

charakteristische Reaktionen zeigen, und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes, ganz besonders aber durch die Bestimmung des Schmelzpunktes eines Gemisches der fraglichen Substanz mit einem Testobjekt, nachweisen. Man wird auch niemals eine quantitative Analyse eines in gerichtlichen Fällen gefundenen Alkaloides ausführen, wenn man die Identität durch qualitative Reaktionen unzweifelhaft festgestellt hat.

Außerdem ist es stets wünschenswert, das gefundene Gift als Beweismaterial aufzuheben und nicht zu quantitativen Analysen zu verbrauchen.

Harnack schreibt ferner noch, es könne der Einwand erhoben werden, daß im Verhältnis zu der eingenommenen Menge Veronal — 10 g —, die im Harn gefundene Menge sehr gering ist, da nachgewiesen sei, daß das Veronal bis zu 70% im Harn unverändert wiedergefunden werden kann und demnach mit Leichtigkeit aus dem Harn mehrere Gramm Veronal hätten isoliert werden können. Obgleich dieser Punkt mehr medizinisches als chemisches Interesse bietet, wollen wir doch darauf aufmerksam machen, daß die geringe Menge des gefundenen Veronals in diesem Falle kaum auffällig ist. Dem Patienten ist 1½ Stunde nach dem Einnehmen der Magen ausgepumpt und mit einer Lösung von Kaliumpermanganat durchgespült worden. Der Mageninhalt ist leider weggeschüttet worden, sodaß sich die Menge des noch im Magen vorhandenen Veronals nicht mehr ermitteln ließ.

Ferner konnte der Harn erst nach Infusionen von physiologischer Kochsalzlösung erhalten werden, sodaß also kein normaler Harn vorlag.

---

### Mitteilung aus dem chemisch-pharmazeutischen Institut der Universität Halle.

### Zur Kenntnis des Guajakharzes.

Von Paul Richter.

(Eingegangen den 12. III. 1906.)

Im Holz und in der Rinde verschiedener Pflanzen häufen sich in Harzgängen vegetabilische Sekrete auf, welche man als Harze bezeichnet. Sie ergießen sich entweder freiwillig aus entstandenen Spalten oder auch aus künstlichen Einschnitten nach außen. Die Harze stellt man nur wegen ihrer ähnlichen physikalischen Eigenschaften zusammen, denn in chemischer Hinsicht sind die Harzdrogen keine reinen Verbindungen, sondern Gemenge verschiedener harzartiger Körper.

Nach Tschirch's<sup>1)</sup> Untersuchungen finden sich in den Harzen als Hauptbestandteile folgende Körper:

1. Resine (Harzester oder deren Spaltlinge),
2. Resinolsäuren (Harzsäuren),
3. Resene (indifferente Körper unbekannter Zusammensetzung).

Vertreter aller drei Gruppen sollen sich nur in sehr wenigen Harzen befinden.

Das Guajakharz, in welchem nach bisherigen Untersuchungen als Harzsäuren die Guajakharzsäure, Guajakonsäure und Guajacinsäure enthalten sind, würde somit zur zweiten Gruppe zu rechnen sein. Pätzold<sup>2)</sup> will allerdings auch einen resenartigen Körper entdeckt haben, welcher von ihm selbst noch nicht näher untersucht worden ist.

Analytische Untersuchungen über die Harze liegen im allgemeinen wenig vor, und man kann sagen, daß das Guajakharz mehr als andere Harze Gegenstand vieler Untersuchungen, hauptsächlich in letzteren Jahren gewesen ist, ja man kann es wohl zu den besterforschten Harzen zählen.

Die Stammpflanze des Harzes, *Guajacum officinale*, zu der Familie der Zygophyllen gehörend, ist ein auf den westindischen Inseln und in Venezuela wachsender, immergrüner Baum. Das Harz ist in dem dunkelgrünen Kernholz bis zu 26% enthalten und wird infolge von Einschnitten in den Stamm oder durch Ausschmelzen aus dem Stamm gewonnen. Das erstere bildet die Handelssorte *Resina Guajaci in granis*, das zweite führt den Namen *Resina Guajaci in massis*. Es hat eine grünbraune Farbe, schwach aromatischen Geruch, kratzenden Geschmack und einen glasglänzenden, muscheligen Bruch und ist sehr spröde. In Alkohol, Eisessig, Chloroform ist es leicht löslich, zum Teil löslich in Aether, Benzol, unlöslich dagegen in Schwefelkohlenstoff, fetten Ölen, Petroläther.

