

Zur Kenntniss des Schellacks

(I. Mittheilung)

von

Rudolf Benedikt und **Edmund Ehrlich**.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1888.)

In dem 1869 erschienenen grundlegenden Werke von Julius Wiesner: „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“ sagt Hlasiwetz, welcher den Abschnitt: „Zur Chemie der Harze“ dazu geliefert hat:

„Eine noch nicht vollendete Untersuchung über den Schellack zeigte, dass dieses Harz interessante Besonderheiten bietet.“

Seither hat sich Herr Max Preschern in Hlasiwetz' Laboratorium mit diesem Harz beschäftigt und gefunden, dass dasselbe beim Schmelzen mit Natron- oder Kalihydrat AzelaInsäure liefert. Zu demselben Resultate war schon früher v. Barth gelangt, ohne dasselbe jedoch veröffentlicht zu haben.

Aus diesem Ergebnisse schloss Preschern, „dass im Schellack ein Harz enthalten sei, welches ganz andern Verbindungen seinen Ursprung verdankt, als die bisher untersuchten Harze“, indem die Terpenharze durch Oxydation von Terpenen, die Harze der Umbelliferen und andere aus sauerstoffhaltigen Ölen der aromatischen Reihe, der Schellack dagegen aus gewissen Wachsarten und Fetten entstehe.

Die Methode der gemässigten Oxydation in alkalischer Lösung hat in den letzten Jahren so überraschende Aufschlüsse über die Constitution mancher Körpergruppen geliefert, dass der Versuch angezeigt schien, die nicht krystallisirbaren Bestandtheile

einiger Harze derselben zu unterziehen. Wir haben mit dem Schellack begonnen und theilen unsere bisherigen Erfahrungen über denselben mit, welche bei der grossen Schwierigkeit, welche die Untersuchung bietet, freilich noch spärliche sind.

Wir haben gefunden, dass

1. ein grosser Theil des Schellackharzes durch verdünnte Alkalien in eine balsamähnliche Masse verwandelt wird, welche wir „flüssigen Schellack“ nennen,

2. das vom Schellackwachs befreite Harz bei der Oxydation mit Permanganat in stark alkalischer Lösung eine reichliche Ausbeute an Azelaänsäure gibt.

Verhalten gegen Ätzalkalien.

Für eine Reihe von technischen Verwendungen wird der Schellack von Wachs befreit. Dies geschieht durch Kochen mit verdünnten Sodalösungen. Ein passendes Verhältniss ist z. B. 100 Theile Schellack, 50 Theile kohlen-saures Natron und 2000 Theile Wasser. Sobald sich das Wachs im geschmolzenen Zustande an der Oberfläche angesammelt hat, lässt man erkalten, hebt das erstarrte Wachs ab und filtrirt die Flüssigkeit, falls eine vollständigere Reinigung erwünscht ist. Aus dem Filtrate fällt das Harz beim Ansäuern in bröckeligen Massen aus, die zusammengeschmolzen die Härte des rohen Schellacks haben und beim Kochen mit Wasser zwar weich werden, aber nicht schmelzen.

Wird Schellack hingegen längere Zeit mit concentrirten Sodalösungen gekocht, so erstarrt er nach dem Ausfällen nicht mehr vollständig, sondern bleibt weich.

Diese Veränderung rührt davon her, dass ein Theil des Harzes in eine balsamähnliche, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Masse übergegangen ist.

