XXVI.

Ueber das Galbanum

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch.
zu Wien. Bd. XLIII.)

Dr. Sommer hat kürzlich gefunden, dass das Galbanum, so wie mehrere andere Harze und Schleimharze ein merkwürdiges Zersetzungsproduct, das Umbelliferon, liefert, welches dem Chinon isomer ist.

Einige Beobachtungen über das Galbanum, die Herr Ph. Mag. P. Moessmer gesammelt hat, sind darum in Rücksicht auf diesen krystallisirten Körper und als Ergänzung der älteren Untersuchungen vielleicht nicht ohne Interesse.

I. Beim Destilliren des in Stücken zerschlagenen Galbanums mit Wasser aus einer Glasretorte erhält man etwa 7 p.C. eines flüchtigen Oels von dem balsamischen Galbanumgeruch, welches bei der nächsten Rectification mit Wasser völlig farblos und ziemlich lichtbrechend erscheint.

Mit Chlorcalcium getrocknet und dann für sich destillirt, zeigt es, wenn Platindraht in die Retorte gelegt wird, bei 160° C. ein sehr constantes Sieden, und geht zwischen 160 und 165° C. fast ohne Rückstand über.

Die Partie einer dritten Rectification, die zwischen 160 und 161° C. übergegangen war, wurde analysirt.

I. 0,3197 Grm. Substanz gaben 1,034 Grm. Kohlensäure und 0,3418 Grm. Wasser.

II. 0,2115 Grm. Substanz gaben 0,685 Grm. Kohlensäure und 0,2239 Grm. Wasser.

III. 0,1915 Grm. Substanz gaben 0,620 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

Diesen Zahlen nach ist das Galbanumöl mit dem Terpentinöl isomer.

	Berechnet.	I.	II.	III.
C_{10}	88,24	88,20	88,33	88,29
H_{16}	11,76	11,88	11,76	11,77

Das spec. Gew. wurde bei 9° C. zu 0,8842 gefunden. Das Mittel aus 6 Versuchen ergab in einem Cylinder von 61 Mm. Höhe eine Ablenkung des polarisirten Strahles um 11' 20" nach Rechts.

Daraus ergibt sich die spezifische Drehkraft = 0,1857.

Der Brechungsindex des Oels ist = 1,4542.

Bei der Behandlung mit trockenem Salzsäuregas färbt sich das Oel röthlich bis purpurroth, und wird zuletzt undurchsichtig. In der Kälte scheiden sich dann nach einigen Tagen Krystalle einer Salzsäureverbindung aus, die abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt einen starken cajaputähnlichen Geruch, im Uebrigen aber so vollständig die Verhältnisse der entsprechenden, aus Terpentinöl und anderen isomeren Kohlenwasserstoffen entstehenden Salzsäureverbindungen zeigten, dass es überflüssig schien, sie noch zu analysiren. Mit verdünnter Salpetersäure übergossen und stehen gelassen, färbte sich das Oel dunkel, allein es hatte sich nach mehr als 3 Monaten keine Krystallisation eingestellt.

II. Nach dem Abdestilliren des Oels hat man in der Retorte eine harzige Masse und eine trübe Flüssigkeit, die die gummösen, schleimigen und extractiven Bestandtheile gelöst enthält und die zu einer weichen klebrigen Masse eintrocknet*). Die harzige Masse wurde mehrmals mit

*) Destillirt man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man ein trübes Destillat, welches sauer reagirt und einen fett-säureartigen, dabei schwach aromatischen Geruch besitzt. Sättigt man mit Soda, dampft, um eine Spur flüchtigen Oels zu verjagen, ein, zersetzt wieder mit Schwefelsäure und destillirt neuerdings, so lässt sich aus dem Destillat durch Sättigen mit Silberoxyd in der Hitze eine ziemliche Menge eines flockig krystallisirten weissen Silbersalzes erhalten, welches sich nach der damit vorgenommenen Analyse als metaceton-essigsäures erwies.

0,2812 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

0,300 Grm. (bei 100° getrocknet) gaben 0,1855 Grm. Silber.

	$\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{AgO}_2$.	Gefunden.
C	17,24		17,26
H	2,30		2,50
Ag	62,06		61,83

Kalkmilch ausgekocht. Man erhält nach dem Filtriren dunkelgelb gefärbte Lösungen, die mit Salzsäure versetzt das Harz in weisslichgelben Flocken fallen lassen, die leicht auszuwaschen sind.

