

Über Reichenbach's Pikamar.

Von P. Pastrovich.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1883.)

Die Untersuchungen A. W. Hoffmann's haben dargethan, dass an der Zusammensetzung des Buchenholztheers nicht nur ein- und zweisäurige, sondern auch dreisäurige Phenole, beziehungsweise ihre Methyläther wesentlichen Antheil nehmen. Es war nun der Zweck der folgenden Arbeit, zu entscheiden, unter welche dieser Gruppen das Pikamar zu zählen sei. Reichenbach¹ beschreibt dasselbe als fast farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und bitterem Geschmack, welche bei 715 Mm. bei 285° siedet und das specifische Gewicht 1·10 besitzt.

Als Rohmaterial zur Darstellung des Pikamars dienten die über 270° C. siedenden Fractionen des Buchentheers; diese enthalten neben Pikamar noch Propylpyrogallussäuredimethyläther und das später zu beschreibende Blauöl. Zweckmässiger noch können die über 270° C. destillirenden Antheile des Birkenrinden-theers hiezu verwendet werden, welche Pikamar in grösserer Menge als die Buchentheeröle enthalten. Die Rohöle können durch fractionirte Destillation nicht gereinigt werden, da mit den höher siedenden Fractionen immer solche von niedrigerem Siedepunkt übergehen und umgekehrt. Sie wurden daher mit etwa der achtfachen Menge heisser, wässriger Kalilauge von 1·100 spec. Gewichtes zusammengebracht; beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Pikamarkali und der Kaliverbindung des Propylpyrogallussäuredimethyläthers heraus, während das Blauöl in Lösung bleibt. Der Krystallbrei wurde durch Auspressen von der tief braun gefärbten Mutterlauge getrennt, in verdünnter heisser Kalilauge von 1·030 spec. Gewichtes aufgelöst und in der Wärme krystallisiren lassen; hiebei schiesst nur Pikamarkali in Nadeln an, während die Kaliverbindung des Propylpyrogallussäure-

¹ Schweigget's Jahrbuch, 68, 295 u. 350.

dimethyläthers gelöst bleibt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde schliesslich ein reines Präparat erhalten. Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das abgeschiedene Öl getrocknet und mehrmals destillirt.

Das so erhaltene Pikamar ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von grossem Lichtbrechungsvermögen, welche sich bei längerem Stehen am Lichte schwach gelblich färbt; es siedet bei 290°C . (corr.) und hat bei 15°C . das specifische Gewicht 1.10228; in Wasser ist es wenig, in Alkohol, Äther und Essigsäure sehr leicht löslich; es besitzt einen bitteren pfefferminzartigen Geschmack und charakteristischen Rauchgeruch. Die Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen.

1. 0.3595 Grm. gaben 0.86775 Grm. Kohlensäure und 0.260 Grm. Wasser.
2. 0.30375 Grm. gaben 0.7305 Grm. Kohlensäure und 0.2175 Grm. Wasser.
3. 0.2975 Grm. ergaben 0.71825 Grm. Kohlensäure und 0.2145 Grm. Wasser.
4. 0.340 Grm. ergaben 0.820 Grm. Kohlensäure und 0.241 Grm. Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C.	65.93	65.83	65.59	65.84	65.77
H.	7.69	8.03	7.95	8.01	7.87
O.	26.38	26.14	26.46	26.15	26.36

Die Annahme der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ wurde ferner durch die gefundene Dampfdichte gerechtfertigt, welche nach dem Meyer'schen Verdrängungsverfahren und nach der Modification desselben von H. Schwarz¹ bestimmt wurde.

D =	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden.	
		nach Meyer	nach Schwarz
	6.32	6.41	6.53

Reactionen des Pikamars: Eine verdünnte alkoholische Lösung von Pikamar wird durch einige Tropfen neutraler alkoho-

¹ Privatmittheilung von Prof. H. Schwarz.

lischer Eisenchloridlösung intensiv blaugrün gefärbt; durch Alkalien und Erdalkalien wird es als schwer lösliche Alkali-, resp. Erdalkaliverbindung gefällt.