Das Holz, welches sich durch seine große Härte und Schwere auszeichnet, wird in Gestalt großer Scheiben oder Blöcke aus Stamm und Aesten geschnitten und meistens in St. Domingo und Puerto Cabello verschifft. Im Anfang des 16. Jahrhunderts ist es nach den Angaben von Francesco Delgado und Fernandes de Oviedo nach Europa, und zwar zunächst nach Spanien eingeführt worden, um gegen die damals in Europa weit verbreitete Syphilis als Heilmittel zu dienen, denn als solches war es in Amerika unter den Indianern schon längst bekannt. Es wurde dann auch mit diesem Holze in kurzer Zeit großer Erfolg erzielt, wie z. B. im Jahre 1517 von Nikolaus Poll<sup>3)</sup> und 1518 von Leonhard Schmaus<sup>4)</sup>.

---

<sup>1)</sup> A. Tschirch: Die Harze und Harzbehälter, Leipzig 1900.

<sup>2)</sup> Pätzold: Inaugural-Dissertation, Straßburg 1901.

<sup>3)</sup> Nicolaus Poll: De Cura morbi gallici per lignum Guajacum libellus 1517.

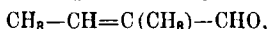
<sup>4)</sup> Leonhard Schmaus: De morbo gallico tractatus Salisburgi 1518.

Im Jahre 1519 wurde sodann von Ulrich von Hutten<sup>1)</sup> eine hochinteressante Schrift über das Guajakholz und seine Anwendung gegen Syphilis veröffentlicht. Die Heilkraft des Guajakholzes wurde hauptsächlich dem in ihm enthaltenen Harze zugeschrieben. Das Holz ist auch heute noch in der Pharmacopoea germanica als offizinelle Droge aufgeführt, und es hat im Jahre 1895 E. Riecke<sup>2)</sup> die Heilwirkung desselben wieder festgestellt.

Das Hauptinteresse am Guajakholz resp. -Harz nimmt aber jetzt nicht mehr die Medizin, sondern die Chemie für sich in Anspruch, hauptsächlich durch die Eigenschaft des Harzes, sowohl unter dem Einfluß der Luft und des Lichtes als auch von Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chlor etc. eine charakteristische Blaufärbung zu liefern.

Ueberblickt man die seither über das Guajakharz gelieferten Arbeiten, so erstrecken sie sich hauptsächlich auf die Produkte der trockenen Destillation des Harzes, auf die Trennungsmethoden der als Hauptbestandteile im Harze enthaltenen Harzsäuren und auf die Ursachen der Blaufärbung derselben.

Die trockene Destillation des Guajakharzes wurde zuerst von Unverdorben<sup>3)</sup> im Jahre 1826 vorgenommen, wobei er zwei ölige Produkte erhielt, von denen er das leichtere und flüchtigere Guajacen benannte, während er das schwerere als Guajakbrandsäure bezeichnete. Im Jahre 1854 stellte Deville<sup>4)</sup> für das leichtere Produkt, welches zwischen 118–120° siedete, die Formel  $C_8H_8O$  auf, von Völckel<sup>5)</sup> wurde es dann Guajol genannt. v. Gilm<sup>6)</sup> bestätigte 1858 die Angaben der beiden letzteren Forscher über Guajol, und Herzig<sup>7)</sup> wies dann 1882 nach, daß es mit dem von Lieben und Zeisel<sup>8)</sup> dargestellten Tiglinaldehyd:



identisch ist.

In Uebereinstimmung mit den obigen Beobachtungen erhielten O. Doebner und E. Lücker<sup>9)</sup> bei der trockenen Destillation des Harzes neben noch drei anderen Bestandteilen Tiglinaldehyd und zwar aus 400 g Harz 20 g. Letzteren identifizierten sie durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, sowie gegen  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure<sup>10)</sup>.

