

Über Reichenbach's Picamar.

Von Gustav Niederist.

(Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Prof. Ad. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1883.)

Vor fünfzig Jahren hat Reichenbach,¹ in der Absicht, dem „Träger der Bitterkeit im Kreise der Emyreumata“ nachzuspüren, aus dem Buchenholztheer ein Öl isolirt, welchem er, um an den bitteren Geschmack desselben einerseits, an seinen Ursprung anderseits zu erinnern, den Namen „Picamar“ beilegte.

So erschöpfend Reichenbach die physikalischen Eigenschaften und die Reactionen dieser Substanz untersucht und beschrieben hat, so wenig konnte er über die Zusammensetzung derselben mittheilen.

Völkel², der sich später bemühte, das Picamar nach Reichenbach's Angaben wieder darzustellen, kam nicht zum Ziele und so ist in der That die Natur desselben unaufgeklärt geblieben.

Im Jahre 1878 sprach A. Graetzel³ auf Grund der Untersuchungen Hofmanns⁴ über „die Farbabkömmlinge der Pyrogallussäureäther“ die Vermuthung aus, dass das unreine Picamar, aus welchem Reichenbach durch Oxydation Pittakall erhalten zu haben angibt, ein Gemenge von Pyrogallusäuredimethyläther und den Homologen desselben sei und in jüngster Zeit glaubte Pastrovich⁵ in dem Propylpyro-

¹ Schweigger-Seidel's Journal f. Chemie u. Phys. LXVII, 274 und LXVIII, 295 und 351.

² Jahresbericht 6, 541.

³ Berl. Ber. 11, 2085.

⁴ Berl. Ber. 11, 1455.

⁵ Monatshefte f. Chemie IV, 182.

gallussäuremethyläther, welchen er aus den über 270° siedenden Fractionen des Buchenholztheeres — neben Propylpyrogallussäuredimethyläther und Blauöl — abgeschieden hatte, das Picamar Reichenbach's wiedergefunden zu haben.

In der Sammlung des hiesigen Universitäts-Laboratoriums wurde ein Originalpräparat Reichenbach's aufbewahrt;¹ Herr Prof. Lieben gestattete mir freundlichst, dasselbe zur Ausführung vorliegender Untersuchung zu verwenden, und so bin ich heute in der Lage, über das wirkliche Picamar Reichenbach's Einiges mittheilen zu können. Wie sich aus dem Folgenden ergibt, ist dasselbe nicht der Monomethyläther der Propylpyrogallussäure, sondern identisch mit jenem bei 285° siedenden Öl, welches Hofmann² aus den hochsiedenden Partien des Buchenholztheeres abgeschieden und als Dimethyläther der Propylpyrogallussäure erkannt hat.

Das Picamar, ein dickliches, schwach brännlich gefärbtes Öl, zeigte alle von Reichenbach angegebenen Eigenschaften; es schmeckte „bitter, brennend und hierauf kühlend pfeffermünzartig“, besass schwachen nicht unangenehmen theerartigen Geruch, wurde in einer Kältemischung von Eis und Chlorecalcium sehr dickflüssig, beim Abkühlen mit Äther und fester Kohlensäure aber erstarrte es zu einer glasigen Masse. In Alkohol, Äther, Essigsäure leicht löslich, wurde es von Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Eine gesättigte wässrige Lösung benützte ich zur Ausführung einiger Reactionen, wobei ich Reichenbach's Angaben vollständig bestätigt fand. Kalkwasser und Barytwasser erzeugten sofort weisse Niederschläge, Silbernitrat- und Goldchloridlösungen wurden durch Picamarwasser alsbald reducirt, wobei sich die Flüssigkeit vorübergehend roth färbte; dieselbe Färbung trat auf Zusatz von

¹ Das wohlverschlossene Fläschchen, in welchem das Präparat verwahrt war, trug zwei Signaturen; auf der einen stand das Wort „Picamar“, — wie ich mich durch Vergleichung mit einigen Manuscripten Reichenbach's überzeugen konnte — unzweifelhaft von dessen eigener Hand geschrieben. Die zweite Signatur zeigte in anderen Schriftzügen die Worte: „Original v. Reichenbach“.

² Berl. Ber. VIII, 66 und XI, 329.

