene Guajol, neben kleinen Mengen Guajacol.

In diesem Stadium ist es empfehlenswerth, die Flamme unter der Retorte zu vergrössern und den Dampfstrom zu verstärken. Der nun folgende Antheil des Destillates enthält die Hauptmenge des gebildeten Guajacols.

Im weiteren Verlaufe der Operation steigt der Siedepunkt des Retorteninhaltes beträchtlich und nimmt das Destillat allmählig eine dunkelbraune Farbe an, indem gleichzeitig der eigenthümliche Geruch des Guajacols verschwindet.

Sobald die übergelassene Flüssigkeit im Kühler dicklich wird und kleine, darin schwimmende Krystalle erkennen lässt, wird die Vorlage abermals gewechselt.

Die von da an gewonnenen Öle lassen beim Stehen die Abscheidung von kugelförmigen Krystallaggregaten erkennen.

Bis auf einen geringen theerigen Rückstand lässt sich so fast der ganze Retorteninhalt überziehen. Der Theer für sich im Wasserstoffstrom destillirt, gibt dann weiter noch kleine Mengen von Guajacol und Pyroguajacin. Nach Monate langer Ruhe hatte sich das Pyroguajacin als ein krystallinischer Bodensatz von dem überstehenden Öle abgesondert und konnte durch Absaugen von demselben getrennt werden. Der Rückstand am Filter wurde wiederholt scharf abgepresst. Es bleibt ein fester, röthlicher Presskuchen zurück, der in der Reibschale zerkleinert, in einem Kolben mit wenig Alkohol übergossen und damit längere Zeit geschüttelt wird. Die alkoholische Lösung ist tiefroth gefärbt und enthält noch viel Guajacol, während die grösste Menge des Pyroguajacin als ein blendend weisses Pulver zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol, worin es schwer löslich ist, wird es nach dem Erkalten der Lösung in schönen bis $\frac{3}{4}$ Ctm. grossen, weissen, rhombischen Plättchen erhalten.

Die oben erwähnte rothe, guajacolhaltige Lösung wird eingedampft und gibt ein unreineres Product.

Nach diesem Verfahren wurden aus 30 Kilogrammen Harz 102 Gramme vollkommen reines Pyroguajacin erhalten. Die durch

Absaugen getrennten Öle wurden nun im Wasserstoffstrome rectificirt und die höchst siedenden Partien des Destillates lieferten nach mehrmonatlichem Stehen noch 41 Gramme Pyroguajacin, so dass daher im Ganzen 143 Gramme oder beiläufig 0·5% gewonnen werden konnten. Sicher bildet sich dasselbe in viel grösseren Quantitäten und ist der Grund der geringen Ausbeute in seiner grossen Löslichkeit in Guajacol, sowie darin zu suchen, dass es sich bei den wiederholten Destillationen zum Theile zersetzt.

Was die Zusammensetzung des Pyroguajacin betrifft, so haben Ebermayer und Hlasiwetz bei der Analyse verschiedene Zahlen gefunden, und demgemäss auch verschiedene Formeln vorgeschlagen.

C_7H_7O (Ebermayer)	$C_{19}H_{22}O_3$ (Hlasiwetz)
C 78·50	76·51
H 6·54	7·39
O 14·95	16·10
<u>99·99</u>	<u>100·00</u>

Ich verwendete zur Analyse Pyroguajacin in sehr grossen schön ausgebildeten Krystallen; dieselben wurden, obwohl farblos, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und endlich im Trichter sublimirt.

Die Ergebnisse der Verbrennungen waren folgende:

I. 0·22875 Grm. Substanz gaben	0·1257 H_2O und	0·6392 CO_2
II. 0·20375 " " "	0·1150 " " "	0·5727 " "
III. 0·24175 " " "	0·1420 " " "	0·6780 " "
I.	II.	III.

C 76·21	76·66	76·50
H 6·11	6·27	6·52
O 17·68	17·07	16·98

Daraus lässt sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel C_6H_6O , respective eine polymere, berechnen, welche verlangt:

C 76·59
H 6·38
O 17·02.

