

Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub.

Von **K. Bötseh.**

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

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

a) Drachenblut.

Die Resultate, welche Ciamician¹ bei seinen auf Veranlassung des Professor v. Barth ausgeführten Untersuchungen über Harze und Harzsäuren erhielt, schienen mir interessant genug, um noch das Verhalten einiger anderen Harze in dieser Richtung zu studiren.

Ich habe zunächst das bei der Kalischmelze hauptsächlich Paraoxybenzoesäure liefernde Drachenblut und das vorzugsweise Protocatechusäure gebende Guajakharz, zum Gegenstand dieser Untersuchung gewählt.

Das Drachenblut wird in zwei Formen in den Handel gebracht und zwar in stangenförmigen und derben Stücken. Ich habe beide Sorten getrennt verarbeitet, kann aber gleich vorausschicken, dass das qualitative Ergebniss der Destillation des von Pflanzengummi befreiten Harzes in beiden Fällen gleich war und der Unterschied nur in den Mengenverhältnissen der gebildeten Producte lag. Das Stangendrachenblut, weitaus reiner als die andere Sorte, wird mit grösserem Vortheil verwendet.

Man erhält aus 1500 Grm. des käuflichen Stangendrachenblutes circa 1300 Grm. gereinigtes Harz, die bei der Destillation mit Zinkstaub beiläufig 400 C.C. eines braunen, angenehm aromatisch riechenden öligen Destillates gaben.

¹ Ber. d. d. chem. Gesell. XI 269, 1344, XII 1658 Monatshefte für Chemie I. Bd., 3. Heft, S. 193, März 1880.

Die vorbereitenden Operationen sind im Wesentlichen in der von Ciamician¹ schon beschriebenen Weise ausgeführt worden.

Zur Reinigung des Rohdestillates wurde dasselbe mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, wobei eine gewisse Menge unzersetzten Harzes als brauner Theer zurückbleibt. Dieser wurde mit Zinkstaub vermennt und nochmals destillirt. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieser Operation bleibt kein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Rückstand. Das nunmehr schon viel hellere Oel wurde nun durch Fractioniren in eine zwischen 100—150° C. siedende Partie (*A*) und in eine bei 200—300° C. siedende (*B*) getheilt.

Auf erstere wirkte metallisches Natrium nur unerheblich ein. Sie wurde behufs Reinigung und Zerstörung von etwa vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen längere Zeit am Rückflusskühler mit diesem Metalle im Sieden erhalten, und zwar so lange bis ein frisch eingetragenes Stück Natrium ganz blank blieb. Beim Abdestilliren der so gereinigten Öle, blieb im Fraktionskolben ein hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes, dickes, schweres Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, unkrySTALLISIRTEN, glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe war in Alkohol, Äther etc. selbst bei längerem Kochen unlöslich. In einer Retorte erhitzt, verflüssigt sie sich erst bei 300° C. und beginnt bei sehr hoher Temperatur zu destilliren. Die Dämpfe condensiren sich zu einer farblosen, starkkriechenden Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte und einen Siedepunkt von 146° C. besitzt. Zwei Analysen, welche ich ausgeführt habe, gaben Zahlen, die mit den für Styrol berechneten übereinstimmen.

I. 0·2334 Grm. Substanz gaben 0·7900 Grm. Kohlensäure und 0·1672 Grm. Wasser.

II. 0·2053 Grm. Substanz gaben 0·6938 Grm. Kohlensäure und 0·1426 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	C_8H_8
C	92·33,	92·27	92·30
H	7·93,	7·72	7·69

Dass der in Rede stehende Kohlenwasserstoff wirklich als Styrol

¹ L. c.

und demgemäss der gesammte Rückstand in der Retorte als Metastyrol zu betrachten ist, wird auch durch einen Oxydationsversuch bestätigt, wobei reichliche Mengen von Benzoesäure entstehen.

Die von Metastyrol zuerst abdestillirten Verbindungen, konnten durch systematisch durchgeführtes, oftmaliges Fraktioniren gereinigt und in drei bei 111° C., 134—141° C. und endlich 145 bis 146° C. siedende Theile zerlegt werden.

Die Zwischen 111—112° C. siedende Partie wurde zufolge der Analyse und Dampfdichte als Toluol erkannt.

