

Über das Verhalten des veratrum-sauren Kalkes bei der trockenen Destillation

von

Dr. **Wilhelm Heinisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1893.)

Vor etwa 11 Jahren haben Goldschmiedt und Herzig¹ gefunden, dass bei der trockenen Destillation anissauren Kalkes als flüchtige Zersetzungsproducte Anisol, Phenol und Anissäuremethylester gebildet werden und im Destillationsrückstande Salicylsäure und α -Oxyisophtalsäure als Kalksalze nachzuweisen sind. Während für die Bildung der übrigen bei dieser Reaction entstehenden Substanzen bereits vielfach analoge Beobachtungen bekannt waren, ist die Bildung des Anissäuremethylesters und noch dazu in so erheblicher Menge unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auffallend und musste, als noch allein dastehend, zur Fortsetzung dieser Untersuchungen veranlassen.

So unternahm denn auch später H. Meyer² unter der Leitung Goldschmiedt's die Untersuchung des Kalksalzes einer dimethoxylierten Benzoësäure, nämlich der Dimethyl- α -Resorcyssäure bei der trockenen Destillation, kam aber zu einem wesentlich verschiedenen Resultate, indem er fand, »dass, abgesehen von dem Hauptvorgange, der Bildung des Dimethylresorcins, wohl eine stattgehabte Verseifung von Methoxygruppen zu verzeichnen war, jedoch weder eine Bildung des dem Anissäuremethylester entsprechenden Methylesters der

¹ Monatshefte für Chemie, 3, 126.

² Monatshefte für Chemie, 8, 435.

α -Resorcylicarbonsäure, noch eine solche des dem Phenol entsprechenden Resorcins.

Diese so auseinandergehenden Ergebnisse liessen es daher wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten anderer aromatischer Äthersäuren zu untersuchen, und es wurde auf Veranlassung Herrn Prof. Goldschmiedt's zunächst das Studium der Veratrumsäure in dieser Richtung unternommen.

80 g des vollständig trockenen Kalksalzes der Veratrumsäure wurden in einer ter-Meer'schen Retorte über freiem Feuer erhitzt, bis kein Destillationsproduct mehr überging. Um Verluste zu vermeiden empfiehlt sich dabei die Anwendung eines langen Kühlrohres, weil eine grosse Menge weisser Dämpfe auftritt, die sich nur schwer condensiren lässt. Es wurden circa 20 cm^3 eines gelben, theerartig riechenden Öles erhalten, das zum Theil krystallinisch erstarrte. Um eine Abtrennung der sauren Substanzen von neutralen vorzunehmen, wurde mit Natronlauge geschüttelt, dann, ohne die Trennung der Schichten abzuwarten, mit Äther extrahirt. Dieser ätherische Auszug wurde nun mit Chlorcalcium gut getrocknet, filtrirt und mittelst eines in eine Spitze ausgezogenen Scheidetrichters tropfenweise in ein kleines, auf dem Wasserbade befindliches Retörtchen einfliessen gelassen, so dass nach dem Abdunsten des Äthers der Rückstand auch gleich direct abdestillirt werden konnte.

Das nahezu farblose Destillat erstarrte bald zu einem krystallinischen Kuchen, der von einem Öl durchtränkt war. Durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier wurde der krystallinische Theil, im Gewichte von circa 13 g, möglichst scharf vom flüssigen getrennt, hierauf im Vacuum destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte feste Product stellt ein Aggregat zarter, rein weisser Schüppchen dar, die bei 58° schmelzen und bei 283° sieden. (Matsmoto¹ beschreibt den Siedepunkt des Veratrumsäuremethylesters als »um 300°« liegend.)

0.2442 g Substanz ergaben 0.5503 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

¹ B. XI, 1, 128.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$
C	61·46	61·22
H	6·02	6·12

Die beobachteten Eigenschaften, sowie die bei der Analyse gefundenen Zahlen beweisen, dass der krystallinische Körper Veratrumsäuremethylester ist. Zur völligen Identificirung wurde noch ein Theil des gereinigten Esters mit Kalilauge längere Zeit gekocht, dann die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Abdunsten des Äthers zurückbleibende weisse krystallinische Masse zeigte den Schmelzpunkt (178°). Reine Veratrumsäure verflüssigt sich bei 181°.