Die Eigenschaften des Pyroguajacin anlangend, krystallisirt dasselbe in ziemlich grossen rhombischen Krystallblättchen mit

lebhaftem Glanze, schmilzt bei 180.5° C. (uncorr.), ist im kochenden Wasser nicht absolut unlöslich, in Alkohol schwer und auch in Äther nicht sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist ohne Reaction gegen Eisenchlorid. Die Angabe Nachbaur's¹ die alkoholische Lösung des Pyroguajacin gebe mit dem genannten Reagens eine grüne Färbung, dürfte aus einem geringen Guajacolgehalte seines Präparates zu erklären sein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pyroguajacin mit dunkelblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser entsteht ein dunkelblauer flockiger Niederschlag, während die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Sublimirtes Pyroguajacin erscheint meist in kleinen, verfilzten Nadeln, mitunter enthalten diese aber auch Plättchen beigemischt; bei sehr langsamem Erhitzen erhält man deutliche spiessige Krystalle. Im Wasserstoffstrome sublimirt, erscheint das Pyroguajacin in ziemlich grossen Platten.

Acetylpyroguajacin. 1.5 Grm. Pyroguajacin wurden mit einem Überschusse von Acetylchlorid im Glasrohre eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Pyroguajacin war vollkommen gelöst und beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade zur Trockene gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Acetylpyroguajacin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche anfangs zu kugelförmigen Gruppen vereint in der Flüssigkeit anschliessen.

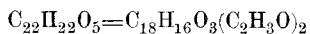
Als Schmelzpunkt wurde 122° C. (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0.21855 Grm. Substanz gaben 0.1197 Grm. H_2O und 0.5777 Grm. CO_2

II. 0.2075 Grm. Substanz gaben 0.1152 Grm. H_2O und 0.5475 Grm. CO_2 .

Daraus berechnet sich

Versuch



C 72.13

I.

II.

72.09

71.96

H 6.01

6.08

6.17

O 21.85

21.83

21.87

¹ Ann. Ch. Ph. 106. 339.

Weder mit den von den früher genannten Forschern angegebenen Formeln, noch mit einer andern polymeren von C_6H_6O ausser $C_{18}H_{18}O_3$ lassen sich die angegebenen Resultate in Einklang bringen. Die Moleculargrösse des Pyroguajacin lässt sich demgemäss durch $C_{18}H_{18}O_3$ ausdrücken und es enthält zwei durch Acetyl ersetzbare (Hydroxyl-)Wasserstoffe.

Diese Annahme wird durch einige weiter unten mitzutheilende Versuche bestätigt.

Zum Beweise, dass wirklich ein Acetylproduct vorlag, habe ich eine kleine Menge des Körpers mit Wasser und Ätzbaryt am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, eingedampft und mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt. Die Bildung von Essigäther konnte deutlich nachgewiesen werden.

Um mich zu vergewissern, dass nicht etwa noch ein drittes Acetyl eingeführt werden könne, wurden 2 Grm. Pyroguajacin mit 2 Grm. geschmolzenen Natriumacetats und circa 8—10 Grm. Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann und Hörmann, am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht. Die fast farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Der sich abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das umkrystallisirte Product war dem äusseren Anscheine nach, mit dem früher erhaltenen Körper identisch, eine Annahme, welche durch die vorgenommene Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung erhärtet wurde.

0·21225 Grm. Substanz gaben 0·1190 Grm. H_2O und 0·5595 Grm. CO_2 , somit

	Theorie
C 71·89	72·13
H 6·22	6·01.

Der Schmelzpunkt wurde bei $122^\circ C.$ (uncorr.) gefunden.

Das vorliegende Präparat war daher ohne Zweifel ebenfalls Diacetylpyroguajacin.

Dibenzoylpyroguajacin. Benzoylchlorid wirkt schon bei ganz gelindem Erhitzen am Rückflusskühler auf Pyroguajacin ein, es entweicht Salzsäure in grossen Mengen und das Pyroguajacin ist in kurzer Zeit vollkommen gelöst. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser übergossen, wiederholt mit einer Lösung von Natrium-

carbonat geschüttelt und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Das erhaltene Benzoylproduct krystallisirt schwer und nur undeutlich. Schmelzpunkt 179° C. (uncorr.).

Die Verbrennung lieferte folgende Daten: 0·1938 Grm. Substanz gaben 0·0905 Grm. H_2O und 0·5557 Grm. CO_2 .

Theorie für $C_{32}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}O_3(C_7H_5O)_2$	Versuch
C 78·37	78·19
H 5·31	5·19

Um über die Moleculargrösse des Pyroguajacin, sowie über die Anzahl der darin enthaltenen Hydroxylgruppen einen weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde die Kaliumverbindung desselben in folgender Weise dargestellt.