Es erweicht und schmilzt schon in mässiger Wärme, löst sich in gewöhnlichem Aether völlig, in absolutem aber nicht ganz.

Die letztere Lösung ist dunkelgoldgelb, und hinterlässt beim Verdunsten das Harz als honiggelbe Masse, die nunmehr in Alkalien nicht völlig löslich ist.

Auch Schwefelkohlenstoff löst es nur theilweise, Alkohol am leichtesten. Es ist nicht möglich gewesen, es in eine krystallisirte Form oder in krystallisirte Verbindungen überzuführen. Auch nitrirte oder bromirte Verbindungen zu erhalten gelang nicht. Das durch Lösen in absolutem Aether und Wiederverdunsten des letzteren gereinigte, geschmolzene, völlig aschenlose Harz gab bei der Analyse:

0,243 Grm. Substanz gaben 0,642 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,264 Grm. Substanz gaben 0,6965 Grm. Kohlensäure und 0,196 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	72,05	71,93
H	8,90	8,24

In gewöhnlichem Aether völlig lösliches Harz von anderer Bereitung gab: C 71,60, H 8,44.

Johnston fand im Mittel von 5 Analysen:

C	73,9
H	8,4

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Harzes mit Salzsäure gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 100° C. erhitzt, liefert als Zersetzungsproduct Umbelliferon. Es löst sich dasselbe bei der Behandlung des Röhreninhaltes mit Wasser, während sich eine braune Harzmasse abscheidet. Zucker wurde in der Lösung nicht gefunden.

III. Das Umbelliferon wurde schon von Zwenger und Dr. Sommer auch durch trockne Destillation des Galba-

numharzes gewonnen*). Dieses so gereinigte Harz lieferte es in beträchtlicher Menge. Das rohe Destillat ist ein grünblaues Oel von mildem aromatischen Geruch, in welchem sich (oft schon im Retortenhalse) Krystalle ansetzen. Gleichzeitig bildet sich bei der Destillation etwas Wasser. Das Oel erstarrt nach kurzer Zeit völlig zu einem Krystallbrei. Man trennt den öligen Theil von dem krystallinischen durch wiederholtes Auskochen mit Wasser und Filtriren durch benetzte Filter.

Aus der Lösung krystallisirt das Umbelliferon bald heraus und ist nach dem Umkrystallisiren ganz weiss und völlig rein. Es gab in Uebereinstimmung mit den von Sommer gefundenen Zahlen:

0,1549 Grm. Substanz gaben 0,3786 Grm. Kohlensäure und 0,0534 Grm. Wasser.

	$C_6H_4O_4$	Gefunden	Sommer (im Mittel).
C	66,67	66,65	66,60
H	3,70	3,83	3,83

Der Beschreibung des Umbelliferons, die von diesen beiden Chemikern vorliegt, ist nichts hinzuzufügen. Für die Formel desselben eine Stütze möchte ein bromirtes Derivat sein, welches auf folgende Weise erhalten wurde. In eine Lösung des Umbelliferons in schwachem Weingeist wurde so lange Brom eingetragen, bis die gelbe Farbe der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Brom anzeigte. Das herausgefallene flockige Product wurde zuerst auf einem Filter vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einen Kolben gespült und mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohol erhitzt. Der Alkohol ist gelbroth gefärbt, der Rückstand weiss, und dieser in einer neuen Menge heissem Alkohol gelöst, giebt beim Auskühlen schnell drusig verwachsene krümliche Schüppchen.

Bromumbelliferon ist in Wasser ganz unlöslich. Die Lösung mit einem Alkali bewerkstelligt, zeigt einen lichtgrünen Flächenschiller, während sich das reine Umbelliferon durch einen schön blauen auszeichnet.

*) Dies. Journ., LXXXII, 499.

I. 0,3943 Grm. Substanz gaben 0,3925 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,2691 Grm. Substanz gaben 0,2680 Grm. Kohlensäure und 0,020 Grm. Wasser.