0.1846 Grm. Substanz gaben 0.6161 Grm. Kohlensäure und 0.1505 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	C_7H_8
C.....	91.00
H.....	9.09
	91.3
	8.7

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0.053 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1150 „
Ausgeflossenes „	255 „
Anfangstemperatur des Bades:	22° C.
End „ „ „	147° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	88 Mm.
Barometerstand:	745 Mm.

C_7H_8	C_7H_8
3.09	3.17

Der Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation Benzoesäure.

Die Fraktion, welche ihren Siedepunkt zwischen 134—141° C. hatte, ergab bei der Analyse;

0.2010 Grm. Substanz gaben 0.6651 Grm. Kohlensäure und 0.1706 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	C_9H_{10}
C.....	90.29
H.....	9.42
	90.56
	9.44

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0.0538 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1340 „

Ausgeflossenes Quecksilber	256 Grm.
Anfangstemperatur des Bades:	21° C.
End „ „ „	169° C.
Barometerstand:	746 Mm.

Gefunden	C_9H_{10}
3·74	3·66

Mit Chromsäure gemischt oxydirt entsteht nur Benzoesäure. Der vorliegende Kohlenwasserstoff war demnach Äthylbenzol.

Die letzte bei 145—146° C. übergehende Fraktion konnte als Styrol erkannt werden. Sie gab bei der Analyse:

0·2513 Grm. Substanz gaben 0·7282 Grm. Kohlensäure und 0·1663 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	C_3H_8
C.....	92·19
H.....	7·72
	92·30
	7·69

Der Antheil (*B*), der Menge nach beiläufig 100 Cc., war ein dunkelgelbes, brenzlich riechendes Öl, auf das Natrium ausserordentlich heftig unter Verharzung einwirkte. Es enthielt keine Verbindungen, die etwa durch Kälte zum Auskrystallisiren zu bringen sind.

Es wurde ihm zunächst durch Schütteln mit concentrirter Kalilauge eine phenolartige Verbindung entzogen. Hiebei färbt sich die Lauge dunkel, während die öligen Bestandtheile heller wurden. Diese habe ich durch Destillation im Dampfströme von der kalischen Flüssigkeit getrennt, weil eine vollständige Scheidung durch längeres Stehen nicht zu erreichen war. Die nunmehr übergehenden vom Wasser getrennten Öle (*C*) sind von hellgelber Farbe. Aus dem Retortenrückstande lässt sich durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung (*D*) abscheiden, welche zunächst noch sehr dunkel gefärbt ist. Durch wiederholtes Umdestilliren im Wasserstoffströme kann sie gereinigt werden und liefert endlich nach oftmaligem Fractioniren ein farbloses zwischen 236—240° C. constant siedendes Öl, von welchem ich, da die Menge desselben höchst unbedeutend war, kaum mehr als die empirische Formel $C_{16}H_{20}O_3$ ermitteln konnte, mit welcher die gefundenen analytischen Werthe allerdings nur annähernd übereinstimmen.

Aus dem Antheile (C) habe ich vergebens versucht, aldehyd- oder ketonartige Körper durch Schütteln mittelst Natriumbisulfid zu isoliren. Auch sie konnte ich durch systematisches Fractioniren in zwei Theile trennen, der eine vom constanten Siedepunkt 214 bis 215° C., der zweite vom Siedepunkte 256—260° C. Leider reichte die gewonnene Menge nur aus, um die Zusammensetzung und die Molekulargrösse zu ermitteln, die Beschreibung der weiteren Eigenschaften, sowie die Aufklärung ihrer Constitution, soll Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die zwischen 214—215° C. siedende Partie stellte ein farbloses, sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Öl vor, das bei der Analyse Werthe ergab, welche mit der Formel $C_{11}H_{16}O$ vollkommen übereinstimmen.

I. 0·1720 Grm. Substanz gaben 0·3783 Grm. Kohlensäure und 0·1522 Grm. Wasser.

II. 0·1683 Grm. Substanz gaben 0·4000 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{11}H_{16}O$
C	80·70,	80·93	<u>80·48</u>
H	9·78,	10·00	<u>9·75</u>

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0742 Grm
Angewandtes Quecksilber:	910 „
Ausgeflossenes „	415 „
Anfangstemperatur des Bades:	24° C.
End- „ „ „	250° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	93 Mm.
Barometerstand:	755 Mm.