Das schwerere Destillationsprodukt Unverdorben's, die Guajakbrandsäure, wurde 1843 ebenfalls neben dem leichteren von Sobrero<sup>11)</sup> bei

<sup>1)</sup> Ulrich de Hutten: De Guajaci medicina et morbo gallico liber unus Morguntiae 1519.

<sup>2)</sup> E. Riecke: Die Syphilis und der Guajak, Inaugural-Dissertation, Halle a. S., 1895.

<sup>3)</sup> Unverdorben: Poggendorff's Annalen, Bd. 7, 316.

<sup>4)</sup> Deville: Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 33, 316.

<sup>5)</sup> Völckel: Liebig's Annalen, Bd. 89, 348.

<sup>6)</sup> von Gilm: Liebig's Annalen, Bd. 106, 379.

<sup>7)</sup> Herzig: Wiener Monatshefte, Bd. 118, 1882.

<sup>8)</sup> Lieben und Zeisel: Ber. d. chem. Gesellsch., Bd. 114, 932.

<sup>9)</sup> Doebner und E. Lücker: Archiv der Pharm., Bd. 234, 1896.

<sup>10)</sup> Doebner: Ber. d. chem. Gesellsch. 27, 2023.

<sup>11)</sup> Sobrero: Liebig's Annalen, Bd. 48, 19.

der trockenen Destillation erhalten und von ihm als Pyroguajaksäure, von Pelletier und Deville<sup>1)</sup> als Guajacylwasserstoff bezeichnet, und von letzterem als nach der Formel  $C_7H_8O_3$  zusammengesetzt erkannt. Völckel<sup>2)</sup> nannte es Guajakol. Durch Gorup-Besanez<sup>3)</sup> wurde es als Brenzkatechin-Monomethyläther  $C_6H_4\begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$  erkannt.

Weitere Untersuchungen der Destillationsprodukte von Hlasiwetz und Nachbauer<sup>4)</sup> ließen neben Guajakol noch das homologe Kreosol

$C_8H_8\begin{smallmatrix} CH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$  erkennen, welches auch späterhin von O. Doebner und E. Lücker<sup>5)</sup> nachgewiesen wurde.

Während von Unverdorben, Sobrero und Völckel nur ölige Destillationsprodukte erkannt wurden, erwähnen Pelletier und Deville<sup>6)</sup> eine im Harz vorkommende, krystallinische Substanz. Ebermayer<sup>7)</sup> nannte diesen Körper Pyroguajacin und stellte für ihn die Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  auf, nach der Analyse von Pelletier und Deville berechnete er die Formel  $C_{14}H_{16}O_3$ .

Außer Pelletier und Deville und Ebermayer wurde auch von Wieser, Herzig und Schiff, O. Doebner und E. Lücker Pyroguajacin nachgewiesen und genauer untersucht.

Wieser<sup>8)</sup> gab nach seinen Analysen dem Pyroguajacin die Formel  $C_{18}H_{18}O_3$ , stellte ferner Acetyl- und Benzoylverbindungen desselben dar, welche beide für zwei Hydroxylgruppen sprachen. Durch Destillation des Pyroguajacins mit Zinkstaub erhielt er einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{12}H_{12}$ , welchen er Guajen nannte.

Durch Oxydation des Guajens mit Chromsäure stellte er ein Guajenchinon von der Formel  $C_{12}H_{10}O_2$  dar. Durch Schmelzen des Pyroguajacins mit Kalihydrat gewann er einen krystallinischen Körper, welcher nach seinen Analysen der Formel  $C_{12}H_{12}O_2$  entsprach. Eine Strukturformel für Pyroguajacin aufzustellen, gelang ihm nicht. Das im Jahre 1896 von O. Doebner und E. Lücker<sup>9)</sup> dargestellte und analysierte Pyroguajacin gab andere Zahlen, welche zu der von Deville angegebenen Formel  $C_{10}H_{22}O_8$  passen. 1897 wiesen Herzig und Schiff<sup>10)</sup> im Pyroguajacin eine Methoxylgruppe nach, erhielten durch Destillation mit Zinkstaub den schon erwähnten

1) Pelletier und Deville: Liebig's Annalen, Bd. 52, 402.