Zersetzung des Pikamars durch Salzsäure.

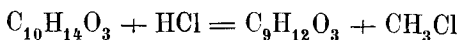
Wird Pikamar mit überschüssiger concentrirter Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohre auf 140° C. erhitzt, so verwandelt es sich in eine braun gefärbte Flüssigkeit; beim Öffnen des Rohres entweichen reichliche Mengen von Chlormethyl. Die Reactionsmasse wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade von Salzsäure befreit, und erstarrte nach langem Stehen zu einer krystallinischen Masse. Durch Abpressen zwischen Filterpapier von den anhaftenden theerigen Substanzen befreit, wurde der Krystallbrei mehrere Male aus Wasser und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Es wurden so kleine farblose Prismen vom Schmelzpunkte 80° erhalten, deren Eigenschaften mit den von A. W. Hofmann¹ aus Propylpyrogallussäuredimethyläther auf gleiche Weise erhaltenen vollkommen übereinstimmen. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther leicht löslich; die wässrige Lösung wird durch Alkalien schnell verdunkelt, mit einer verdünnten Eisenvitriollösung entsteht schöne indigblaue Färbung. Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen sprechen für die Formel $C_9H_{12}O_3$.

Beleganalysen: 1. 0.215 Grm. lieferten 0.505 Grm. Kohlensäure und 0.1425 Grm. Wasser.

2. 0.1725 Grm. gaben 0.40425 Grm. Kohlensäure und 0.115 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	64.28	64.05	63.91
H	7.14	7.36	7.40
O	28.58	28.59	28.69

Die Zersetzung des Pikamars durch Salzsäure lässt sich demnach durch die Gleichung



ausdrücken.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 329.

Diacetpikamar.

Die Versuche, aus Pikamar durch Bromirung ein Bromderivat darzustellen scheiterten daran, dass immer nur braune, schmierige Massen erhalten wurden. Weit einfacher gestaltet sich die Darstellung der Diacetverbindung des Pikamars. Wird 1 Theil Pikamar mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden im Kolben mit Rückflusskühler gekocht, so erstarrt die Masse beim Erkalten oder beim Eingiessen in Wasser allmählig zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallbrei. Die Masse wurde mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und so lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $82.5-83.0^{\circ}$ C. erhalten. Dem entgegen enthalten Reichenbach's¹ Arbeiten die Angabe, dass Pikamar, wenn man es längere Zeit mit Essigsäure kocht, sich beim Eingiessen der essigsäuren Lösung in Wasser wieder unverändert abscheidet. Die Analyse der Acetverbindung führte zur Formel $C_{10}H_{12}(C^2H^3O)_2O_3$.

Analysen: 1. 0.289 Grm. gaben 0.6665 Grm. Kohlensäure und 0.1785 Grm. Wasser.

2. 0.1945 Grm. gaben 0.449 Grm. Kohlensäure und 0.12175 Grm. Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}(C^2H^3O)_2O_3$	Gefunden	
		1.	2.
C	63.15	62.89	62.96
H	6.76	6.86	6.95
O	30.09	30.25	30.09

Mit Brom behandelt, geht die Acetverbindung in ein bei 79° schmelzendes Bromderivat über, welches in gelben wavelitartig angeordneten Nadeln oder Warzen krystallisirt. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen sprechen für die Formel $C_{10}H_{10}Br_2(C^2H^3O)_2O_3$.

1. 0.38275 Grm. Substanz ergaben 0.3385 Grm. Bromsilber, entsprechend 0.14404 Grm. Brom.

2. 0.2945 Grm. gaben 0.260 Grm. Bromsilber, entsprechend 0.11063 Grm. Brom.

¹ Loc. cit.

Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O)_2O_3$	Gefunden	
Br.	1.	2.
37·73%	37·63%	37·56%

Pikamarkali.