III. 0,2271 Grm. Substanz gaben 0,3213 Bromsilber.

	$C_6H_2BrO_2$.	I. u. III.	II.
C	27,06	27,14	27,16
H	0,75	0,95	0,82
Br	60,15	60,19	—

IV. Das bei der trocknen Destillation des gereinigten Harzes mit dem Umbelliferon zugleich übergehende Oel von blaugrüner Farbe kann man rein erhalten, wenn nach dem wiederholten Auskochen desselben mit Wasser die letzten Spuren Umbelliferon durch Behandlung mit ganz verdünnter Kalilauge weggenommen werden.

Der charakteristische blaue Schiller, den die kleinsten Mengen Umbelliferons in alkalischer Lösung noch geben, ist ein Anhaltspunkt, wie lange man das Oel so zu waschen habe.

Als er ganz verschwunden war, wurde mit etwas angesäuertem Wasser das Alkali entfernt und zuletzt lange mit reinem Wasser behandelt. Das Oel ist ziemlich dickflüssig und hat einen hohen Siedepunkt. Besser als durch Chlorealcium entfernt man die anhängende Feuchtigkeit dadurch, dass man es in einer Retorte, die mit einem Aspirator verbunden ist, so lange auf etwa 110^0 C. erhitzt, als sich noch ein Beschlag von Wasser im Halse zeigt.

Es wurde dann rectificirt, die ersten und letzten Portionen entfernt und die mittlere für sich aufgefangen.

Diese wurde nochmals mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Man erhielt so ein prächtig blaues Oel von so rein und tief azurblauer Farbe, wie sie eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd zeigt.

Weingeist löst es mit derselben schönen Farbe.

Es lässt sich über Aetzkalk rectificiren ohne sie zu verlieren. Alkoholische Eisenchloridlösung verwandelt sie in lichtgrün. Salpetersäure färbt das Oel in der Kälte gelbroth, beim Erhitzen dunkler.

Brom verharzt es unter starker Bromwasserstoffentwicklung. In Aetzalkalien ist es ganz unlöslich und behält die Farbe.

Durch Schwefelsäure wird es braungelb.

Der Geruch ist schwach aromatisch, der Geschmack ebenso; dann etwas kratzend und hinterher stark bitter. In einer Kältemischung wird es sehr dickflüssig ohne aber zu erstarren.

Sein Siedpunkt liegt bei 289° C.

Als man das Oel in einer langen Glasröhre, in die ein Thermometer tauchte, kochte, beobachtete man, dass anfangs das Thermometer bis 264°, dann auf 273° C. stieg, und das Oel dabei seine blaue Farbe in eine dunkelgrüne änderte. Ebenso wurden die früher blauen Dämpfe grünlich; das Thermometer erreichte endlich 289° C. und stellte sich, während es seiner ganzen Länge nach den heissen Dämpfen ausgesetzt war, völlig ein. Bei dieser Temperatur destillirte es dann auch aus einer Retorte über, und zwar mit der schönsten blauen Farbe.

Die Analysen sind mit zwei Oelen verschiedener Bereitung ausgeführt, die beide, auch ohne zuvor länger erhitzt gewesen zu sein, bei 289—290° C. abdestillirt waren.

I. 0,2188 Grm. Substanz gaben 0,6722 Grm. Kohlensäure und 0,2066 Grm. Wasser.

II. 0,1971 Grm. Substanz gaben 0,6049 Grm. Kohlensäure und 0,1870 Grm. Wasser.

III. 0,2550 Grm. Substanz gaben 0,7820 Grm. Kohlensäure und 0,2375 Grm. Wasser.

IV. 0,2398 Grm. Substanz gaben 0,7373 Grm. Kohlensäure und 0,2223 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	83,78	83,70	83,63	83,85
H	10,49	10,57	10,35	10,30

Die einfachste diesen Zahlen entsprechende Formel ist $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}$ oder $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$, welche verlangt:

C	83,91
H	10,49
O	5,60

Dafür, dass die Formel dieses Oels C_{20} oder ein Multipolum davon enthält, scheint zu sprechen, dass durch Behandlung desselben mit Kalium oder Natrium ein farbloses Oel erhalten wird, dessen Analysen auf die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ passen.

Die Operation wurde in einer aufrechtstehenden Retorte vorgenommen und das Kochen mit dem Metall so lange unterhalten, bis die Farbe des Destillats ganz verschwunden war.

Der Retorteninhalt wird gelbbraun, das abdestillirende Oel ist farblos, besitzt einen schwachen kräuterartigen Geruch und einen milden gar nicht brennenden Geschmack.

