

Über Bernstein

(III. Mitteilung)

Von

LEOPOLD SCHMID und HUGO KÖRPERTH

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingelangt am 17. Jänner 1935, Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1935)

Etwa 65% des Bernsteins bleiben nach langandauernder Behandlung mit heißem Alkohol ungelöst zurück. Dieser Sukzinin genannte Anteil bedingt hauptsächlich die Widerstandsfähigkeit des Harzes gegen Lösungsmittel und chemische Einwirkungen. Bei unseren bisherigen Arbeiten über Bernstein wurden nun zuerst am Sukzinin Versuche zwecks Konstitutionsermittlung vorgenommen und dieses einem dehydrierenden Abbau unterzogen^{1, 2}. An Dehydrierungsprodukten ließen sich in der Hauptsache zwei Kohlenwasserstoffe fassen. Einer ist identisch mit Pimanthren, während der zweite seiner Bruttoformel, ferner seinen Pikrat- und Styphnat-Schmelz- und -Mischschmelzpunkten zufolge auf das 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin schließen ließ. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes selbst lag aber um 4° tiefer, als von L. RUZICKA³ für das Agathalin angegeben ist. Zwecks Sicherstellung der Struktur unseres Kohlenwasserstoffes wurde nun ein Oxydationsversuch² unternommen, ohne daß dadurch eine Klärung hätte herbeigeführt werden können.

Nach neuerlicher Beschaffung von Ausgangsmaterial konnte nun die Oxydation mit Erfolg durchgeführt werden. Als Oxydationsprodukte ließen sich die bereits früher² beobachtete Hemimellitensäure in Form ihres Trimethylesters und nunmehr auch die Benzol-1, 2, 3, 4-Tetrakarbonsäure in Gestalt ihres Tetramethylesters kristallisiert fassen. Der Vergleich erfolgte durch Mischprobe.

¹ Liebigs Ann. 503, S. 269.

² Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 420, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 630.

³ Helv. chim. Acta XIII, S. 1411.

Gewiß würden diese zwei Säuren auch aus dem 1, 2, 8-Trimethylnaphthalin entstehen können, doch scheidet diese Möglichkeit aus, da dieses ein Pikrat vom Schmelzpunkt 133° und ein Styphnat vom Schmelzpunkt $144\cdot5^{\circ}$ geben müßte, während unsere entsprechenden Verbindungen die Schmelzpunkte der 1, 2, 5-Derivate zeigen. Der bei der Dehydrierung des Sukzinins neben dem Pimanthren auftretende Kohlenwasserstoff ist also Agathalin, das ist 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin.

Beschreibung der Versuche.

Der verwendete Bernstein war als Succinum gruss. von der Fa. Merck bezogen. Die Abtrennung des Sukzinins erfolgte nach ¹. Dehydriert wurden 100 g Harz mit 150 g Selen; die ersten sechs Stunden zwischen 260 und 280° , dann 24 Stunden bei 350° . Die Dehydrierungsprodukte wurden nach ¹ aufgearbeitet. Reinausbeute der Fraktion B 1·22 g.

Oxydation.

1·10 g Kohlenwasserstoff wurden in einem 3-l-Kolben mit 80 cm^3 Wasser emulgiert und innerhalb 300 Stunden am siedenden Wasserbad mit einer wässrigen Lösung von 10·92 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach Lösen des Braunsteins durch schwefelige Säure wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen; die sauren Anteile wurden dem Äther durch 2 norm. Natronlauge entzogen und nach Ansäuern wieder in Äther aufgenommen. Rohausbeute an saurem Oxydationsprodukt 0·48 g. Zur weiteren Reinigung und Trennung der Säuren wurde dreimal mit Diazomethan — aus je 5 cm^3 Nitrosomethylurethan bereitet — behandelt. Das Estergemisch destillierte in einer Fraktion I zwischen 110 und $140^{\circ}/0\cdot4\text{ mm}$ und in einer zweiten, II, zwischen 140 und $180^{\circ}/0\cdot4\text{ mm}$. Aus dem farblosen Öl I schieden sich beim Abkühlen reichlich Kristalle ab. Diese wurden mit eisgekühltem Äther gewaschen und dann aus absolutem Äther umkristallisiert. Schmelzpunkt 101° .

1·700 mg Substanz gaben nach PREGL-ZEISEL 4·562 mg AgJ.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$: 36·90% OCH_3 .

Gef.: 35·45%.

Fraktion II kristallisierte zunächst nicht; das Öl erstarrte wohl im Kohlensäureschnee, schmolz jedoch bei Raumtemperatur wieder. Es mußte noch zweimal bei $0\cdot2\text{ mm}$ destilliert werden, bis

sich eine geringe Kristallmenge aus dem Destillat ausschied. Anhaftendes Öl wurde durch eisgekühlten absoluten Äther weggewaschen. Umkristallisieren aus Methanol führte zu Nadeln, die in eine Kapillare sublimiert wurden.

Schmelzpunkt 129° . Mischprobe mit 1, 2, 3, 4-Benzoltetrakarbonsäure $129\cdot5$ — $130\cdot5^{\circ}$.

1·810 mg Substanz gaben nach PREGL-ZEISEL 5·310 mg AgJ.

Ber. für $C_{10}H_2O_4(OCH_3)_4$: 40·02% OCH_3 .

Gef.: 38·76%.