Salpetersäure ein, ging aber auch hier bald in Gelb über. Eisenchlorid färbte die wässrige Lösung des Picamars röthlich, die alkoholische Lösung blaugrün. Durch Barytwasser wurde die letztere rein weiss gefällt, so dass das Picamar völlig frei von „dem blaufärbenden Principe“ zu sein schien; bei Gelegenheit der weiter unten zu beschreibenden Darstellung des Picamarkali's konnte ich dagegen doch eine schwach bläuliche Färbung der weingeistigen Lösung beobachten. Bei derselben Gelegenheit nahm ich auch eine andere Verunreinigung des Picamars wahr, die beim Kochen desselben mit Kalilauge in öligen Tröpfchen ungelöst blieb, deren Menge aber so gering war, dass an eine Abscheidung derselben nicht gedacht werden konnte.

Nach mehrstündigem Erhitzen des Picamars mit starker Salzsäure auf 130° entwichen aus dem geöffneten Rohre Ströme von Chlormethyl; der braune Röhreninhalt, durch Abdampfen von Salzsäure befreit, bildete einen sehr schwer zur Krystallisation zu bringenden Syrup, dessen wässrige Lösung durch Alkalien tiefbraun, durch Eisenchlorid und verdünnte Sodalösung schön blauviolett gefärbt wurde.

Das Picamar siedete unter gewöhnlichem Drucke bei 283—289° (corrig. für den herausragenden Quecksilberfaden); die ersten Tropfen des Destillates enthielten etwas Wasser. Bei der Destillation im Vacuum — unter 18^{mm} Druck, — ging dasselbe zwischen 153° und 158° über, ohne einen nennenswerthen Rückstand zu hinterlassen.

Sowohl die Analyse, als auch die Bestimmung des Gasvolumgewichtes lieferten Zahlen, welche der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ nahe entsprechen.

I. 0·1936 Grm. Substanz gaben 0·4814 Grm. Kohlensäure und 0·1437 Grm. Wasser.

II. 0·25075 Grm. Substanz gaben 0·6232 Grm. Kohlensäure und 0·1873 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	berechnet für $C_{11}H_{16}O_3$
C . . .	67,82	67,78	67,35
H . . .	8,25	8,29	8,16

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach dem von Brühl¹ modificirten Hofmann'schen Verfahren im Anilindampf ausgeführt.

	I		II	
Gewicht der Substanz	0,02095	Grm.	0,02045	
Volum des Dampfes	171,44	CC.	171,91	CC.
Druck	18,299	Mm.	17,815	Mm.
Temperatur	181,50°		181,50°	
Gefundene Dampfdichte auf				
Luft bezogen	6,532		6,525	
Auf Wasserstoff bezogen	94,29		94,19	
Für $C_{11}H_{16}O_3$ berechnete Dampfdichte (auf Luft bez.) =	6,78			
„ $C_{11}H_{16}O_3$ berechnete Dampfdichte (auf H bez.) =	98,00			

Picamarkalium.

Zur Darstellung des „Picamarkali's“ habe ich — genau der Vorschrift Reichenbach's folgend — 5 Grm. Picamar mit 9 Cc. einer Lauge vom spec. Gewicht 1,15, die im Cubikcentimeter 0,227 Grm. KOH enthielt, vermischt, so dass auf $2\frac{1}{2}$ Theile des ersteren 1 Theil Kalihydrat kam. Beim Kochen löste sich bis auf einige kleine Öltröpfchen Alles. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Menge zu einem aus feinen Nadeln bestehenden, lichtbraunen Krystallkuchen, der zuerst zwischen Leinwand, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst und hierauf aus heissem Weingeist vom spec. Gewichte 0,82 umkrystallisirt wurde. Dies gelang besonders gut durch rasches und starkes Abkühlen der warmen alkoholischen Lösung mittelst Eis und Kochsalz. Nach dreimaligem Umkrystallisiren erhielt ich so das Picamarkalium in rein weissen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, die auch nach mehrmonatlichem Liegen an der Luft sich kaum merklich braun färbten.

Mit Schwefelsäure abgeraucht, gaben 0,2821 Grm. Picamarkalium 0,1049 Grm. K_2SO_4 = 0,04702 Grm. K;

¹ Berl. Ber. IX, 1368.

in 100 Theilen:

	gefunden	berechnet für ¹ $C_{11}H_{15}O_3K$
K . .	16,67	16,67

Acetylpicamar.