Es siedet ziemlich constant bei 254°C . und löst sich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht verändert.

Brom wirkt heftig ein.

I. 0,190 Grm. Substanz gaben 0,6176 Grm. Kohlensäure und 0,1938 Grm. Wasser.

II. 0,2738 Grm. Substanz gaben 0,8918 Grm. Kohlensäure und 0,2745 Grm. Wasser.

	Berechnet.	I.	II.
C_{20}	88,88	88,65	88,83
H_{30}	11,12	11,33	11,14

Die Formeln $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$ für das blaue Oel und $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$ für den Kohlenwasserstoff drücken die einfache Beziehung der beiden Körper zu einander aus, welche die eines Alkohols zu seinem Hydrür ist.

Zwischen diesen beiden steht das Product der Behandlung des blauen Oels mit wasserfreier Phosphorsäure.

Beim Erwärmen damit entfärbt es sich ziemlich schnell, und beim Destilliren erhält man ein gelbliches Oel mit einem schwach bläulichen Schiller. Nach dem Rectificiren siedet es bei $250\text{--}253^{\circ}\text{C}$. Der Geruch ist wenig verschieden von dem mit Kalium behandelten Oel.

I. 0,3514 Grm. Substanz gaben 1,1195 Grm. Kohlensäure und 0,3401 Grm. Wasser.

II. 0,2589 Grm. Substanz gaben 0,8235 Grm. Kohlensäure und 0,2514 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	86,88	86,75
H	10,75	10,78

Die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}$ verlangt $\text{C } 86,66$, $\text{H } 10,47$.

Somit wäre dieses Oel gegenüber dem blauen im Verhältniss eines Aethers zum Alkohol:

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}$ blaues Oel.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}$ Product der Phosphorsäurebehandlung.

$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}$ Product der Behandlung mit Natrium.

Man kennt bis jetzt ausser dem Chamillenöl wenig Oele von so eigenthümlicher blauer Farbe wie die des Galbanumöls. Das Chamillenöl, im Geruch und den übrigen Eigenschaften dem Galbanumöl sehr ähnlich, besteht nach Bornträger aus*):

C	79,8	79,8	79,5	78,2
H	10,0	10,6	10,8	—

und es ist immerhin zu beachten, dass diese Zahlen sich der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, die sich von der des blauen Galbanumöls um H_2O unterscheidet, nähern.

Sie verlangt: C 78,9, H 10,5.

Es treten ausser dem Umbelliferon, dem blauen Oel und einer kleinen Menge Wasser keine wesentlichen Producte bei der Zersetzung des gereinigten Galbanumharzes durch Hitze auf.

Einen Schluss aus diesen Zersetzungsproducten auf die Zusammensetzung des Harzes selbst zu ziehen, kann natürlich nur einen ungefähren Werth haben, da dieses keine brauchbaren Verbindungen eingeht, oder in eine Form zu bringen wäre, die eine so ermittelte Formel controliren könnte. Man hätte aber annäherungsweise vielleicht:

*) Annalen, XLIX, 273.

Harz.	Blaues Oel.		Umbelliferon.	
$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_5 = \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$				
	Berechnet.	Gefunden.	Johnston.	
C_{26}	72,8	72,0	71,9	73,9
H_{36}	8,4	8,0	8,2	8,4
O_5	18,8			
	100,0			

Setzt man in dem Harz einen kleinen Ueberschuss von Sauerstoff voraus, so würden die Zahlen ziemlich genau mit dieser Formel stimmen.

XXVII.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol.

Von

Dr. Ludwig Barth.

(Aus d. Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 43.)

Liesse sich aus dem Amylalkohol $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ durch Chlorung das Product $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ darstellen, so wäre es möglich, dass durch Behandlung desselben mit einem basischen Oxyd nach der Gleichung:

Angelicasäure entstünde, und es wäre damit ein Weg gefunden, allgemein aus der Reihe des Aethyls in die des Acryls zu gelangen.

Versuche, in dieser Richtung unternommen, bestätigen zwar diese Vermuthung nicht, führten aber doch zu einigen Thatsachen, die vielleicht der Mittheilung werth sind.

Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Amylalkohol machte vor längerer Zeit schon Cahours die folgenden Angaben:

„Leitet man Chlorgas einige Stunden durch ungefähr 30 Grm. Fuselöl, so erfolgt die Absorption anfangs unter