Beiläufig ein Gramm Pyroguajacin wurde in sorgfältig entwässertem Äther, in welchem Natrium durch 24 Stunden vollkommen blank blieb, gelöst und in die Flüssigkeit Kalium in reinen Stückchen eingetragen, hierauf im Wasserbade gelinde erwärmt.

Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich alsbald am Boden des Kolbens, sowie an der Oberfläche des Kaliums eine weisse, theils flockige, theils pulverförmige Verbindung ab. Wenn nach längerem Erwärmen die Menge derselben nicht mehr zunimmt, werden die überschüssigen Kaliumstückchen entfernt und der weisse Niederschlag filtrirt.

Die abfiltrirte Substanz wird rasch über Schwefelsäure gestellt, da sie sich sonst leicht oberflächlich roth färbt.

Die bei 100° getrocknete Verbindung wurde im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Sulfat gewogen.

0·3385 Grm. Substanz lieferten 0·1590 Grm. Kaliumsulfat, somit 21·08% Kalium. Die Formel $C_{18}H_{16}K_2O_3$ verlangt 21·83%.

Brompyroguajacin. Löst man Pyroguajacin in heissem Eisessig auf, und setzt zur Lösung Brom tropfenweise zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb erscheint, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit und richtiger Concentration derselben, das gebildete Tribromproduct in äusserst zarten, zu Kugeln vereinigten Nadeln, von meist röthlichgelber Farbe heraus. Die Verbindung schmilzt bei 172° C. (uncorr.) und ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Die Brombestimmung wurde durch Glühen mit gebranntem Kalk ausgeführt.

0·4620 Grm. Substanz gaben 0·499 Grm. Silberbromid, d. i. 0·2125 Grm. oder 46·0⁰/₁₀₀ Brom. Die Formel $C_{18}H_{15}Br_3O_3$ verlangt 46·24⁰/₁₀₀ Brom.

Während ich die vorstehend beschriebenen Versuche ausführte, habe ich mich auch vielfach bemüht, die Dampfdichte des Pyroguajacin zu bestimmen, um jeden Zweifel an der Moleculargrösse desselben auszuschliessen. Aber weder bei der Anwendung der V. Meyer'schen Methode (Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit, Erhitzung im Schwefeldampfe), noch bei Benützung des C. und V. Meyer'schen Verfahrens (Erhitzung im Bleibade in einer Stickstoffatmosphäre) konnte ein brauchbares Resultat erzielt werden, da stets Verkohlung eintrat.

Durch die besondere Freundlichkeit des Herrn Professors v. Sommaruga war ich in die angenehme Lage versetzt, eine Bestimmung nach der von ihm modificirten Dumas-Habermann'schen Methode im theilweisen Vacuum ausführen zu können. Auch hier missglückte die erste Bestimmung im Schwefeldampfe.

Inzwischen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass das Pyroguajacin bei einem Drucke von 80—90^{mm} bei 258° C. siedet. Ein Versuch, die Dampfdichtenbestimmung bei dem genannten Drucke und einer Temperatur von circa 290° vorzunehmen, hatte also vielleicht Aussicht ein besseres Resultat zu geben. Auch diesen zu machen, gestattete mir die Zuvorkommenheit des Herrn Professors v. Sommaruga, und in der That war er von Erfolg gekrönt.

Bei dieser Dichtenbestimmung waren die Ergebnisse der Beobachtung folgende:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons 16·7332.

Temperatur während der Wägung 25° C.

Barometerstand „ „ „ 750·1^{mm}

Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons 16·7155.

Temperatur während des Zuschmelzens 291° C. (Wood's Legirung.)

Capacität des Ballons 140·3 CC.

Volum des zuerst eingetretenen Quecksilbers 138·1 CC.

Volum der Luftblase 2·2 CC.

Temperatur bei dieser Bestimmung 28·5° C.

Druck auf die eingeschlossene Luftblase $93 \cdot 1^{\text{mm}}$.

Aus obigen Daten berechnet sich die Dampfdichte für das Pyroguajacin mit

$$9 \cdot 53 \quad \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3 \quad \text{erfordert} \quad 9 \cdot 76.$$

Die Substanz war nach dem Auskühlen des Ballons zwar braun gefärbt, aber wieder krystallinisch erstarrt und erwies sich, geringe Verunreinigungen ausgenommen, als Pyroguajacin.