Die Acetylierung des Picamars gelang leicht und vollständig durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die erkaltete Lösung wurde mit viel Wasser geschüttelt, worauf sich das Acetylproduct als fast weisse Krystallmasse abschied, welche, in Wasser unlöslich, aus warmem Alkohol in schönen, glänzenden Prismen krystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 86—87°. Die Übereinstimmung der Eigenschaften des Acetylpicamars mit denen der von Hofmann dargestellten Acetverbindung des Dimethyläthers der Propylpyrogallussäure ist also eine vollständige. Auch die Analyse führte zur entsprechenden Formel $C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{15}(C_2H_3O)O_3$.

I. 0,2015 Grm. der im Vacuum über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben 0,4832 Grm. CO_2 und 0,1375 Grm. Wasser.

II. 0,2829 Grm. Substanz gaben 0,6777 Grm. CO_2 und 0,1923 Grm. Wasser.

¹ Die einzige quantitative Untersuchung, welche Reichenbach mit dem Picamar ausführte, stimmt hiemit freilich nur annähernd überein, schliesst dagegen die von Pastrovich unter der Voraussetzung, das Picamar sei der Monomethyläther des Propylpyrogallols, für das Picamarkalium gegebene Formel $C_{10}H_{12}K_2O_3$ völlig aus. Reichenbach sagt: „Picamarkaliumkrystalle, die alle Merkmale der Reinheit zeigten, gab ich in einen Platintiegel und glühte sie aus. Nachdem die entstandene Kohle verglüht war, blieb geschmolzenes weisses Kali zurück. 100 Theile Krystalle hinterliessen 32 Th. Kali. Wenn auch diese vorläufige Prüfung keine Ansprüche auf Genauigkeit machen kann, so weist sie doch das beiläufige Verhältniss der Bestandtheile in den Picamarkaliumkrystallen nach.“ — Der Rückstand, den Reichenbach erhielt, war natürlich nicht „Kali“, sondern Kaliumcarbonat; 100 Theilen $C_{11}H_{15}O_3K$ entsprechen 29,49 Theile K_2CO_3 , 100 Theilen $C_{10}H_{12}K_2O_3$ dagegen 53,49 K_2CO_3 .

In 100 Theilen:

	gefunden		berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{18}O_4$
C . . .	65,40	65,33	65,55
H . . .	7,58	7,55	7,56

Herr Dr. Brezina war so freundlich, die krystallografische Bestimmung des Acetylpicamars vorzunehmen und theilt mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem monoklin.

Elemente $a : b : c := 0.3949 : 1 : 0.5476$; $\gamma = 96^\circ 29.5'$
 Formen a (100) m (110) e (011) p ($\bar{1}11$) Juxtapositionszwillinge nach $\{(100)\}$

Winkel		Rechnung	Messung
am	(100)(110)	$28^\circ 33$	$27^\circ 46$
ae	(100)(011)	$83^\circ 57.5$	$83^\circ 57.5$
ap	(100)($\bar{1}11$)	$119^\circ 39$	$119^\circ 39$
ee'	(011)($0\bar{1}1$)	$42^\circ 51$	$42^\circ 57$

Optische Orientirung: Axenebene zur Symmetrieebene senkrecht.

$$(100) a \zeta = ((36^\circ 15')) Na$$

Dibromacetylpicamar.

Beim Zusammenreiben von Acetylpicamar mit Brom entweichen reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Die Masse wurde nach dem Verjagen des überschüssigen Broms in heissem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Stehen über Schwefelsäure das Dibromacetylpicamar in schönen, farblosen, sehr glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkte 101—102, 5.

0,5612 Grm. Substanz gaben 0,5296 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,22536 Grm. Brom.

In 100 Theilen:

	gefunden	berechnet für
		$C_{13}H_{16}Br_2O_4$
Br. . . .	40, 16	40, 32.

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, auch diese Krystalle zu messen und schreibt darüber:

Krystallsystem prismatisch

Elemente $a : b : c = 0.9921 : 1 : 1.9330$

Formen b (010) c (001) d (101) p (111)

Winkel		Rechnung	Messung
$c p$	(001)(111)	$72^{\circ} 6$	$71^{\circ} 59$
$p d$	(111)(101)	$42^{\circ} 5$	$42^{\circ} 8$
$p p'$	(111)($\bar{1}11$)	$84^{\circ} 59$	$85^{\circ} 5$

Optische Orientirung: Axenebene parallel (100), Bisectrix parallel Y , Schema ($b \underline{a} c$).
