

## Über Guajakonsäure und Guajakharzsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Dr. J. Herzig.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1882.)

Am Schlusse meiner Arbeit über das Quajol<sup>1</sup> habe ich erwähnt, dass die Guajakonsäure durch Einwirkung von Salzsäure in der Art zersetzt wird, dass sich neben anderen, noch nicht näher untersuchten Substanzen Chlormethyl und Brenzcatechin bildet. Aus dieser Reaction habe ich den Schluss gezogen, dass das bei der trockenen Destillation des Harzes auftretende Guajakol in der Guajakonsäure präformirt ist. Dieser Schluss, so wahrscheinlich er auch für den ersten Augenblick scheinen mag, ist doch nicht ganz unanfechtbar, da die freiwerdende Methylgruppe nicht absolut mit dem Brenzkatechin im Zusammenhange stehen muss. Im Verlaufe meiner weiteren Untersuchungen ist es mir aber gelungen, die Anwesenheit des Guajakolrestes in der Guajakonsäure ganz bestimmt und zweifellos nachzuweisen.

Behandelt man nämlich die Guajakonsäure nach der Methode von Gruber<sup>2</sup> und Barth<sup>3</sup> in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure, so bleibt nach dem Ausschütteln mit eiskaltem Wasser im Äther ein Körper zurück, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol der Pikrinsäure sehr ähnlich sieht, den constanten Schmelzpunkt 122—123° besitzt, aber keinen bitteren Geschmack zeigt. Diese Substanz ist keine Pikrinsäure, vielmehr stimmen die analytisch gefundenen Daten am besten auf die Formel eines Dinitroguajakols. Da die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig liess und ich andererseits im Besitze einer grösseren Menge Guajakols war, so habe ich mir zum Vergleiche das Nitroproduct aus dem Guajakol dargestellt und studirt. Über diesen Körper werde ich in einer folgenden Abhandlung berichten und

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. III., S. 118.

<sup>2</sup> Berl. Berichte 1879, S. 514.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie. I., S. 869.

will ich hier nur erwähnen, dass das aus Guajakol directerhaltene Product sich als identisch erwies mit dem aus der Guajakonsäure.

Carboxyartartronsäure konnte ich trotz aller Vorsicht nicht nachweisen. Die ausser dem Nitroproduct entstehenden, in die wässerige Flüssigkeit übergehenden Substanzen habe ich nicht näher studirt, weil das Studium der Reaction der salpetrigen Säure auf Brenzcatechin und Guajakol in dieser Richtung vorangehen müsste.

Die neben Chlormethyl und Brenzcatechin auftretenden festen Producte konnte ich nicht genau charakterisiren, weil sie einerseits amorph zurückbleiben und andererseits nur wenige Röhren den Druck der bei 0° gesättigten Salzsäure bei der angewandten Temperatur von 180° aushielten. Es hat sich aber gezeigt, dass die Reaction schon bei niederer Temperatur (130—140° während 8—9 Stunden) vor sich geht und dass man die bei 0° gesättigte Salzsäure bequem durch ein solches Gemisch von Eisessig und gewöhnlicher concentrirter Salzsäure ersetzen kann, die noch die Guajakonsäure in Lösung zu erhalten im Stande ist.

Die Reaction geht in dieser Weise viel reiner und glatter vor sich und hoffe ich die ganze Zersetzung genau verfolgen zu können.

Bei der Guajakharzsäure, welche ich auch in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, konnte ich auf dem oben angedeuteten Wege die Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin ebenfalls constatiren, ausserdem aber einen Körper nachweisen, der in vielem heissen Wasser löslich, beim Erkalten aus demselben in sehr hübschen Nadeln krystallisirt, die bei 183—185° schmelzen und unter gewöhnlichem Druck nicht gut sublimirbar sind. Letzterer Umstand, sowie die momentane Bräunung bei Zusatz von Kalilauge unterscheiden denselben vom Pyroguajacin, dessen Schmelzpunkt (180.5°) in der Nähe liegt. Übrigens habe ich die blaue Färbung mit Schwefelsäure, wie sie das neben Guajakol bei der Destillation der Guajakharzsäure entstehende Pyroguajacin zeigt, mit diesem Zersetzungsproducte der Guajakharzsäure nicht erhalten können.

Das Guajakol mittelst der Reaction der salpetrigen Säure in der Guajakharzsäure nachzuweisen, gelang nicht, vielmehr scheint sich ein Nitroderivat der Guajakharzsäure selbst zu bilden.

Die leichte Zersetzbarkeit des Guajakolrestes in diesen beiden Fällen durch mässig concentrirte Salzsäure ist einigermaßen auffallend, aber ich habe mich durch einen speciellen Versuch überzeugt, dass auch das Guajakol unter denselben Verhältnissen sich leicht unter Bildung von Chlormethyl und Brenzcatechin zersetzen lässt.

Versuche, durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid Acetylproducte darzustellen, ergaben sowohl bei der Guajakharzsäure als auch bei der Guajakonsäure positive Resultate und wird sich auf diesem Wege die durch die Zersetzbarkeit mit Salzsäure wahrscheinlich gemachte Verknüpfung der beiden constituirenden Bestandtheile der Säuren durch Sauerstoff constatiren lassen.

Es findet sich in der Literatur eine Angabe, dass die Guajakharzsäure mit Acetylchlorid ein Substitutionsproduct bildet. Diesen Weg habe ich mit Rücksicht auf die leichte Zersetzbarkeit mittelst Salzsäure absichtlich vermieden und hoffe ich vielmehr durch diese Reaction zu Acetylproducten der Zersetzungsproducte der Guajakharzsäure gelangen zu können.

Oxydationen habe ich bis jetzt ohne Erfolg ausgeführt, doch hoffe ich auch hier durch Acetyliren und nachheriges Oxydiren günstigere Resultate erzielen zu können.

Alle diese Versuche sollen im grösseren Massstabe wiederholt werden und ich habe nur deshalb diese lückenhaften Angaben mitgetheilt, um mir das Untersuchungsgebiet für einige Zeit zu sichern, da ich wegen der schwierigen, kostspieligen und zeitraubenden Beschaffung des Materials nicht so bald zum vollkommenen Abschluss dieser Untersuchung zu gelangen hoffen darf.

Bei dieser Gelegenheit werde ich noch die weiteren Bestandtheile des Guajakharzes zu isoliren suchen, um sie genauer studiren zu können.

Schliesslich behalte ich mir vor, die Zersetzung mittelst Salzsäure noch auf das Pyroguajacin auszudehnen, wobei man vermuthlich unter Abspaltung des Benzolkerns direct zu einem Hydroxyderivat des Guajens, des bei der Zinkstaubdestillation des Pyroguajacins, sowie des Guajakharzes selbst auftretenden Kohlenwasserstoffs  $C_{12}H_{12}$  gelangen wird.

---