In dem flüssigen, vom Ester abgesaugten Destillationsantheile war voraussichtlich noch Veratrumsäuremethylester gelöst. Um ihn davon zu befreien, wurde das Öl mit Kalilauge am Rückflusskühler längere Zeit gekocht. Nach dem Verseifen des eventuell vorhandenen Esters und Ausschütteln des nicht Verseifbaren mit Äther, konnte in der That durch Ansäuern der wässerigen Flüssigkeit und nachheriges Umkrystallisiren des ausgefallenen Productes circa 1 g einer Säure erhalten werden, die durch ihren Schmelzpunkt sich mit Veratrumsäure identificirte.

Das besprochene, durch Äther zuletzt extrahirte Öl wurde getrocknet, destillirt und ergab im Ganzen circa 11 g. Alkalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung wurden von ihm nicht reducirt. Von der zwischen 202—203° übergelenden Fraction ergaben 0·2126 g Substanz 0·5429 g Kohlensäure und 0·1363 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases}$
C	69·64	69·56
H	7·12	7·24

Wenn auch schon durch Analyse und Siedepunkt dieses Destillationsproduct genögend als Veratrol charakterisirt

erscheinen konnte, so wurde, um alle Bedenken zu heben, die Verbindung auch noch mit Jodwasserstoffsäure gekocht und constatirt, dass sie sich hiebei in Brenzcatechin verwandelt. Das Reactionsproduct hat nämlich nach öfterem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 104° , reducirt Fehling'sche Lösung und alkalische Silberlösung und zeigt die dem Brenzcatechin eigenthümliche Eisenreaction.

Merkwürdigerweise zeigte jedoch das aus dem Destillate gewonnene, mit aller Sorgfalt gereinigte Veratrol mit Eisenchloridlösung immer eine deutliche, wenn auch schwache Rothfärbung, die dem zur Controle aus Guajacol dargestellten Veratrol nicht eigenthümlich ist. Es haften also diesem Destillationsproducte offenbar Spuren eines Körpers an, den abzutrennen nicht möglich war.

Nun blieb noch jener Theil des mit Kalilauge geschüttelten Destillates zu untersuchen übrig, der von der Lauge gebunden wurde, also aus Säuren, eventuell Phenolen bestehen konnte. Er wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Äther ausgeschüttelt und dieser abdestillirt. Es blieb ein gelblichbrauner, theilweise krystallinischer Rückstand, der sich ziemlich leicht in Wasser löste und der, mit Natriumcarbonatlösung versetzt und neuerdings mit Äther geschüttelt, an diesen circa 2 g eines bei 200° siedenden Öles abgab. Ein Tropfen davon mit Wasser geschüttelt und hierauf mit concentrirter Eisenchloridlösung versetzt, zeigte intensive Grünfärbung; doch gaben die von dem Präparate ausgeführten Analysen für Guajacol noch zu hohe Kohlenstoffzahlen. Es wurde daher die noch restirende ganz geringe Menge mit Kalilauge aufgenommen und ein Wasserdampfstrom durchgeleitet. Das so erhaltene wässrige Destillat gab nach der Extraction mit Äther und Verdunsten desselben einige ölige Tröpfchen, die mit Eisenchlorid dieselbe rothe Reaction, wie sie, allerdings weniger intensiv, beim Veratrol beobachtet worden war, zeigten. Die Substanzmenge war aber leider für eine Analyse unzureichend.

Nun wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibende schwach gelblich gefärbte Öl ging bei

200° über. Gegen Schluss der Destillation färbte sich der Retortenrückstand braun, und nach dem Erkalten konnten am Thermometer gelbe Kryställchen wahrgenommen werden, die nach dem Trocknen zum grössten Theil bei 160—162° schmolzen, bis bei 182° auch der Rest zusammenschmolz. Sie zeigten Löslichkeit in kohlen-saurem Natron und wurden beim Ansäuern in Form von weissen Flöckchen wieder ausgefällt. Auf eine Analyse musste aus Mangel an Material verzichtet werden.