Diese Umwandlung geht weit rascher und vollständiger vor sich, wenn man mit kaustischen Alkalien kocht, z. B. 1 *kg* Schellack mit 300 *g* Natronhydrat und 20 *l* Wasser. Das Harz wird vorher durch Kochen mit kohlen-saurem Natron in der oben beschriebenen Weise von Wachs befreit. Eine nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen herausgenommene Probe lässt beim Ansäuern schon

nicht mehr hartes, sondern klebriges Harz ausfallen. Die Flüssigkeit wird unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers zwei Stunden im Sieden erhalten, dann erkalten gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Harz scheidet sich zum Theile an den Wänden der Gefässe ab, wesshalb man das Ansäuern der erkalteten Lösung am besten gleich in Schüttelflaschen vornimmt. Der andere Theil des Harzes bleibt in der Flüssigkeit suspendirt. Man schüttelt das Ganze wiederholt mit Äther aus, destillirt die Auszüge ab und erwärmt den Rückstand bis zur vollständigen Vertreibung des Äthers auf dem Wasserbade.

Wir bezeichnen dieses noch nicht ganz homogene Product als rohen flüssigen Schellack.

Die Ausbeute aus wachsfreiem Schellack beträgt circa 70%, der andere Theil des Harzes ist in mehr oder weniger dunkel gefärbte, schmierige Massen übergegangen, welche von Äther nicht aufgenommen werden.

Mischungen von flüssigem und unverändertem Schellack zeichnen sich durch ganz eigenthümliche physikalische Eigenschaften aus. Man stellt solche Gemenge am besten in der Weise her, dass man das für den Versuch bestimmte Schellackquantum in zwei Theile theilt, deren Verhältniss von dem gewünschten Consistenzgrade des Productes abhängt, den einen Theil in kohlsaurem Natron löst, den andern in den oben angegebenen Verhältnissen mit Ätznatron kocht, beide Lösungen vollständig erkalten lässt, das Wachs abhebt, die Flüssigkeiten vereinigt und mit Essigsäure ausfällt. Die ausgeschiedenen Flocken vereinigen sich beim Umrühren zu einem Harzklumpen, den man zur Entfernung der überschüssigen Säure in warmem Wasser ausknetet.

Man erhält auf diese Weise ein plastisches Harz von jedem erwünschten Grade von Weichheit.

Bei einem bestimmten Verhältnisse, welches nahezu gleichen Mengen der beiden Bestandtheile entspricht, lässt sich die Mischung zwischen den Fingern kneten, jedoch ohne daran zu kleben, und zu den dünnsten Fäden und Häuten ausziehen. Ein Kügelchen von 1g Gewicht gibt Fäden von 30m Länge und mehr, die sich dann wieder zu einer Kugel zusammenballen lassen.

Der plastische Schellack bleibt, wenn er säurefrei ist, sehr lange weich, nach mehrmonatlichem Liegen beginnt er an der Oberfläche allmählig zu erhärten.

Zur Reinigung des flüssigen Schellacks haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Das Rohproduct, wie es beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge hinterbleibt, wird mit sechs Theilen 70%igen Weingeistes und überflüssiger gebrannter Magnesia längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann in einem grösseren Gefässe mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt und mittelst eingeleiteten Wasserdampfes so lange im Sieden erhalten, bis der Alkohol vollständig verdunstet ist. Dann filtrirt man ab und wäscht den Rückstand so lange mit kaltem Wasser nach, bis ein Tropfen des Filtrates mit verdünnter Salzsäure nur mehr eine schwache Trübung gibt und extrahirt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise.

Das Filtrat enthält sodann den gesammten flüssigen Schellack in Form seines Magnesiumsalzes. Der Rückstand besteht aus überschüssiger Magnesia und dem Magnesiumsalz eines Harzes, welches sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in dunkelgefärbten, schmierigen Massen ausscheidet und nicht weiter untersucht wurde.

Aus der harzsauren Magnesia wird der flüssige Schellack durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers hat der anhaltend bei 100° getrocknete flüssige Schellack folgende Eigenschaften:

Er ist sehr dickflüssig und zäh und lässt sich zu Fäden ausziehen, beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird er dünnflüssig. In siedendem Wasser nur in Spuren löslich, wird er von Alkohol und Äther leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser gefällt.