2) Völckel: Liebig's Annalen, Bd. 89, 345.

3) Gorup-Besanez: Liebig's Annalen, Bd. 143, 166; Bd. 147, 247.

4) Hlasiwetz und Nachbauer: Liebig's Annalen, Bd. 106, 339, 382; Bd. 119, 277.

5) O. Doebner und E. Lücker: Arch. d. Pharm., Bd. 234, 518.

6) Pelletier und Deville: Liebig's Annalen, Bd. 52, 402.

7) Ebermayer: Journ. f. prakt. Chem., Bd. 62, 291—295.

8) Wieser: Wiener Monatshefte 1, 1880.

9) O. Doebner und E. Lücker: Arch. d. Pharm., Bd. 234, 606.

10) Herzig und Schiff: Wiener Monatshefte 18, 714; 19, 95—103.

Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{12}$  und stellten ihren Analysen entsprechend die Formel  $C_{18}H_{14}O_2$  auf.

Sie halten das Pyroguajacin für ein Monomethoxymonooxyguajen von der Formel  $C_{12}H_{10} \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ OH \end{smallmatrix}$ .

Durch Destillation des Guajakharzes mit Zinkstaub erhielt Bötsch<sup>1)</sup> neben Kreosol, Toluol, Meta- und Para-Xylol, wenig Pseudocumol, auch den Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}$ .

Mit der Zusammensetzung des Guajakharzes haben sich schon früher Thierry<sup>2)</sup> und Rhigini<sup>3)</sup> beschäftigt, welche die Guajaksäure in glänzenden Nadeln gewannen. Dem Studium des Harzes widmeten sich dann 1841 Buchner<sup>4)</sup>, Jahn<sup>5)</sup>, Johnston<sup>6)</sup>, Pelletier und Deville<sup>7)</sup>. Nach den Analysen der beiden letzteren besitzt die Guajaksäure von Thierry die Formel  $C_{13}H_{16}O_8$ . Pelletier<sup>8)</sup> isolierte eine Substanz, welche er analysierte und Guajacin nannte. Riegel<sup>9)</sup> erwähnt 1847 bei der Analyse des Harzes die Untersuchungen von Brande, Pfaff, Jahn, Buchner, Unverdorben, Schacht, Sobrero, Deville, Trommsdorf und gibt als von ihm gefundene drei Bestandteile an: 1. Guajaksäure, 2. Guajacin und 3. einen gummiartigen Extraktivstoff. Jonas<sup>10)</sup> nannte ein Produkt, welches er durch die Einwirkung von Chlor auf eine weingeistige Lösung des Guajakharzes erzeugte, Guajakharzsäure. 1859 gelang es Hlasiwetz<sup>11)</sup> durch Behandlung des Guajakharzes mit alkoholischem Kali ein krystallinisches Kalisalz zu gewinnen, aus welchem durch Abscheidung mit verdünnter Salzsäure ein krystallinischer Körper mit saurem Charakter erhalten wurde. Die Analysen von Dr. von Gilm über diesen Körper ließen auf die Formel  $C_{20}H_{26}O_4$  und auf eine zweibasische Säure schließen. Hlasiwetz gab ihr zum Unterschied von der Guajaksäure den Namen Guajakharzsäure. Durch trockene Destillation dieser Säure erhielt er das schon früher erwähnte Pyroguajacin und Guajakol. 1862 gelang es Hadelich<sup>12)</sup> einige weitere Bestandteile des Harzes zu ermitteln. Beim Auskochen des Harzes mit Kalkmilch fand er in der Lösung zunächst die von Thierry dargestellte Guajaksäure und einen gelben Farbstoff, das Guajakgelb. Das durch Filtrieren von dem Farbstoff getrennte Gemenge wurde getrocknet und nach dem Verfahren von Hlasiwetz mit alkoholischem Kali die Guajakharzsäure als Kalisalz abgeschieden. Aus der alkoholischen

1) Bötsch: Wiener Monatshefte 1, 615, 1880.

2) Thierry: Journ. d. Pharm. 1841, S. 381.

