

Chemische Untersuchung des Bernsteins

(II. Mitteilung)

Von

LEOPOLD SCHMID und FAJEK TADROS

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

Nach der bisherigen Zerlegung des Bernsteins, die durchaus noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, schien es wichtig, über den Hauptbestandteil dieses Harzes, der für die enorme chemische Widerstandsfähigkeit verantwortlich ist, Klarheit zu bekommen. Dieser Hauptteil, Sukzinin genannt, ist einem dehydrierenden Abbau sehr leicht zugänglich, wobei er überwiegend zu Pimanthren und einem Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$ führt. Der letztere mußte zwecks Konstitutionsermittlung einer weiteren Untersuchung zugeführt werden, da er zufolge seines Fp. mit keinem der bekannten Trimethyl-Naphthalin identisch schien.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{14}$ wurde die Dehydrierung des Sukzinins mit Selen, wie ¹ angegeben, durchgeführt. Ein Unterschied besteht nur darin, daß das vorher nicht aufgespaltene Sukzinin zur Reaktion verwendet wurde, da nach ¹ alle Fraktionen des Sukzinins die gleichen Dehydrierungsprodukte geben.

Bei der Destillation des Reaktionsgemisches enthielt das zwischen 110 und 130° bei 0·4 mm Hg übergehende Öl in der Hauptsache den gesuchten Kohlenwasserstoff. Aus 215 g hatten sich 28 g gebildet. Sein Rohpikrat schmolz bei 97°; aus CH_4O unsharp bei 120°. Nach seiner Isolierung aus dem Pikrat wurde der Kohlenwasserstoff zwischen 125 und 130° bei 0·4 mm destilliert und neuerlich in das Pikrat verwandelt. Dessen Fp. lag nun konstant und scharf zwischen 138 und 139·5°. Ein Teil davon wurde zum Styphnat umgesetzt, das konstant zwischen 130 und 131° schmolz. Analysen sowie Fp. von Pikrat und Styphnat sprachen zwar für das 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin, doch lagen die Kohlenwasserstoff-Fp. um 5° auseinander. Der Vergleich mit den entsprechenden Derivaten des 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalins, für den

¹ Liebigs Ann. Bd. 503, S. 269.

wir Herrn Dr. GOLDBERG in Zürich bestens danken, gab zweifellos Identität mit diesen.

Zur Ortsbestimmung der Seitenketten wurde mit KMnO_4 oxydiert. Aus 10.05 g wurde 1.05 g saures Oxydationsprodukt erhalten. Um das Säuregemisch durch Destillation reinigen zu können, wurde es durch Diazomethan verestert. Zwischen 110 und 120° und 0.4 mm destillierte als Hauptmenge ein Öl, welches nach Abkühlen mit fester Kohlensäure teilweise erstarrte, so daß Kristalle vom Öl abtrennbar waren. Diese wurden als Hemimellithsäure-Trimethylester erkannt.

Das Filtrat gab mit Salpetersäure eine Säure vom Rohschmelzpunkt 224—228°. Diese wurde nach der Methode von E. SPÄTH und F. KUFFNER² mittels Ammoniak in die Imidkarbonsäure übergeführt und durch Mischschmelzpunkt als Trimellithsäure identifiziert. Sie lag aber nur so spurenweise vor, daß ihr Auftreten auf geringe Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückgeführt werden könnte. Bemerkenswert ist, daß Mellophanensäure nicht zu fassen war. Darüber sollen weitere Oxydationsversuche Klarheit bringen.

Beschreibung der Versuche.

Die Zerlegung des Bernsteins (Herkunft Ostsee) als Succinum gruss. von der Firma Merck bezogen, erfolgte nach¹; auch die Dehydrierung wurde in der dort beschriebenen Weise in 3 Chargen zu je 75 g Sukzinin ausgeführt. Pikrat aus Bernstein 137—138°, Agathalin-pikrat 138—139°, Mischschmelzpunkt 137—138°, Styphnat aus Bernstein 127—129°, Agathalin-styphnat 130°, Mischschmelzpunkt 128—129°.

Oxydation.

Insgesamt wurden 10 g Kohlenwasserstoff in 3 Chargen zu gleichen Teilen oxydiert. Durch Erwärmen leicht beweglich gemacht, war er nach Schütteln mit 100 cm³ Wasser im 3-l-Kolben fein verteilt. Zu dieser Emulsion setzten wir unter gleichzeitigem Erwärmen am Wasserbad innerhalb 300 Stunden 34.9 g KMnO_4 . Anfangs erfolgte schneller Verbrauch. Nach Zusatz von 70 cm³ konzentrierter Salzsäure lösten wir den Braunstein durch Einleiten von SO_2 auf und extrahierten mit Äther. Der Ätherrückstand wurde mit NaOH aufgenommen und zwecks Entfernung der

² Ber. D. ch. Ges. 64, S. 375.

nichtsauren Teile die alkalische Lösung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach Ansäuern mit Salzsäure nahmen wir die sauren Anteile in Äther auf. Der braune Ätherrückstand wog 1.05 g. Diese wurden mit ätherischer Diazomethanlösung (zweimal aus je 5 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet) verestert. Nach Verdampfen des Äthers ging zwischen 110 und 120° bei 0.4 mm die Hauptfraktion über und eine geringe, kaum wägbare Menge zwischen 120 und 135°, auf die verzichtet werden mußte. Der Hauptteil blieb auch bei Eis-Kochsalz-Kühlung ölig und erstarrte nur zum Teil unter der Einwirkung von fester Kohlensäure. Das Öl ließ sich von den Kristallen mittels Filtration durch ein gehärtetes Filter trennen.

Die Kristalle zeigten den Rohschmelzpunkt zwischen 88 und 93°, der nach Umkristallisation aus CH₄O konstant bei 100 bis 101° lag.

1.872 mg Substanz gaben 5.175 mg AgJ.

Ber. für C₉H₃O₃ (OCH₃)₃: 36.9%.

Gef: 36.54%.

Aufarbeitung des Filtrates.

Das gelbe Öl ließ sich mit Salpetersäure $d = 1.3$ am Wasserbad leicht verseifen. Es erfolgte rasche Lösung. Die Salpetersäure wurde sehr vorsichtig weggedampft und der Rückstand mit Säure gleicher Konzentration und schließlich mit konzentrierter Säure abgeraucht. Es hinterblieb ein fester weißer Körper vom Schmelzpunkt 224—228° im evakuierten Rohr.

Ein Teil davon wurde nach SPÄTH und KUFFNER mit 12%igem wässrigen Ammoniak versetzt und im Sublimationsrohr zur Trockene eingedampft. Zwischen 300 und 310° 12 mm sublimierten weiße Kristalle, die den Vakuumschmelzpunkt 263—266° hatten. Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.