Beim Erhitzen gibt der flüssige Schellack Wasser ab und geht beim Erkalten in eine feste Masse von muscheligen Bruch über, welche dem ursprünglichen Schellackharz sehr ähnlich ist.

Durch die Elementaranalyse lässt sich zwischen dem ursprünglichen Schellackharz und dem flüssigen Schellack kein Unterschied nachweisen.

Das der Analyse unterzogene Schellackharz war durch Lösen in Weingeist, Filtriren und mehrmaliges Ausschütteln des Filtrates mit Petroleumäther gereinigt.

	Schellackharz	Flüssiger Schellack
C.....	67·39	67·66
H	8·90	9·15
O	23·71	23·19
	<hr/> 100·00	<hr/> 100·00

Um zu einer Formel für den flüssigen Schellack zu gelangen, welche sich der Wahrheit einigermassen nähert, haben wir zunächst dessen Moleculargewicht bestimmt.

v. Schmitt und Erban¹ fanden für den Schellack folgende Säure- und Verseifungszahlen:

	Säurezahl	Verseifungszahl
Schellack, braun.....	65·1	213·3
„ orange.....	60·0	211·6

Das von uns verarbeitete Schellackharz zeigte die Säurezahl 66·0.

Für den flüssigen Schellack fanden wir die Säurezahl 204.

Oder, was dasselbe bedeutet: 1g des unveränderten Harzes benöthigt zu seiner Absättigung 0·066g, dagegen 1g des flüssigen Schellacks 0·204g Kalihydrat. Die letztere Zahl ist nahezu dreimal so gross, wie die erste, das Molekül des flüssigen Schellacks enthält somit drei Carboxylgruppen für je eine im unveränderten Schellack. Der flüssige Schellack enthält somit mindestens drei Carboxylgruppen, der feste Schellack ist als ein inneres Anhydrid des flüssigen aufzufassen.

Bezeichnet man mit *M* das Moleculargewicht des flüssigen Schellacks, so ergibt sich dasselbe aus der Säurezahl (204) und

¹ Sitzb. d. kais. Akad. II. Nov. 1886.

aus dem Moleculargewichte des Kalihydrates ($56 \cdot 1$) nach der Gleichung:

$$M: 3 \times 56 \cdot 1 = 1000 : 204$$

somit

$$M = 825.$$

Unter Berücksichtigung des oben angeführten Resultates der Elementaranalyse kann man nun dem flüssigen Schellack die Formel $C_{46}H_{72}O_{12}$ (Moleculargewicht 816) beilegen.

Flüssiger Schellack	
Gefunden	Berechnet für $C_{46}H_{72}O_{12}$
C. 67·66	67·65
H 9·15	8·82
O —	23·53
	100·00

Die Erdalkalisalze des flüssigen Schellacks sind in kaltem Wasser in jedem Verhältnisse löslich, fallen jedoch beim Kochen als zähe, am Boden haftende Flüssigkeiten aus, die sich beim Erkalten wieder vollständig lösen. Verdunstet man die Lösungen über Schwefelsäure, so erhält man erst vollständig durchsichtige Rückstände, welche aber nach einiger Zeit in Folge der Bildung von mikroskopischen Sprüngen opak werden. Sie sind sehr spröde, leicht pulverisierbar und auch nach dem vollständigen Trocknen noch leicht löslich in kaltem Wasser.

Das Magnesiumsalz erhielten wir auf demselben Wege, welchen wir bei der Reinigung des flüssigen Schellacks eingeschlagen haben, nämlich durch Kochen der alkoholischen Harzlösung mit Magnesia, Verdünnen mit Wasser und Filtriren. Beim Abdampfen der Lösung setzt sich meist etwas beim Erkalten nicht mehr lösliches Harz ab, von welchem man abgiesst, bevor man weiter concentrirt.