Gefunden	$C_{11}H_{16}O$.
<u>5·51</u>	<u>5·6</u>

Der zweite Theil vom Siedepunkt 256—60° ist dem obigen sehr ähnlich. Der Geruch ist nicht so angenehm und das Öl ist schwach gelblich gefärbt. Bei der Analyse lieferte diese Verbindungen Zahlen, die zur Formel $C_{13}H_{20}O$ führten.

I. 0·2140 Grm. Substanz gaben 0·6462 Grm. Kohlensäure und 0·2040 Grm. Wasser.

II. 0·1832 Grm. Substanz gaben 0·5529 Grm. Kohlensäure und 0·1909 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{13}H_{16}O$
C.....	82·34,	82·31	82·26
H.....	10·50,	10·40	10·04

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0647 Grm.
Angewendetes Quecksilber:.....	910 „
Ausgeflossenes „	402 „
Anfangstemperatur des Bades:	20° C.
End- „ „ „	300° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	92 Mm.
Barometerstand:	746 Mm.

Gefunden	$C_{13}H_{20}O$
6·96	6·79

Diese Verbindung zersetzte sich mit alkoholischem Kali selbst über 200° C. erhitzt nicht. In der gewöhnlichen Weise mit Kali geschmolzen, wurde Phtalsäure erhalten.

Ciamician¹ hat bei der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub einen Körper gefunden, den er als Orthoäthylphenolmethyläther betrachtet. Die beiden beschriebenen Verbindungen $C_{11}H_{16}O$ und $C_{13}H_{20}O$ können demnach vielleicht als Homologe dieses Körpers angesprochen werden.

In den aus dem Drachenblut erhaltenen flüchtigen Producten ist Styrol weitaus (circa 66%) in überwiegender Menge vorhanden. Hieran reiht sich, was die Quantität anbetrifft das Äthylbenzol, während die anderen Producte nur in untergeordneter Menge auftreten.

Kovalevsky², der auch aus dem Drachenblute Styrol erhalten hat, nimmt an, dass dieses als Metastyrol in dem Harze einen Hauptbestandtheil ausmache. Da das Harz, welches ich verarbeitete, durch Auflösen in Alkohol gereinigt wurde, das Metastyrol

¹ L. c.

² Ann. Chem. Pharm. 120, 66.

aber in diesem unlöslich ist, so kann es wohl nur als Zersetzungsproduct des ursprünglichen Körpers betrachtet werden, wofür auch die trockene Destillation, die Hofmann und Blyth¹ seinerzeit ausgeführt haben, spricht.

b) Guajakharz.

Das käufliche Harz ganz in analoger Weise gereinigt und mit Zinkstaub gemengt, der Destillation unterworfen, gab, wie ich gleich erwähnen will, als Hauptproduct Kreosol (circa 50⁰/₀), Toluol, Meta- und Paraxyloil beiläufig 30⁰/₀, wenig Pseudocumol und einen neuen Kohlenwasserstoff der Formel C₁₂H₁₂.

Das Guajakharz hat die unangenehme Eigenschaft sich beim Erhitzen sehr stark aufzublähen, wesswegen man von der Mischung desselben mit Zinkstaub in die Destillationsröhren nur wenig eintragen darf, damit ein recht weiter Kanal offen bleibt. Die Destillation selbst wird von keinen besonderen Erscheinungen begleitet. Die öligen Destillate von 1200 Grm. gereinigten Harzes betragen circa 350 Cc., hatten eine dunkelbraune Farbe, waren dünnflüssig und besaßen einen intensiven, phenolartigen Geruch. In denselben waren Verbindungen, die ein höheres specifisches Gewicht als Wasser hatten, in überwiegender Menge vorhanden. Dieser Umstand wird mit besonderem Vortheile zur Haupttrennung der entstandenen Producte verwendet. Destillirt man das Rohdestillat mit Wasserdampf, so verflüchtigen sich anfänglich nur die specifisch leichteren Verbindungen (α); sobald Öltropfen übergehen, welche im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlagen und trennt so die specifisch schwereren Verbindungen (β).