3) Rhigini: Journ. d. Chimie medicale 1836, S. 355.

4) Buchner: Buchner's Répert. N. R., Bd. 25, 370.

5) Jahn: Weckenroder's Archiv, Bd. 33, 269.

6) Johnston: Liebig's Annalen, Bd. 44, 330.

7) Pelletier und Deville: Liebig's Annalen, Bd. 52, 402.

8) Pelletier: Liebig's Annalen, Bd. 40, 305.

9) Riegel: Arch. d. Pharm. 52, 313, 1847.

10) Jonas: Arch. d. Pharm. 52, 313, 1847.

11) Hlasiwetz: Liebig's Annalen, Bd. 112, 182; 119, 266; 130, 346.

12) Hadelich: Journal f. prakt. Chem. 87, 321.

Mutterlauge gewann er nach dem Verdunsten des Alkohols und nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure durch Aetherextraktion die in Aether lösliche Guajakonsäure und das in demselben unlösliche  $\beta$ -Harz.

Für Guajakonsäure stellt er die empirische Formel  $C_{19}H_{20}O_6$ , und für das  $\beta$ -Harz  $C_{20}H_{20}O_6$  auf.

Nach geraumer Zeit haben sich dann O. Doebner und E. Lücker<sup>1)</sup> mit der Untersuchung des Harzes beschäftigt. Sie benutzten zur Darstellung der Harzsäuren das von Hlasiwetz und Hadelich beschriebene Verfahren mit geringen Aenderungen und nennen das  $\beta$ -Harz Guajacinsäure.

O. Doebner und E. Lücker bestätigen die Gegenwart von Guajakgelb und gewinnen außerdem ein ätherisches Oel, das Guajaköl, Guajaksäure können sie dagegen nicht auffinden. Das Guajaköl und Guajakgelb trennen sie von den Säuren auf Grund der Tatsache, daß beide in Alkalikarbonaten löslich sind. Das Guajaköl wurde wegen Mangel an Substanz nicht näher untersucht, vom Guajakgelb konnten sie entgegen den Angaben von Hadelich den Nachweis liefern, daß es vollständig stickstofffrei ist.

Von O. Doebner und Sauer<sup>2)</sup> wurden ferner die Harzsäuren nach einer modifizierten Trennungsmethode dargestellt, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Säuren in Lösungsmitteln beruht. Man entzieht dem mit Sand gemischten Harze zunächst mittelst Benzol die Guajakharzsäure und die Guajakonsäure, Guajacinsäure bleibt, weil in Benzol unlöslich, zurück. Aus der Benzollösung wird dann mittelst Petroläther die Guajakonsäure gefällt, während die Guajakharzsäure in Lösung bleibt und schließlich durch alkoholische Kalilauge als Kalisalz gefällt wird.

Kurz vor Abschluß meiner Versuche über das Guajakharz wurde noch von Pätzold<sup>3)</sup> in seiner Inaugural-Dissertation eine weitere Trennungsmethode der Harzbestandteile angegeben, welche hier noch erwähnt werden soll.

Durch die Resultate der in der neuesten Zeit publizierten Harzuntersuchungen von Tschirch hielt es Pätzold für geboten, gewisse Vorsichtsmaßregeln zu ergreifen, um irgend welche Zersetzung der Harzbestandteile durch angreifende Agentien zu vermeiden. Er läßt zunächst eine Anzahl der gebräuchlichsten Lösungsmittel auf das Harz einwirken und hält den Aether, in welchem nur das  $\beta$ -Harz unlöslich ist, für das geeignetste.

Durch Behandlung des Guajakharzes mit Aether erhält er einen in Aether löslichen, und einen unlöslichen Teil. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 1% Sodalösung gewinnt er aus der letzteren neben dem Guajakgelb und der Guajaksäure noch Vanillin; durch darauffolgendes Schütteln mit Kalilauge entzieht er der ätherischen Lösung Guajakharzsäure und Guajakonsäure. Aus der Lösung erhält er dann noch ätherisches Oel und einen resenartigen Körper, welcher von ihm nicht näher untersucht wurde.