Die Analyse ergab einen Magnesiagehalt, welcher der Formel des basischen Salzes $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$ annähernd entspricht:

Gefunden	Berechnet für $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$
MgO 9·57	9·11

Das Baryumsalz wird erhalten, wenn man die alkoholische Harzlösung mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthalëin als Indicator genau titrirt, filtrirt und die klare Flüssigkeit verdunstet.

Blei-, Silber-, Zinksalze bringen in den Auflösungen der harzsauren Magnesia weisse Niederschläge hervor, welche sich beim Erwärmen zu harzigen Klumpen vereinigen.

Oxydation mit Permanganat.

Zur Oxydation wurden je 100g Schellack in 50g Natriumcarbonat und 2000g Wasser gelöst und nach dem Erkalten vom Wachs abfiltrirt. Das Filtrat wurde nach Zusatz einer concentrirten Lösung von 30g Kalihydrat mit einer Lösung von 150g Kaliumpermanganat in 4l Wasser vermischt. Die Abscheidung des Manganhyperoxydes geht sehr langsam vor sich, ist sie beendet, so wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich ein Niederschlag von harzartigem Aussehen abscheidet. Man schüttelt mehrmals mit Äther aus, kocht die nach dem Abdestilliren der Auszüge verbleibenden Rückstände wiederholt mit Wasser aus, wobei man jedesmal vollständig erkalten lassen muss, um den Harztheilchen Zeit zu lassen, sich zu Boden zu setzen. Die Lösungen werden abgegossen und auf dem Wasserbade zum Trocknen verdampft. Die Abdampfrückstände befreit man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser von geringen Mengen anhaftenden Harzes.

Das Product besteht aus grösseren, rein weissen Blättchen, welche alle Eigenschaften der Azelaïnsäure zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden, die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C.....	57·28	57·45
H.....	8·81	8·51
O.....	—	34·04
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·00

Bei einem in dieser Weise ausgeführten Oxydationsversuche erhielten wir 20g Azelaïnsäure aus 100g Schellack.

Das gleichzeitig entstehende, in Äther leicht lösliche Harz ist identisch mit dem oben beschriebenen flüssigen Schellack, es verdankt seine Entstehung der Gegenwart von Ätzkali.

Wir haben das von der Azelaïnsäure getrennte flüssige Harz neuerdings oxydirt und stets wieder Azelaïnsäure erhalten.

Zu erwähnen ist noch, dass neben dieser Säure auch buttersäureartig riechende Producte in nicht unbeträchtlicher Menge auftreten, welche wir jedoch nicht weiter analysirt haben.

Man kann, wenn man die Oxydation mit dem unangegriffenen Theile des Harzes immer wieder von Neuem vornimmt, zuletzt das ganze Harz in Azelaïnsäure und Fettsäuren überführen.

Die Ergebnisse der Oxydation mit Permanganat bestätigen somit die Vermuthung Preschern's, dass das Schellackharz in naher Beziehung zu den Fettsubstanzen stehe, sie scheinen uns beweisender als die mit der Kalischmelze erhaltenen Resultate, insbesondere als über die Ausbeuten, welche bei dieser Reaction erhalten wurden, nichts bekannt geworden ist und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die Azelaïnsäure aus dem Schellackwachs entstanden sei. Es sind gerade die grossen Ausbeuten an Azelaïnsäure, auf welche wir besonderes Gewicht legen.

Im Anschlusse an diese Untersuchung des Schellackharzes, welche wir noch lange nicht abgeschlossen haben, hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit F. Ulzer das Studium des Schellackwachses begonnen. Es sind bisher Ceryl- und Myricylalkohol im reinen Zustande daraus isolirt worden. Wie es scheint, sind dieselben im Schellackwachs nicht ausschliesslich an Fettsäuren, sondern mindestens zum Theile an Harzsäuren gebunden. Es wäre dies von besonderem Interesse, da Ester von Harzsäuren mit den höheren Gliedern der Fettalkoholreihe bisher nicht bekannt sind.
