Ueber zwei neue Zersetzungsproducte aus dem Guajakharz ;

von *H. Hlasiwetz* und *L. Barth* *).

Eine frühere Untersuchung des Guajakharzes **) hat eine krystallisirte Säure kennen gelehrt, aus deren Zersetzung das Guajacol und das Pyroguajacin hervorgeht. Es lagen schon damals einige Beobachtungen vor, die zu einer Fortsetzung des Studiums dieser Säure sowohl wie des Harzes aufforderten, und wir theilen hier mit, wie durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf die Harzsäure ein Körper entsteht, dessen Auftreten unter den Zersetzungsproducten einer Harzsäure neu und interessant ist.

Als es sich gezeigt hatte, daß derselbe so wie aus der krystallisirten Harzsäure auch aus dem gereinigten Harz gewonnen werden kann, bedienten wir uns zu seiner Darstellung natürlich des letzteren, und befolgten dabei das nachstehende Verfahren.

Ein Theil Guajakharz wurde mit 3 bis 4 Theilen Aetzkali, welches in sehr wenig Wasser gelöst war, in einer Silberschale erhitzt. So lange das Kali nicht als Hydrat schmilzt, schwimmt die Harzmasse zäh und klumpig auf der Lauge. Erhitzt man jedoch weiter, so löst sich das Harz nach und nach unter Schäumen zu einer homogenen Masse auf.

In diesem Zeitpunkte muß man das Feuer entfernen weil sonst leicht die Einwirkung mit einem Verkohlen und Verglimmen der Masse schließt.

*) Mitgetheilt aus den Sitzungsberichten der k. Academie der Wissenschaften in Wien.

**) Diese Annalen CXIX, 266; Acad. Sitzungsberichte Bd. XLIII, S. 463. Vergl. auch die vorläufige Notiz in Bd. XLVIII, S. 1.

Man bringt sofort Wasser hinzu, und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction. Durch dieses Sättigen scheidet sich eine gewisse Menge einer schwarzen theerigen Masse ab, während man zugleich einen schwachen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren wahrnimmt.

Man läßt erkalten, filtrirt durch ein nasses Filter, und schüttelt die Flüssigkeit so lange mit Aether aus, als dieser sich noch färbt.

Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wird unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die beim Filtriren des Schwefelblei's ablaufende Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt; sie wird eingedampft und der Krystallisation überlassen *).

Der ersten Krystallisation folgt eine zweite, langsamere, wenn man die Mutterlaugen verdunstet. Die letzten, schon sehr braunen und dicken Antheile derselben wurden bei Seite gestellt. Diese erstarrten nach sehr langem Stehen breiartig, und waren erfüllt von einer weissen krümlichen Ausscheidung, die einer zweiten Verbindung angehören, auf welche wir zurückkommen.

Die Krystalle der ersten wurden noch mit Thierkohle behandelt. Sie sind farblos, gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, und erscheinen unter dem Mikroskop als übereinandergeschobene Aggregate oder zerklüftete Nadeln.

*) Die vom Bleiniederschlage abgelaufene Flüssigkeit enthält keinen wesentlichen Bestandtheil mehr. Wir haben uns trotzdem des Verfahrens bedient, die neue Substanz durch ihre Bleiverbindung abzuscheiden, weil wir fanden, daß auf diesem Wege die Reinigung derselben schneller und mit geringerem Verlust gelingt, als durch Krystallisiren und Entfärben mit Kohle.

Mit einem Polarisationsmikroskop betrachtet zeigten sie keine Farbenererscheinungen.

Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht ganz leicht, beim Erwärmen vollständig, und krystallisiren ziemlich bald wieder heraus. Sehr leicht lösen sie sich in Weingeist, weniger leicht aber doch vollständig in Aether.

Ihre wässrige Lösung reagirt sauer und ist herbe süßlich von Geschmack.

Sie giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive, schön dunkelblaugrüne Färbung, die auf Zusatz von Alkalien dunkelroth wird. Alkalien für sich färben die Lösung der Säure nur unbedeutend, wenn sie rein ist. Bemerkt man hierbei eine grüne Färbung, so rührt dieß von einem Gehalt an der zweiten Substanz her, den man durch wiederholtes, wo möglich fractionirtes Umkrystallisiren beseitigen muß.

Salpetersaures Silberoxyd bleibt in der Kälte unverändert, beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak wird es reducirt. Eine alkalische Kupferoxydlösung bleibt beim Erhitzen klar.

Die Säure schmilzt bei 199° C. (uncorrigirt). Trocken destillirt giebt sie ein schon im Halse der Retorte erstarrendes Oel.

Das Krystallwasser, welches sie enthält, entweicht bei 100° .

Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_6O_4 \cdot H_2O$ für die lufttrockene, und $C_7H_6O_4$ für die wasserfreie Substanz, und dieselbe fanden wir in einigen Salzen wieder.

- I. 0,301 Grm. trockene Substanz gaben 0,6005 Kohlensäure und 0,1111 Wasser.
- II. 0,3048 Grm. trockene Substanz gaben 0,6085 Kohlensäure und 0,1112 Wasser.
- III. 0,3387 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0357 Wasser.
- IV. 0,3484 Grm. lufttrockene Substanz verloren 0,0367 Wasser.

		berechnet	I.	II.
C_7	84	54,5	54,4	54,5
H_8	6	3,9	4,0	4,0
Θ_4	64	41,6	—	—
	154	100,0.		

		berechnet	III.	IV.
$\text{C}_7\text{H}_8\Theta_4$	154	—	—	—
$\text{H}_2\Theta$	18	10,4	10,5	10,5
	172.			

Die Säure mit kohlensaurem Kalk gesättigt gab ein undeutlich krystallisirendes Kalksalz, für welches gefunden wurde :

0,3158 Grm. (bei 130° getrocknet) gaben 0,4894 Kohlensäure und 0,1127 Wasser.

0,2646 Grm. (bei 130° getrocknet) gaben 0,094 schwefelsauren Kalk.

Damit stimmt die Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{Ca}\Theta_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\Theta$:

		berechnet	gefunden
C_7	84	42,0	42,2
H_8	8	4,0	3,9
Ca	20	10,0	10,4
$\Theta_{6,5}$	88	—	—
	200.		

Ein in derselben Weise dargestelltes Barytsalz war amorph; es gab bei 160° getrocknet 31,1 pC. Baryum. Die Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{Ba}\Theta_4$ verlangt 31,0 pC.

Die Salze der Alkalien sind für die Analyse nicht geeignet.

Der kreideweiße Niederschlag, welchen Bleizucker in einer Lösung der Säure hervorbringt, ist amorph. Seiner Zusammensetzung nach ist er ein basisches Salz dieser Säure.

0,408 Grm. Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0,2809 Kohlen-
säure und 0,042 Wasser.

0,3647 Grm. Substanz (bei 130° getrocknet) gaben 0,2518 Bleioxyd.

Diese Zahlen nähern sich der Formel $C_7H_5Pb\Theta_4 \cdot Pb_2\Theta$.

		berechnet	gefunden
C_7	84	17,5	18,7
H_5	5	1,0	1,1
Pb_3	310,8	64,8	64,1
Θ_6	80	—	—
	<hr/> 479,8		

Löst man dieses Salz in verdünnter Essigsäure, so krystallisirt aus der allmähig verdunstenden Lösung das einbasische Salz in wohlausgebildeten kleinen Krystallen. Aus den Mutterlaugen schiefen andere Krystalle an, die viel bleireicher sind. Das erstere Salz bei 120^0 getrocknet gab :

0,3054 Grm. Substanz gaben 0,3514 Kohlensäure und 0,0598 Wasser.

0,3177 Grm. Substanz gaben 0,1414 Bleioxyd.

Die Formel $C_7H_5Pb\Theta_4 \cdot H_2\Theta$ verlangt :

		berechnet	gefunden
C_7	84	30,6	31,4
H_7	7	2,5	2,2
Pb	103,6	41,4	41,3
Θ_6	80	—	—
	<hr/> 274,6		

Das Product der trockenen Destillation der Säure erwies sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als Brenzkatechin.

0,3178 Grm. Substanz gaben 0,7592 Kohlensäure und 0,167 Wasser.

	$C_6H_6\Theta_2$	gefunden
C	65,4	65,1
H	5,4	5,8

Dem Angeführten zufolge hat unsere Säure dieselbe Formel wie die Protocatechusäure Strecker's, die Carbohydrochinonsäure von Hesse, die Oxysalicylsäure von Kolbe und Lautemann, die Hypogallussäure von Matthiessen

und Foster *), und wie diejenige endlich, welche durch Spaltung des Maclurins (der s. g. Moringerbsäure) mit Kalihydrat entsteht **).

Mit der letzteren Säure konnten wir sie direct vergleichen, und wir glauben behaupten zu können, dafs sie mit ihr identisch ist.

Wir fanden alle qualitativen Reactionen vollständig dieselben, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkte ***).

Verschieden war blofs die äufsere Form, in der das Kalk- und Barytsalz sich zeigten.

Diese Salze mit der aus Maclurin bereiteten Säure dargestellt krystallisirten ziemlich leicht und schnell, während das Kalksalz der Säure aus Guajakharz viel langsamer krystallisirte, das Barytsalz ganz amorph blieb.

Diese Verschiedenheit scheint jedoch nur von den Mengen abzuhängen, in welchen man die Salze darstellt. Als wir eine kleinere Menge der ersteren Säure zum Gegenversuch mit kohlensaurem Baryt absättigten, trocknete auch diefsmal die Lösung beim Stehen amorph ein, während sie früher krümeliche Krystalle angesetzt hatte.

Characteristisch für diese Salze ist die schön violette Färbung, welche ihre Lösungen auf Zusatz von Eisenoxydsalzen annehmen. (In der früheren Abhandlung steht irrthümlich Eisenoxydsalzen.) Diese war bei beiden Säuren völlig gleich.

*) Diese Annalen Supplementbd. I, 333 und II, 378.

**) Diese Annalen CXXVII, 351; Acad. Sitzungsber. Bd. XLVII, S. 10.

***) In der Abhandlung über das Maclurin ist der Schmelzpunkt der durch Zersetzung mit Kali erhaltenen Säure falsch notirt (170° statt 195°).

Bei der Beschreibung der Darstellung dieser Säure aus dem Guajakharz haben wir einer Substanz Erwähnung gethan, welche aus den letzten Mutterlaugen nach langem Stehen sich ausscheidet.

Diese ist von der beschriebenen Säure völlig verschieden; wir erhielten sie jedoch nur aus dem Guajakharz, nicht, oder nur spurenweise aus der krystallisirten Harzsäure oder deren Kalisalz.

Wir haben sie so gereinigt, dafs wir sie von den Mutterlaugen durch starkes Pressen zwischen Leinwand trennten, mit Thierkohle entfärbten, 5–6 mal auflösten und sich wieder ausscheiden liefsen.

Die Wiederholung dieser Operation ist nothwendig, weil ihr sonst leicht eine kleine Menge der ersteren Säure beigemischt bleibt, wie die Analysen der ersten herausgefallenen Parteen zeigten, die immer niedriger im Kohlenstoffgehalt waren, als die letzten. Die Substanz theilt ziemlich die Löslichkeitsverhältnisse der ersteren Säure. Im trockenen Zustand erscheint sie als ein weisses mehliges Pulver, welches unter dem Mikroskop kaum Spuren von Krystallisation zeigt. Die freiwillig verdunstende alkoholische Lösung trocknet warzig und rissig, firnifsartig ein.

Die Menge der Substanz, die wir erhielten (aus einem Pfund Harz kaum 3 Grm.), reichte zu einer vollständigen Untersuchung nicht aus.

Wir können für ihr Wiedererkennen daher vorläufig nur einige ihrer Reactionen anführen und verschieben ein eingehenderes Studium auf später.

Das auffallendste Verhalten zeigt sie gegen Alkalien. Selbst die geringsten Spuren geben in wässriger Lösung damit vermischt und der Luft ausgesetzt eine prächtig smaragdgrüne Färbung, die bald sehr intensiv wird.

Durch diese Reaction dürfte sie, wo sie sich auch finden mag, besonders characterisirt sein.

Ihre wässrige Lösung giebt ferner mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth werdende Färbung.

Sie reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen; bei Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte.

Mit einer Trommer'schen Kupferlösung erhitzt scheidet sich Kupferoxydul aus.

Essigsäures Bleioxyd erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen, beim Erhitzen der Flüssigkeit grünlich werdende, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit röthlicher Farbe, die beim Stehen grünlich und beim Erwärmen gelbgrün wird. Auf Zusatz von Braunstein färbt sie sich in der Kälte olivengrün, in der Wärme schmutzig roth.

Die Analysen der bei 150° getrockneten Substanz haben ergeben :

- I. 0,3079 Grm. Substanz gaben 0,7326 Kohlensäure und 0,1766 Wasser.
 II. 0,3106 Grm. Substanz gaben 0,7360 Kohlensäure und 0,1790 Wasser.

	In 100 Theilen :	
	I.	II.
C	64,89	64,62
H	6,37	6,40

Formeln, welche diesen Zahlen entsprechen, wären $C_9H_{10}O_3$, $C_{12}H_{14}O_4$ und $C_{15}H_{18}O_5$.

Sie verlangen :

	$C_9H_{10}O_3$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{15}H_{18}O_5$	gefunden
C	65,1	64,9	64,7	64,8
H	6,0	6,3	6,5	6,4

Der Körper ist eine Säure und zersetzt kohlensaure Salze ziemlich leicht. Versuche, krystallisirte Verbindungen zu erhalten, die wir freilich nur mit sehr kleinen Mengen Substanz anstellen konnten, waren indeß bis jetzt vergeblich.

Ueber einen neuen, dem Orcin homologen
Körper;
von *Denselben*.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung über das Guajakharz ließen es wissenswerth erscheinen, welchen Erfolg das dort befolgte Verfahren bei anderen Harzen wohl haben würde.

Wir haben zunächst die Reaction mit dem Galbanumharz wiederholt, und erhielten eine sehr merkwürdige krystallisirte Substanz, *die fast alle Eigenschaften des Orcins zeigt, und ihrer Zusammensetzung nach in der That als das nächste Homologe desselben betrachtet werden muß.*

Die Darstellung derselben ist sehr einfach. Galbanumharz, von dem man durch Alkohol die gummösen Bestandtheile abgetrennt hat, wird mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theilen Kalihydrat so lange geschmolzen, bis die Masse homogen ist. Die Zersetzung verläuft unter starker Entwicklung aromatischer Dämpfe und starkem Schäumen. Man bringt sofort nach dem Schmelzen Wasser hinzu, versetzt mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt nach dem Erkalten, schüttelt die Flüssigkeit zwei- bis dreimal mit Aether aus, destillirt die ätherische Lösung, dampft den Rückstand noch etwas im Wasserbade ein, bringt ihn dann in eine Retorte und destillirt über freiem Feuer.