Im Condensationswasser endlich bleibt eine bedeutende Menge eines Körpers gelöst, der durch Schütteln mit Äther dem Wasser leicht entzogen wird. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches nach dem Fractioniren einen Siedepunkt von 214—216° C. hatte. Es gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel C₈H₁₀O₂ stimmen.

I. 0·2513 Grm. Substanz gaben 0·6383 Grm. Kohlensäure und 0·1682 Grm. Wasser.

¹ Ann. Chem. Pharm. 53, 311.

II. 0·2017 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·1343 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$
C	69·20,	69·27	69·57
H	7·50,	7·34	7·20

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·075 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	850 „
Ausgeflossenes „	400 „
Anfangstemperatur des Bades:	16° C.
End- „ „ „	246° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	110 Mm.
Barometerstand:	742 Mm.

Gefunden	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$
4·78	4·72

Alle Eigenschaften dieses Körpers, vornehmlich der Siedepunkt, die grüne Eisenreaktion der alkoholischen Lösung und sein Geruch stehen mit den für Kreosol¹ angegebenen vollkommen im Einklange.

Der mit (α) bezeichnete Antheil war, wie Versuche gezeigt haben, zum größten Theile ebenfalls Kreosol. Dieses wurde durch Schütteln mit concentrirter Natronlauge entfernt. Dadurch schied sich unter schwacher Erwärmung eine Krystallmasse ab; das ungelöste Öl wurde mittelst Äther getrennt. Nach dem Abdestilliren desselben blieb eine schwach braun gefärbte, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, auf welche metallisches Natrium, das zu ihrer Reinigung verwendet wurde, sehr schwach einwirkte.

Nach mehrfachem Fractioniren endlich, konnte daraus das bei 111—112° C. siedende Toluol abgetrennt werden, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1976 Grm. Substanz gaben 0·6617 Grm. Kohlensäure und 0·1600 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

¹ Ber. d. d. chem. Gesell. VIII, 1136.

	C_7H_8
C 91·20	91·30
H 8·90	8·70

Zum Ueberflusse habe ich auch eine Probe dieses Kohlenwasserstoffes oxydirt und hiebei Benzoesäure erhalten.

Ausser dem Toluol konnten aus dem Theile (α) noch zwei Körper erhalten werden, deren Siedepunkte bei 136 — 141° C. und bei 166° C. lagern.

Der bei 136—141° C. siedende Theil gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·7653 Grm. Kohlensäure und 0·1986 Grm. Wasser.

	C_8H_{10}
C 90·30	90·56
H 9·56	9·44

Dieser Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure, in welchem die erstere überwog, woraus man den Schluss ziehen kann, dass diese Fraktion ein Gemisch von Meta- und Paraxylol ist. Auch die beobachteten Siedepunkte dienen dieser Ansicht zur Bestätigung. Der Siedepunkt 166° C., welcher der dritten Fraction zukommt, ist derselbe, der für Pseudocumol von P. Jannasch¹ angegeben ist. In der That gab auch die Analyse und die Dampfdichte Zahlen, welche auf die Verbindung hinweisen.

0·2335 Grm. Substanz gaben 0·7863 Grm. Kohlensäure und 0·2115 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	C_9H_{12}
C 89·72	90·00
H 10·10	10·00

Dampfdichte:

Angewendete Substanz:	0·0538 Grm.
Angewendetes Quecksilber:	845 „
Ausgeflossenes „	332 „
Anfangstemperatur des Bades:	18° C.
End- „ „ „	200° C.

¹ Ann. Chem. Pharm. 176, 283.

Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:..... 95 Mm.
 Barometerstand: 746 Mm.

Gefunden	C_9H_{12}
<u>4·24</u>	<u>4·15</u>

Leider war die verfügbare Menge des Körpers nicht ausreichend, um die Identität mit Pseudocumol durch die Bildung von Xylidinsäure bei der Oxydation zu erhärten.

Ausser den eben aufgezählten drei Kohlenwasserstoffen, konnte ich aus dem Theil (α) kleine Mengen eines bei 236° C. siedenden Körpers abscheiden, der trotz vieler Bemühungen nicht von solcher Reinheit erhalten wurde, um bei der Analyse brauchbare Resultate zu geben.

Der mit (β) bezeichnete Theil besteht der Hauptsache nach auch aus Kreosol, enthält aber neben diesem einen festen Kohlenwasserstoff, den man von der ersteren Verbindung dadurch trennt, dass die ganze von 220—290° C. übergehende Partie mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und während längerer Zeit sich selbst überlassen wird.