<sup>1)</sup> O. Doebner und E. Lücker: Arch. d. Pharm., Bd 234, 1896; desgl. E. Lücker: Beiträge zur Erkenntnis des Guajakharzes, Inaugural-Dissert., Rostock 1892.

<sup>2)</sup> O. Doebner und Sauer: Arch. d. Pharm., Bd. 234, S. 610.

<sup>3)</sup> Pätzold: Inaugural-Dissertation, Straßburg 1901.

Aus dem in Aether unlöslichen Teil, dem  $\beta$ -Harz, gewinnt er durch Auskochen mit Wasser Saponin.

Die bei seiner Untersuchung erhaltenen Resultate stellt er, wie folgt, zusammen:

1. Die schon von Hadelich aus dem Harze dargestellten Bestandteile: Guajaksäure, Guajakgelb, Guajakharzsäure, Guajakonsäure und  $\beta$ -Harz, sind als solche im Harze enthalten und nicht etwa erst unter der Einwirkung der Agentien, die zu ihrer Darstellung benutzt wurden, entstanden.

2. Als neue Bestandteile wurden aufgefunden: ein ätherisches Oel und Vanillin neben einer nicht weiter untersuchten, vielleicht unter den Begriff der Resene zu stellenden, vaserinartigen Substanz.

3. Das Guajakgelb ist ein phenolartiger Körper, dem die Formel  $C_{10}H_9O_3 + H_2O$  zukommt.

4. An der Oxydationsreaktion beteiligt sich auch das  $\beta$ -Harz.

5. Es erscheint sehr zweifelhaft, ob die Guajakonsäure als einheitlicher Körper aufzufassen ist.

### Experimenteller Teil.

Auf Veranlassung des Herrn Professor O. Doebner beschäftigte ich mich zunächst mit den Produkten der trockenen Destillation des Guajakharzes und der Guajakonsäure. Das zu meinen Versuchen verwendete Guajakharz bezog ich von Caesar & Loretz zu Halle a. S., in fein gepulvertem Zustande.

### Trockene Destillation des Guajak-Harzes.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde die trockene Destillation des Harzes von verschiedenen Bearbeitern vorgenommen und als Destillationsprodukte des Guajakharzes 1. Tiglinaldehyd, 2. Guajakol, 3. Kreosol, 4. Pyroguajacin, und 5. bis zu  $300^\circ$  siedende Oele von kreosolartigem Geruch gewonnen. Während bisher die Destillationen nur unter gewöhnlichem Luftdrucke stattgefunden haben, zog ich es vor, um eine möglichst große Ausbeute zu erhalten und um tiefere Zersetzungen des Harzes beim Erhitzen auf höhere Temperatur zu vermeiden, die trockene Destillation im Vakuum vorzunehmen.

Eine 10 Liter fassende, tabulierte Retorte, welche 800 g gepulvertes Guajakharz enthielt, wurde mit einer Brühl'schen Vorlage und einem verkürzten Manometer verbunden und an die Saugpumpe angeschlossen. Durch den Tubus der Retorte wurde eine Kapillare, welche das Thermometer enthielt, eingefügt, um bei der Vakuum-Destillation durch geringe Luftzufuhr das Sieden des Harzes zu erleichtern. Nachdem der Apparat in der geschilderten Weise zusammengesetzt war, wurde er zunächst auf seine Dichtigkeit geprüft. Als

das Manometer ein konstantes Vakuum von 22 mm Druck anzeigte, wurde die Retorte im Luftbade (nicht über freier Flamme) erhitzt. Das Harz schmolz zu einer braunen Masse und kam allmählich unter starkem Aufblähen zum Kochen.

Es ist nötig, die Retorte nur bis zu einem Viertel mit Harz anzu füllen und sehr langsam auf höhere Temperatur zu erhitzen, da sonst ein Ueberspritzen des Harzes durch sein starkes Aufblähen unvermeidlich ist.

