

Über die trockene Destillation des Kalksalzes der Diäthylprotocatechusäure

von

Dr. **Wilhelm Heinisch.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1894.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt,¹ dass bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalkes unter den flüchtigen Zersetzungsproducten vorzugsweise Veratrumsäuremethylester aufgefunden wird, dass mithin die Reaction in analoger Weise vor sich geht, wie seinerzeit an dem anissauren Kalke² beobachtet worden ist. Es erschien wünschenswerth zu untersuchen, ob eine aromatische Äthersäure mit höheren Alkylen ein ähnliches Verhalten zeigen werde, und da Herr Dr. J. Herzig mir eine ausreichende Menge Diäthylprotocatechusäure überliess, so habe ich diese Frage zunächst an dieser Substanz geprüft.

Die diesmal, da augenblicklich eine Kupferretorte nicht zur Verfügung stand, in einer Glasretorte ausgeführte trockene Destillation des Kalksalzes ergab eine viel geringere Ausbeute und dementsprechend viel grössere Mengen an zurückbleibender Kohle wie in der analogen früheren Untersuchung bei Anwendung einer ter-Meer'schen Retorte beobachtet wurde. 65 g des bis zum constanten Gewicht scharf getrockneten Kalksalzes gaben 13 g eines braunen, öligen, angenehm riechenden Destillates, das sofort mit Kalilauge und Äther geschüttelt wurde. Die gut

¹ Monatshefte, XIV, 455.

² Monatshefte, III, 126.

getrocknete Ätherlösung ergab nach dem Abdampfen des Äthers 5 g eines flüssigen, braunen Rückstandes. Dieser wurde nun der Destillation unterworfen. Da ein constanter Siedepunkt nicht zu beobachten war, überdies im Destillate bald eine Ausscheidung feiner, bei 55° schmelzender Nadelchen erfolgte (der Schmelzpunkt des Diäthylprotocatechusäureesters liegt nach Herzig bei 56—57°) so wurde das ganze Destillat mit Kalilauge gekocht. Hierdurch musste der erwartete Ester verseift werden und dessen Anwesenheit indirect durch den Nachweis der entstandenen Diäthylprotocatechusäure sichergestellt werden. Das nicht verseifbare Product wurde im Wasserdampfstrom abdestillirt.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Äther bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers schoss aus dem Extracte ein Haufwerk feiner Nadelchen an, die von der nicht unbedeutlichen Menge sie verunreinigender, brauner Mutterlauge erst durch wiederholtes Waschen mit kleinen Quantitäten Äther befreit und dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in Form schneeweisser Nadelchen vom Schmelzpunkte 163° erhalten wurden. Dies stimmt mit dem von Herzig zu 165—166° angegebenen Schmelzpunkt so nahe, dass von einer Analyse der Krystalle Abstand genommen werden konnte und dass damit die Natur des oben besprochenen Esters als Diäthylprotocatechusäureäthylester unzweifelhaft erwiesen ist.

Es blieb nun noch der aus dem verseiften Gemenge mit Wasserdampf abdestillirte Antheil zu untersuchen. Derselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, getrocknet und ging von 220—250° in Form eines gelblichen Öles über, das, nachdem bei der vorigen Untersuchung in der analogen Partie Veratrol gefunden worden war, Diäthylbrenzcatechin sein sollte. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmte auch auf diese Annahme, der jedoch um mehr als 2% zu hoch sich ergebende Kohlenstoffgehalt und die ein weiteres Fractioniren nicht mehr zulassende, geringe Menge an Material machten leider dessen genaue Identificirung mit dem aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Diäthylbrenzcatechin nicht gut möglich. Das Product gab keine Eisenreaction. Es gelang hingegen sehr gut,

das zu erwartende Monoäthylbrenzcatechin aus dem in Alkali löslichen Theile des ursprünglichen Destillates nachzuweisen, indem dieser angesäuert und mit Äther extrahirt wurde. Die nach dem Abdampfen des Äthers übrig bleibende Flüssigkeit ging der Hauptmenge nach von 220—240° über. Es wurde neuerdings fractionirt und die von 240—241° übergehende, ölige Flüssigkeit zur Analyse genommen.

0·3227 g Substanz ergaben 0·8205 g Kohlensäure und 0·2097 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} \{ OC_2H_5 \\ \} OH \end{matrix}$
C	69·34	69·57
H	7·22	7·24

Das so erhaltene, meines Wissens bisher noch nicht dargestellte Monoäthylbrenzcatechin repräsentirt sich als schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, darin nicht sich auflösendes Öl, das jedoch leicht gelöst wird durch Zusatz von wenig Alkohol. Setzt man einen Tropfen Eisenchlorid zu dieser Lösung, so wird dieselbe vorübergehend grün gefärbt, um dann rasch einer braunen Färbung Platz zu machen. Zusatz von etwas Natriumcarbonat verwandelt diese Färbung in schmutzig violette Reactionen, die an die des Guajacols und des Brenzcatechins lebhaft erinnern, nur dass sie bei letzterem in viel intensiverem Grade zu beobachten sind.

Untersuchung des kohligen Rückstandes.

Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und das Filtrat mit Äther extrahirt. Der getrocknete Ätherextract gab 1 g eines bei 240° übergehenden, rasch erstarrenden Öles, das auch überdies noch durch Schmelzpunkt (101°) und Eisenreaction als Brenzcatechin erkannt wurde.

Überblickt man also die gefundenen Resultate, so ist die Bildung des Äthylesters, der als Kalksalz angewendeten Äthyläthersäure — und zwar geschieht diese Bildung in

überwiegendem Antheile — von Interesse. Die nebenhergehende Bildung von Monoäthylbrenzcatechin, das vermuthlich ebenfalls gebildete Diäthylbrenzcatechin, sowie endlich das im Destillationsrückstande nachgewiesene Brenzcatechin erinnern lebhaft an die Verhältnisse, wie sie bei der trockenen Destillation des veratrum-sauren Kalkes beobachtet werden konnten.