Das auf diese Weise gereinigte Destillat, abermals analysirt, ergab nun Zahlen, welche, wenn auch noch immer im Kohlenstoffgehalte etwas zu hoch, doch mit genügender Sicherheit darthun, dass die in Frage stehende Substanz im Wesentlichen Guajacol war.

Es gaben 0·3254 g Substanz 0·8142 g Kohlensäure und 0·1948 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \end{cases}$
C	68·24	67·74
H	6·65	6·45

Aus dem ursprünglichen, mit Kalilauge und Äther geschüttelten Destillate gingen in den Äther Veratrol und Veratrumsäuremethylester. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern ein Ätherextract gewonnen, der bei Gegenwart von Natriumcarbonat an Äther Guajacol abgab, während aus dem Rückstande durch Ansäuern, Schütteln mit Äther und Abdestilliren desselben noch eine bräunliche Krystallmasse erhalten werden konnte. Dieser Rückstand wurde zunächst mit Wasser ausgekocht, wobei sich eine schwarze Schmiere abschied. Das Filtrat davon zeigte Fällbarkeit mit Bleiacetat und wurde so lange tropfenweise mit diesem Reagens versetzt, bis die Farbe des Anfangs sich braun ausscheidenden Niederschlages in Weiss überzugehen anfang. Das Filtrat davon wurde nun mit Bleiessig gänzlich ausgefällt und der Niederschlag sowohl, als auch das dazugehörige Filtrat entbleit. Die Fällung

durch Schwefelwasserstoff war Anfangs dunkelroth, und erst nach wiederholtem Kochen und abwechselndem Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde sie schwarz, filtrirte aber immer noch trübe. Erst nach dem Kochen mit Thierkohle und erneutem Einleiten von Schwefelwasserstoff konnte ein klares Filtrat erhalten werden, das dann im Kohlensäurestrom eingedampft wurde. Nach dem Erkalten schossen aus den Flüssigkeiten gelbliche Nadeln an, die nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Sublimation ganz rein erhalten werden konnten und nun feine schneeweiße Nadelchen vorstellten, deren Schmelzpunkt von 176° zeigte, dass hier Veratrumsäure vorlag.

Der Destillationsrückstand, eine schwarze, grösstentheils aus Kohle und kohlensaurem Kalk bestehende poröse Masse, wurde mit Alkohol ausgekocht, der jedoch nur ein wenig schwarzer Schmiere entnahm. Darauf wurde der kohlige Rückstand am Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, abfiltrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers blieb eine erhebliche Menge eines dickflüssigen braunen Rückstandes, der in Wasser gelöst und mit Bleiacetat gefällt wurde, worauf Niederschlag sowie Filtrat durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Aus ersterem resultirte ein wenig einer dunkel gefärbten Schmiere, das Filtrat aber gab nach dem Eindampfen im Kohlensäurestrom, Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation im Vacuum ein krystallinisch erstarrendes Destillat. Durch Absaugen wurden einige Tropfen eines Öles gewonnen, das mit Kalilauge eine prachtvolle Blaufärbung zeigte, die allmählig in Grün und schliesslich in Braun überging. Leider konnte die diese Reaction veranlassende Substanz aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Dagegen war es ein Leichtes, die abgepresste kleine Krystallmenge durch Umkrystallisiren aus Benzol in Form von weissen Blättchen rein zu erhalten und sie sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als durch ihre qualitativen Reactionen als Brenzcatechin zu erkennen.

Fasst man das Resultat der Untersuchung kurz zusammen, so ergibt sich, dass bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes unter den beobachteten Bedingungen als Hauptreactionsproducte Veratrumsäuremethylester und Veratrol

neben wenig Guajacol und Veratrumsäure aufgefunden wurden. In grösster Menge entsteht der Ester.

Im Destillationsrückstande konnte nur eine geringe Quantität Brenzcatechin constatirt werden. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass das bei der Destillation des anissaurén Kalkes entstehende Phenol dagegen im Destillate aufgefunden wurde.