Von 80° ab ging zunächst ein hellgelbes, leichtflüssiges Oel über, bei höherer Temperatur wurden die Destillationsprodukte immer dunkler und dickflüssiger, bei 270° ging dann ein großer Teil konstant über, welcher im Retortenhals zu einer hellgelben, festen, harzähnlichen, durchsichtigen Masse erstarrte. Die Bildung brenzlich riechender, brauner Dämpfe zeigte dann tiefere Zersetzung und somit das Ende der Destillation an. In der Retorte blieb eine poröse, glänzende Kohle zurück. Die Menge des Destillates betrug aus 800 g angewendetem Harz 485 g.

Das Destillationsprodukt wurde hierauf mit Wasserdämpfen behandelt, mit welchen 87 g übergingen. Dieser mit Wasserdämpfen flüchtige Teil wurde dann in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung solange mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis dieselbe, welche sich anfangs dunkelbraun färbte, farblos blieb und auf Zusatz von verdünnter Salzsäure keine Trübung mehr eintrat. Die hierauf mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Aether befreit, und der Rückstand unter gewöhnlichem Drucke fraktioniert. Er destillierte bei 118° über und wurde durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und  $\beta$ -Naphthylamin mit Brenztraubensäure als Tiglinaldehyd (13 g) identifiziert.

Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,1320 gaben 0,1136 H<sub>2</sub>O und 0,3454 CO<sub>2</sub>.
2. 0,1422     "   0,1225     "   "   0,3721     "

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O:	1.	2.
C 71,43	71,36	71,36
H 9,52	9,56	9,57.

Der in Natronlauge gelöste Teil wurde mittelst Salzsäure abgeschieden, in Aether aufgenommen, der Aether nach vorherigem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Zwischen 195—220° destillierte die Hauptmenge (60 g), ein anfangs farbloses, später gelbliches Oel, über. Die Temperatur stieg dann schnell höher und es ging bei 275° eine kleine Menge dickes gelbliches



Öl über, welches im Kondensationsrohr der Retorte beim Erkalten zu Krystallen erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser zeigte es den Schmelzpunkt  $183^{\circ}$  und wurde als Pyroguajacin erkannt.

Das Destillat vom Siedepunkt  $195\text{--}220^{\circ}$  wurde noch verschiedene Male der fraktionierten Destillation unterworfen, und so zwei Fraktionen erhalten, von denen die eine zwischen  $202\text{--}204^{\circ}$ , die andere zwischen  $219\text{--}221^{\circ}$  siedete.

Die erste Fraktion gab mit Eisenchlorid Grünfärbung und reduzierte ammoniakalische Silberlösung. Die Analysen derselben ergaben folgende Zahlen:

1. 0,2002 gaben  $0,1204\text{ H}_2\text{O}$  und  $0,4965\text{ CO}_2$ .
2. 0,2130 "  $0,1247$  " "  $0,5285$  "

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ :	1.	2.
C 67,74	67,64	67,67
H 6,45	6,68	6,51.

Die andere Fraktion vom Siedepunkt  $219\text{--}221^{\circ}$  gab mit Eisenchlorid Blaugrünfärbung und reduzierte ebenfalls ammoniakalische Silberlösung. Die Analysen dieser zweiten Fraktion ergaben:

- 0,1521 gaben  $0,0897\text{ H}_2\text{O}$  und  $0,3472\text{ CO}_2$ .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ :	Gefunden:
C 62,34	62,26
H 6,49	6,55.

Aus diesen Daten ergibt sich die Identität der ersten Fraktion mit Guajakol und der zweiten Fraktion mit Kreosol.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Teil wurde in Aether gelöst und hierauf solange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis dieselbe farblos blieb. Nachdem die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, und der Aether verdunstet war, blieb eine dicke ölige von Krystallen durchsetzte Masse zurück, welche beim Fraktionieren im Vakuum von 14 mm Druck zwischen  $180\text{--}200^{\circ}$  überging. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt  $183^{\circ}$  zeigten und als Pyroguajacin festgestellt wurden.

Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige aber in verdünnter Natronlauge lösliche Teil wurde aus dieser mit verdünnter Salzsäure als eine dicke, bräunliche Masse abgeschieden, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 24 mm Druck ging zwischen  $200\text{--}230^{\circ}$  eine sehr geringe Fraktion über, die Temperatur stieg dann sehr schnell auf  $275^{\circ}$ , und wurde zwischen  $275\text{--}281^{\circ}$  die Hauptmenge auf-

gefangen. Diese nun nochmals bei 4 mm Druck destilliert, ging zwischen 255—260° über. Sie stellte eine hellgelbe, durchsichtige, harzähnliche Masse mit muscheligem Bruch dar, aus welcher sich nach dreitägigem Stehen nadelförmige Krystalle ausschieden.