Reduction des Pyroguajacin durch Destillation über erhitzten Zinkstaub. Je 2 Grm. wurden mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub gemischt und in einem langsamen Strom von Wasserstoff der Destillation unterworfen. Man erhielt ein krystallinisches, mit etwas Öl durchtränktes Destillat von licht bräunlichgelber Farbe. Ein mit gewogener Vorlage ausgeführter Versuch gab nahezu 67% Ausbeute an Rohdestillat. Man löst das erhaltene Product in Äther und filtrirt von etwas übergerissenem Zinkstaub. Die erhaltene Lösung ist dunkelbraun mit deutlicher grüner Fluorescenz.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelber halbfester Rückstand, welcher das Reductionsproduct neben etwas unzersetzt übergegangenem Pyroguajacin enthält. Um das letztere zu entfernen, behandelte ich das Gemisch mit verdünnter, kochender Kalilauge, welche das Pyroguajacin auflöst, während eine Einwirkung derselben auf den Kohlenwasserstoff nicht zu besorgen war.

Dieses Auskochen muss so lange fortgesetzt werden, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ganz klar bleibt; nur dann kann man die Entfernung des Pyroguajacin als durchgeführt ansehen. In den meisten Fällen musste es fünf- bis sechsmal wiederholt werden. Dabei erleidet man begreiflicher Weise immer einige Verluste, zumal die Flüssigkeiten häufig trübe durch das Filter laufen.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wird zur Entfernung der Kalilauge wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch möglichst kräftiges Pressen von dem anhängenden Öle befreit. Der rückständige feste Theil wurde im Wasserstoffstrome destillirt, abermals abgepresst, aus einer kleinen Retorte destillirt und die erhaltenen reinsten Partien des Destillates sublimirt.

Das reine Product stellt grosse, lebhaft glänzende Krystallblätter dar, welche schwach blaue Fluorescenz zeigen, besitzt einen charakteristischen, wenn auch schwachen Geruch, und ist besonders mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es löst sich mit grüner Farbe in einem Überschusse concentrirter Schwefelsäure. Der Erweichungspunkt wurde bei 97—98° C., der Schmelzpunkt aber zwischen 100—101° C. (uncorr.) mittelst eines Geissler'schen Thermometers gefunden. Der Körper gibt eine Verbindung mit Pikrinsäure, die aber nicht beim Vermischen der heissgesättigten alkoholischen Lösungen beider Substanzen, sondern erst bei weiterem Einengen der Flüssigkeit sich in braungelben prismatischen Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben ist 120° C. (uncorr.)

Wegen der grossen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes mussten die Verbrennungen in einem langen Bajonnetrohr mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0·2575 Grm. Substanz gaben 0·1770 Grm. H₂O, 0·870 Grm. CO₂

II. 0·2652 Grm. Substanz gaben 0·1878 Grm. H₂O, 0·898 Grm. CO₂.

Theorie für C ₁₂ H ₁₂	Versuch	
	I.	II.
C 92·31	92·13	92·34
H 7·69	7·64	7·86

Die Dampfdichte, ausgeführt nach der V. Meyer'schen Methode mit der Wood'schen Legirung als Sperrflüssigkeit, gab:

Theorie berechnet für C ₁₂ H ₁₂	Versuch		
	I.	II.	III.
5·40	5·44	5·10	5·47

Die Formel C₁₂H₁₂ ist die eines Äthyl- oder Dimethylnaphtalins. Von dem ersteren Körper ist er sicher verschieden. Ein Dimethylnaphtalin ist bisher nicht bekannt. Das Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffes bei der Oxydation mit Chromsäure, macht es aber nicht wahrscheinlich, dass er wirklich Dimethylnaphtalin ist.

Ich schlage dafür, um an seine Abstammung zu erinnern, den Namen Guajen vor.

Verhalten des Guajen gegen Oxydationsmittel.

Wird der Kohlenwasserstoff unter Erwärmen in der 8—10-fachen Menge Eisessig gelöst, und dann vorsichtig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig zugefügt, so findet ohne Wärmeentwicklung und ohne Bildung von Kohlensäure eine Reaction statt. Die anfangs braune Flüssigkeit scheidet später einen feinpulverigen bräunlichen Körper ab, der aber nach einiger Zeit verschwindet, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün und klar wird.