Wird eine alkoholische Lösung von Pikamar mit überschüssigem warmem alkoholischem Kali zusammengebracht, so krystallisirt beim Erkalten Pikamarkali in kugelförmig angeordneten schwach bläulich gefärbten Nadeln heraus. Die Krystalle werden mehrmals aus verdünntem alkoholischem Kali umkrystallisirt und dann rasch mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet. So gelingt es, die reine Verbindung in nahezu farblosen perlmutterglänzenden Krystallen zu erhalten, welche sich beim Liegen an der Luft bald grau und endlich blauschwarz färben. Mit verdünnten Säuren-Wasser, ja selbst mit Alkohol zusammengebracht, zersetzt sich die Verbindung. Auch beim Zusammenbringen einer alkoholischen Pikamarlösung mit Natronlauge oder beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak erhält man ähnliche krystallisirte Verbindungen; Baryt- und Kalkwasser erzeugen in der alkoholischen Lösung des Pikamars direct sehr schwer lösliche Niederschläge. Dieselben sind nach der allgemeinen Formel $C_{10}G_{12}R^I_2O_3$ oder $C_{10}H_{12}R^{II}O_3$ zusammengesetzt, worin R^I ein einwerthiges, R^{II} ein zweiwerthiges Metall bezeichnet. Für die Kaliverbindung ergab die Analyse folgende Zahlen:

1. 0·26725 Grm. im Schiffehen mit Chromoxyd gemischt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0·451 Grm. Kohlensäure und 0·1225 Grm. Wasser.
2. 0·3015 Grm. in derselben Art verbrannt gaben 0·5105 Grm. Kohlensäure und 0·1335 Grm. Wasser.
3. 0·281 Grm. ergaben 0·188 Grm. schwefelsaures Kali.
4. 0·618 Grm. gaben 0·4205 Grm. Kaliumsulfat.

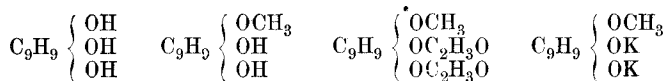
Berechnet für $C_{10}H_{12}K_2O_3$	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
C	46·49	46·02	46·17	—
H	4·65	5·09	4·91	—
K	30·28	—	—	30·04
O	18·58	—	—	30·55

Pikamarkali, welches längere Zeit mit Alkohol gewaschen wurde, zeigte bei der Kalibestimmung einmal $14 \cdot 39\%$, nach noch längerem Waschen damit $11 \cdot 79\%$ Kalium.

Durch Oxydation des Pikamars mit Chromsäuremischung wurde ein gelbbraunes Harz erhalten, welches bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte; ebenso verwandelt Salpetersäure das Pikamar in eine kirschrothe schmierige Masse.

Theoretische Betrachtungen.

Durch die Zersetzung des Pikamars mit concentrirter Salzsäure wurde eine Verbindung $C_9H_{12}O_3$ erhalten. Da diese Verbindung durch Abspaltung von Methyl aus dem Pikamar entsteht, dieses aber selbst die Fähigkeit besitzt mit Alkalien Salze zu bilden, so deutet dies, sowie die Existenz der Acetverbindung einerseits auf das Vorhandensein der Gruppe OCH_3 , andererseits auf das zweier Hydroxylgruppen hin. Man wird daher das Pikamar als den Monomethyläther eines höheren Homologons der Pyrogallussäure, das entmethylirte Product $C_9H_{12}O_3$ aber als das höhere Homologon selbst betrachten können. Die Formeln für dieses Homologon, sowie für das Pikamar und seine Acet- und Kaliverbindung gestalten sich demnach folgendermassen:



Nachdem in der Acetverbindung noch 2 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt werden können, so erscheint die Annahme wahrscheinlich, dass, obwohl die Propylgruppe bis jetzt nicht direct nachgewiesen werden konnte, hier ein propylirtes Trioxybenzol, eine Propylpyrogallussäure mit ihren Derivaten vorliegt, das Pikamar also als Propylpyrogallussäuremonomethyläther anzusehen ist. Darnach hätte man:

