

Röhren in offenen Hülsen erreicht werden. Ich will nur erwähnen, dafs in den *beiderseits offenen* eisernen Röhren, welche zur Aufnahme der zugeschmolzenen Röhren dienen, dieselbe Temperatur vorhanden ist, welche das oben eingesetzte Thermometer anzeigt; ferner, dafs wenn ein Rohr auch mit der allergröfsten Heftigkeit explodirt, der Apparat, der weder beschwert noch mit seinen Füfsen an der Unterlage befestigt zu werden braucht, sich nicht vom Platze rührt. Das Thermometer bleibt vollkommen unversehrt und es explodirt keine der anderen zugeschmolzenen Röhren mit, wenn nicht die Gründe dazu in ihr selbst vorhanden sind.

Herr Mechanikus Desaga in Heidelberg verfertigt diese Apparate in allen nur gewünschten Gröfsen und mit jeder beliebigen Anzahl von Röhren. Da ich solche Oefen seit etwa einem Jahr benutze und im Vergleich zu anderen Einrichtungen sehr vortheilhaft gefunden habe, so wollte ich nicht versäumen, auf dieselben aufmerksam zu machen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck *).

I. Ueber einige Harze (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali);

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

Als Fortsetzung unserer früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand **) berichten wir hier noch über die Re-

*) Aus d. Sitzungsberichten d. K. Acad. d. Wissensch. zu Wien mitgetheilt.

**) Diese Annalen CXXXIV, 265; CXXXVIII, 61.

sultate, die mit den Harzen von Xanthorrhoea hastilis (Acaroidharz), von Ferula persica (Sagapenum), von Pastinaca opopanax (Opopanax), dann mit der Myrrhe, dem Aldehydharz und Acrylharz erhalten wurden, und haben nur vorauszuschicken, dafs wir stets blofs die durch Auflösen in Alkohol, Abdestilliren dieser Lösung und Fällung des Rückstandes mit Wasser gereinigten Pflanzenharze verwendet haben. Wie in unseren früheren Versuchen wurden auf einen Theil Harz drei Theile festes Aetzkali angewendet.

Die wesentlichen Zersetzungsproducte fanden sich wie früher immer in dem ätherischen Auszug der mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze.

Aus der von diesem Auszug getrennten wässerigen Flüssigkeit erhielten wir keine anderen Producte.

Mit Ausnahme eines neuen Körpers aus dem Opopanax waren alle dießmal erhaltenen Zersetzungsproducte identisch mit den schon früher beschriebenen, und unsere lange Beschäftigung mit denselben machte das Wiedererkennen sehr leicht. Wir haben jedoch alle Sorgfalt auf das Vergleichen derselben verwendet und auch einige derselben nochmals analysirt.

Acaroidharz.

Nach den Erfahrungen von Stenhouse enthält dieses Harz etwas Zimmtsäure und Benzoësäure präformirt, liefert bei der trockenen Destillation Phenylsäure neben kleinen Mengen Benzol und Cinnamol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure (diese Annalen LVII, 84).

Bekanntlich ist das Harz ein geschätztes Material zur Darstellung der letzteren Säure in den chemischen Fabriken.

Diese Thatsachen liefsen uns erwarten, dafs das Acaroidharz zu denjenigen gehört, die mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure geben, und wir fanden wirklich, dafs die Aus-

heute an dieser Säure so reichlich ist, dafs es zur Darstellung derselben am meisten empfohlen werden kann.

Das Harz verschmilzt leicht unter Entwicklung eines aromatischen Dampfes, und beim Absättigen der Schmelze scheidet sich sehr wenig unzersetzt aus. Bedeutend ist die Menge flüchtiger Fettsäuren, die sich bilden. Aus dem ätherischen Auszug krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers bald eine ansehnliche Menge *Paraoxybenzoësäure*. In den braunen Mutterlaugen dieser fanden wir aufserdem etwas *Resorcín*, die von uns zuerst aus der Benzoë erhaltene *Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure* *) und *Brenzkatechin*.

Der Gang, diese Körper zu isoliren, war folgender :

Die mit Wasser verdünnte Mutterlauge wurde mit Soda-lösung bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste das Resorcín und das Brenzkatechin, die ihres Theils durch essigsäures Bleioxyd getrennt und in bekannter Weise gereinigt wurden.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde wieder mit Schwefelsäure übersättigt und nochmals mit Aether behandelt.

Nunmehr löste der Aether die Doppelsäure und die Reste von Paraoxybenzoësäure. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde auf dem Wasser-

*) Die Analyse der letzteren (vgl. diese Annalen CXXXIV, 278) ergab :

0,2952 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,0336 Wasser.

0,2606 Grm. trockene Substanz gaben 0,549 Kohlensäure und 0,0962 Wasser.

$C_{14}H_{12}O_7$		gefunden
C	57,5	57,5
H	4,1	4,1
$C_{14}H_{12}O_7$	berechnet	gefunden
2 H_2O	11,0	11,3.

bade von der größten Menge der vorhandenen flüchtigen Säuren befreit und dann durch wiederholte Behandlung mit Bleizuckerlösung die beiden Säuren geschieden.

Der Bleiniederschlag enthält nach der ersten Fällung bei weitem nicht die ganze Menge vorhandener Doppelsäure, weil noch Essigsäure gegenwärtig ist, in der ein Theil des Niederschlags sich wieder löst. Darum muß die von der Fällung getrennte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit nochmals eingedampft, der trockene Rückstand wieder gelöst und gefällt werden u. s. w.

Von 18 Loth gereinigten Harzes erhielten wir 36 Grm. Paraoxybenzoësäure, 4 Grm. Resorcin, etwa 5 Grm. Brenzcatechin und 6 $\frac{1}{2}$ Grm. der Doppelsäure.

Sagapenum.

Es bedarf sehr anhaltenden Schmelzens, um das Sagapenum mit Kali zu oxydiren, aber die Zersetzung ist dann so vollständig, daß beim Absättigen der Schmelze nur sehr wenig einer humusartigen Substanz sich ausscheidet.

Der ätherische Auszug hinterläßt einen krystallisirbaren Syrup. Mit Wasser verdünnt und mit Bleilösung behandelt, fällt eine ganz geringe Menge eines grauen Niederschlags, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Spur eines noch stark gefärbten, undeutlich krystallinischen Körpers liefert, dessen Reaction mit Eisenchlorid roth ist, der seiner geringen Menge wegen aber nicht so weit gereinigt werden konnte, um zu vergleichen, ob er, was wahrscheinlich ist, mit den Körpern von ähnlichem Verhalten aus der Benzoë und dem Drachenblut übereinkommt *).

Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit entbleit und eingedampft lieferte viel *Resorcin*, und es könnte, ginge

*) Diese Annalen CXXXIV, 281.

die Oxydation des Harzes leichter von statten, das Sagapenum als ein gutes Material zur Gewinnung des Resorcins bezeichnet werden.

0,2812 Grm. Substanz gaben 0,671 Kohlensäure und 0,143 Wasser.

	$C_6H_6O_2$	gefunden
C	65,5	65,1
H	5,5	5,6.

Flüchtige Fettsäuren fanden sich beim Sagapenum nur Spuren.

Opopanax.

Dieses Harz verschmilzt mit Kali nicht schwer und giebt beim Absättigen der Schmelze wenig Ausscheidung.

Der ätherische Auszug gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt und mit essigsauerm Bleioxyd gefällt wurde.

In dem Niederschlag ist eine Verbindung enthalten, die wir bisher noch nicht beobachtet hatten.

In der davon abgelaufenen Flüssigkeit fanden wir nur *Protocatechusäure* und etwas *Brenzcatechin*.

Dafs wir die Protocatechusäure diefsmal vornämlich in der von der Bleifällung getrennten Flüssigkeit und nur Spuren derselben in dem Niederschlage fanden, mufs daher rühren, dafs die Menge freier Säure in der Flüssigkeit vor der Fällung grosfs genug war, um das Bleisalz der Protocatechinsäure in Lösung zu erhalten, während die schwerer lösliche Verbindung des neuen Körpers herausfallen konnte.

Der Bleiniederschlag wurde unter heifsem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entbleite Flüssigkeit gab bei starker Concentration Krystalle, die durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Sie schiefsen langsamer an, als die der Protocatechusäure, und wenn man die erste spärliche Krystallisation entfernt, entfernt man damit auch den kleinen

Antheil dieser Säure, die der ersteren Menge noch eine schwach grüne Eisenreaction ertheilt.

Die wässerige Lösung der reinen Substanz, ziemlich stark sauer von Reaction, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-gelbe Färbung, reducirt Trommer'sche Kupferlösung, Silberlösung aber erst auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze, wird von Alkalien nicht verändert und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Niederschläge mit Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Ueber die Zusammensetzung dieser Säure werden wir später berichten. Zu einer vollständigen Untersuchung reichte bis jetzt unser Material nicht aus, dessen größter Theil uns überdiess durch einen Zufall verloren ging. Für dießmal müssen wir uns darauf beschränken, anzuführen, daß dieses Harz eine Besonderheit bietet, die bei der weiteren Prüfung seiner Bestandtheile beachtet werden muß.

Die *Myrrhe* oxydirt sich schwierig und nur zum kleinen Theil mit Kali; die Hauptmenge scheidet sich aus der angesäuerten Schmelze als zähes Harz wieder ab.

Die wesentlichsten Producte der Oxydation sind Protocatechusäure und etwas Brenzcatechin.

Vom *Aldehydharz* und dem *Acrylharz* können wir nur angeben, daß die Zersetzung sehr schwer und unvollständig von statten geht.

Sie verhalten sich auffallender Weise in dieser Beziehung wie die Harze von der Natur des Colophoniums.

Bei beiden entstehen nur Spuren eines in Aether löslichen, wie es scheint auch krystallinischen Körpers mit rother Eisenreaction.