Versetzt man die Essigsäurelösung mit beiläufig dem doppelten Volumen Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblichweisser Niederschlag, der nach einiger Zeit sich zusammenballt und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. In Massen erscheint der neue Körper schön schwefelgelb. Derselbe wird abfiltrirt, wegen seiner bedeutenden Löslichkeit in Wasser nur wenig gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

Im Filtrate sind noch beträchtliche Mengen desselben gelöst. Destillirt man zwei Drittel der Flüssigkeit ab, so bleibt der grösste Theil der Essigsäure in der Retorte zurück und das neue Product geht mit den Wasserdämpfen in das Destillat über, aus welchem es dann mittelst Äther ausgezogen werden kann. Der lufttrockene Körper wurde mit Natriumcarbonat und Natriumbisulfit behandelt, aber diese Substanzen waren ohne Einwirkung darauf und da auch die Löslichkeitsverhältnisse desselben, denen des Guajen sehr nahe kommen, fehlte es an einem einfachen Mittel das gebildete Oxydationsproduct von beigemengtem Kohlenwasserstoff zu trennen. Eine vorläufige Trennung kann durch Sublimation bewerkstelligt werden, da das Guajen viel leichter und früher absblimirt, als das Oxydationsproduct. Um letzteres ganz rein zu erhalten, wurde es wiederholt mit Chromsäure behandelt bis der Schmelzpunkt constant blieb. Derselbe wurde bei 121—122° C. (uncorr.) gefunden. Die Verbindung sublimirt, wenn sie ganz rein ist, leicht und vollkommen in citronengelben, zu federartigen Gruppen vereinigten Nadeln unter Verbreitung eines ziemlich starken Geruches.

Die Elementaranalyse des sublimirten Productes ergab:

0.19725 Grm. Substanz gaben 0.095 Grm. H₂O und 0.558 Grm. CO₂.

Theorie für $C_{12}H_{10}O_3$	Versuch
C 77·42	77·15
H 5·37	5·35

Die vorliegende Verbindung kann wohl als Guajenchinon angesprochen werden, ihre Entstehung macht es sehr wahrscheinlich, dass im Guajen keine der Oxydation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Seitenketten vorhanden sind.

Bevor noch die Dampfdichte des Guajen gemacht war, konnte man die Vermuthung berechtigt finden, dieser Kohlenwasserstoff sei nichts Anderes als Reten.

Der nahe übereinstimmende Schmelzpunkt der beiden Körper sowohl, wie der ihrer Pikrinsäureverbindungen schienen darauf hinzudeuten, ebenso wie die Entstehung aus $C_{18}H_{18}O_3$. Herr Dr. A. G. Ekstrand war über Ersuchen so freundlich, eine Probe von Reten gefälligst zum Vergleiche zu überlassen, und so konnte die Verschiedenheit desselben vom Guajen, abgesehen von der Dampfdichte, vollkommen sicher festgestellt werden.

Durch die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ aus Pyroguajacin, kann es als bewiesen angesehen werden, dass man es mit einer Spaltung des Moleküls des letzteren, bei der Zinkstaubreaction zu thun habe. Nach den bisherigen Erfahrungen ist ferner anzunehmen, dass der Guajen liefernde Theil desselben mit dem C_6 enthaltenden Reste durch Sauerstoffbindung verknüpft sei. Damit stimmen auch die Versuche überein, welche nachweisen, dass in $C_{18}H_{18}O_3$ nur zwei Sauerstoffatome als Hydroxyle vorhanden sein können, während das dritte in anderer Art gebunden sein muss. Diesem Reste entstammt wohl auch das in geringer Menge auftretende ölige Product, von dem das Guajen durch Pressen etc. befreit werden musste. Leider war es in zu geringer Menge vorhanden, um gereinigt werden zu können, und obwohl ich mich bemühte, etwas davon zu sammeln, so konnte ich doch nicht einmal eine zu den bescheidensten Versuchen ausreichende Quantität davon gewinnen.

Verhalten des Pyroguajacin gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd. Kaliumhydrat wurde unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzen und in die etwas abgekühlte Masse Pyroguajacin eingeführt, indem man Sorge trug, eine möglichst rasche

Mischung zu erzielen. Das Pyroguajacin verschwindet alsbald und der Inhalt der Silberschale nimmt eine lichtgrüne Farbe an.

Die gebildete Kaliumverbindung des Pyroguajacin schwimmt auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse und erst bei höherer Temperatur beginnt sich die oxydirende Einwirkung des Kaliumhydroxydes bemerkbar zu machen. Die Farbe der Schmelze wird gelblich und gleichzeitig tritt die Entwicklung von weissen, eigenthümlich riechenden Dämpfen auf. Wird etwa 15—17 Minuten nach Eintritt der oben angegebenen Erscheinungen die Operation unterbrochen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bemerkt man die Abscheidung weissgrauer Flocken.