Nach ungefähr 48 Stunden findet man dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit meist ein Haufwerk von Krystallen abgeschieden, welche nach dem Abfiltriren und Waschen nur zwischen Filtrirpapier ausgepresst und hierauf mehrmals umsublimirt werden mussten, um vollkommen rein zu sein.

So gereinigt bildet dieser Kohlenwasserstoff eine lockere farblose Krystallmasse, welche aus ziemlich grossen, perlmutterglänzenden, scharf begrenzten, dünnen, anscheinend rhombischen Blättchen besteht, die frisch sublimirt eine bläuliche Fluorescenz besitzen. Er ist in Alkohol und Äther löslich und krystallisirt aus letzterem in kompakten, stark lichtbrechenden Krystallen. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, er sublimirt wenige Grade über seinem Schmelzpunkte, welcher bei 97--98° C. (unc.) liegt. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

I. 0·1787 Grm. Substanz gaben 0·6015 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.

II. 0·1716 Grm. Substanz gaben 0·5804 Grm. Kohlensäure und 0·1205 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

			$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$
C	91·92,	92·25	92·34
H	8·01,	7·79	7·71

Eine nach der Methode von Victor Meyer im Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichte ergab:

Angewandte Substanz:	0·0438 Grm.
Ballon Gewicht leer:	13·7 „
„ „ + Metallegirung:	260·35 „
„ „ nach der Erhitzung:	101 „
Höhe der wirksamen Metallsäule:	52·5 Mm.
Barometerstand:	747·2 Mm.

Gefunden	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$
5·35	5·4

Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich auch mit Pikrinsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche in Alkohol schwer löslich ist, deren Schmelzpunkt bei 123° C. (unc.) liegt.

Alle Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes stimmen überein, mit den von H. Wieser¹ für Guajen angegebenen, den er aus dem Pyroguajacin durch Reducation mit Zinkstaub erhalten hat. Ein Vergleich desselben mit dem Wieser's bewiess die Identität auf das vollkommenste.

Die Ausbeute an Guajen aus dem Guajakharz ist leider gering, ich erhielt nur etwas über einen Gramm, so dass es einstweilen nicht möglich war, das Studium dieses interessanten Körpers, der seiner Zusammensetzung nach mit einem Dimethylnaphthalin isomer ist, fortzusetzen.

Die Resultate, welche ich im Vorstehenden mitgetheilt habe, stimmen mit jenen, welche Unverdorben,² Sobrero, Hlasiwetz³ und v. Glim⁴ erhielten, als sie das Guajakharz der

¹ Siehe vorangehende Abhandlung.

² Pogg. 8, 481; 16, 369.

³ Ann. Pharm. 106, 339.

⁴ Ann. Pharm. 106, 379.

trockenen Destillation unterworfen, bis zu einem gewissen Grade überein, wie die Zusammenstellung zeigen möge:

Producte der trockenen Destillation	Producte der Zinkstaub-Destillation
Guajol	Tolnol
	Meta- und Paraxylo
	Pseudocumul
	⋮
Guajacol	Kreosol
Kreosol	⋮
⋮	Guajen
Pyroguajacin	

Statt dem Pyroguajacin entsteht bei der Zinkstaubdestillation gleich Guajen.

Die Harze sind oft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, und so umfassend und fruchtbringend dieselben seiner Zeit von Hlasiwetz, Barth u. A. in Bezug auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali untersucht wurden, so hat sich über die Art der Condensation (Harzbildung) nur höchst Unbestimmtes ergeben. Von dem Verhalten dieser Körperklasse gegen Zinkstaub waren neue Fingerzeige zu hoffen. Die bisher gefundenen Thatsachen sind, so scheint es jedoch, nicht ausreichend um sichere Schlüsse ziehen zu können. Erst wenn eine grössere Anzahl der natürlichen Harze in dieser Richtung eingehend studirt sein wird, dürften sich durch Kombiniren der Resultate beider Reactionen einigermaßen berechnete theoretische Folgerungen ergeben. Ich beabsichtige desswegen noch eine Reihe von natürlichen Harzen in dieser Richtung zu bearbeiten.