Diese unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Eisenreaction scharf vom Pyroguajacin. Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Äther leicht löslich. Selbst sehr verdünnte, wässrige Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid schön dunkelblau, nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag unter Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit. Anwesenheit freier Säuren verhindert die Reaction. Ist die Lösung concentrirter, so entsteht sofort ein blauer Niederschlag, die Flüssigkeit ist ebenfalls blau gefärbt und wird erst nach einiger Zeit farblos. Zur Reinigung wird die beim Ansäuern der Schmelze herausfallende Substanz in Äther aufgenommen, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibende, noch dunkel gefärbte Rückstand, wiederholt in Äther gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die nun lichtgelb gewordene Verbindung wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 202° (uncorr.).

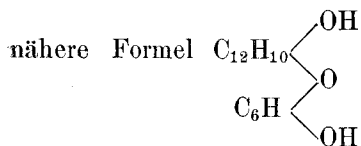
Die Analyse derselben gab Zahlen, welche am nächsten auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2$ stimmen. (C—75·1, H—6·4 gefunden im Mittel, C—75·0, H—6·8 berechnet.) Diese Formel ist aber angesichts der Bildung von Guajen so unwahrscheinlich, dass man an eine Verunreinigung, von der der Körper nicht leicht zu befreien war, denken musste. In der That dürfte wohl $C_{12}H_{12}O_2$ die richtige Formel darstellen, denn bei der Reduction mittelst Zinkstaub, erhielt man daraus ziemlich glatt Guajen, das an seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen und am Schmelzpunkte als solches erkannt wurde. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge (1·5 Grm., die ich aus 10 Grm. Pyroguajacin erhielt)

zu wenig, um weitere Reinigungsversuche, oder überhaupt andere Reactionen damit anstellen zu können. Ich war nur in der Lage zu constatiren, dass der Körper keine Säure ist, und beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein in zarten, verfilzten Nadeln krystallisirendes Acetylproduct lieferte, wesshalb die Sauerstoffe höchst wahrscheinlich als Hydroxyle darin vorhanden sind.

Lässt man die Einwirkung des schmelzenden Kalis aber länger andauern, so tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, bei dem sich die Schmelze, ohne jedwede Ausscheidung klar in verdünnter Schwefelsäure löst. Äther nimmt aus dieser Lösung eine Säure auf, die nach dem Entfärben und Umkrystallisiren, aus sehr verdünnter wässriger Lösung in farblosen Nadeln erhalten wird, während sie sich beim schnelleren Erkalten etwas concentrirterer Lösungen in Gestalt von Flocken ausscheidet, die kaum eine krystallinische Beschaffenheit erkennen lassen. Die Säure ist auch in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer löslich in kaltem. Auch in verdünnter Lösung erzeugt Eisenchlorid eine höchst intensive rothviolette Farbenreaction. Die Substanz entsteht aber in so geringer Menge (aus 30 Grm. Pyroguajacin kaum 0.2 Grm.), dass ich auf eine Analyse verzichten musste. Sie dürfte wohl eine aromatische Oxysäure sein. Die Hauptmasse des Pyroguajacin wird unter diesen Umständen vollständig zerstört.

Weitere Versuche anzustellen, fehlte es mir an Materiale. Die Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Beschaffung desselben, möge die Lücken der Arbeit entschuldigen.

Fasst man alle mitgetheilten Thatsachen zusammen, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Pyroguajacin die



aufstellen, welche allerdings weit entfernt eine Constitutionsformel zu sein, die Entstehung von Diacetyl- etc. Producten, die Bildung des Guajen und des öligen Nebenproductes, sowie des Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ erklärt. Die Structur des interessanten Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ ist allerdings noch vollkommen dunkel. Vielleicht genügen die mitgetheilten Daten ihn gelegentlich anderswo aufzufinden und zu erkennen, da eine Darstellung aus Pyroguajacin in grösseren Mengen wohl kaum durchführbar sein dürfte.

Schliesslich sei es mir gestattet, an dieser Stelle für die mir im Verlaufe der vorstehenden Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung, durch Ertheilung vieler werthvoller Rathschläge, sowohl Herrn Prof. v. Barth wie auch Herrn Dr. Weidel meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.