Ich versuchte nun, die Krystalle in reinem Zustande zu gewinnen, was mir auch nach sehr vielen Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln gelang. Ich fand, daß das Auflösen der Substanz in Benzol und darauffolgendem Zusatz von Petroläther bis eben zur beginnenden Trübung das geeignetste Mittel zur Gewinnung der krystallinischen Substanz war. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich weiße, nadelförmige Krystalle in Büscheln ab. Als Mutterlauge blieb eine dicke, schmierige, dunkelbraune Masse zurück. Durch öfteres Umkrystallisieren des Körpers aus Benzol und Petroläther und darauf aus wässrigem Alkohol wurde er in schönen Nadeln vollständig rein gewonnen. Bei 80° getrocknet, hat er den Schmelzpunkt 107°, ist löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Ligroin und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Ferner ist er löslich in Ammoniak und Natronlauge, woraus er durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird, ein Beweis für seinen phenolartigen Charakter. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit violetter, in heißer dagegen mit rotvioletter Farbe, ist nicht sublimierbar, und durch chromsaures Kali in Eisessig nicht oxydierbar. Mit schmelzendem Kalihydrat im Silbertiegel auf 230° erhitzt, veränderte er sich nicht.

Wird die Schmelze in Wasser gelöst und Salzsäure im Ueberschuß hinzugefügt, so scheidet sich der Körper wieder in Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt 107° ab.

Die Elementar-Analyse ergab:

1. 0,1135 gaben 0,0636 H<sub>2</sub>O und 0,2891 CO<sub>2</sub>.
2. 0,1242     "     0,0724     "     "     0,3154     "

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> :	1.	2.
C 69,51	69,47	69,25
H 6,09	6,23	6,48.

Benzoylverbindung des bei 107° schmelzenden Körpers.

Die Benzoylierung des Körpers fand nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion statt. Der Körper wurde in Natronlauge gelöst und mit einem Ueberschuß von Benzoylchlorid bei stark alkalischer Reaktion unter Kühlung anhaltend geschüttelt. Nach geraumer Zeit bildete sich ein weißer, käsiger Niederschlag, welcher nach längerem Schütteln vollständig fest wurde. Nachdem das so

entstandene Produkt bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen war, wurde es aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Benzoylverbindung stellt dann farblose, prismatische, säulenförmige Krystalle dar, welche, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, den Schmelzpunkt von  $143^{\circ}$  haben.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche für die Formel  $C_{19}H_{18}O_5$  ( $C_7H_6O$ )<sub>2</sub> stimmen.

1. 0,1235 gaben 0,0575  $H_2O$  und 0,3326  $CO_2$ .

2. 0,1164 „ 0,0564 „ „ 0,3147 „

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{19}H_{18}O_5$ ( $C_7H_6O$ ) <sub>2</sub> :		1.	2.
C	73,88	73,45	73,73
H	5,22	5,17	5,38.

Die Formel würde also dafür sprechen, daß der krystallinische Körper zwei Hydroxylgruppen besitzt.

### Trockene Destillation der Guajakonsäure.

Die zur trockenen Destillation benutzte Guajakonsäure wurde von mir nach dem Verfahren von Hadelich dargestellt. Es wurden aus dem angewendeten Harze 71% Guajakonsäure erhalten, neben dieser gewann ich noch die Guajakharzsäure, Guajacinsäure und Guajakgelb, das Guajaköl konnte nicht erhalten werden.

Da es mir nur an der Gewinnung der Guajakonsäure lag, ließ ich die quantitative Bestimmung der anderen Bestandteile außer acht. Die Guajakonsäure erhielt ich durch Lösen in heißem Benzol und Eingießen dieser Lösung in Petroläther als weißes, lichtempfindliches Pulver, welches im Vakuum getrocknet, den Schmelzpunkt  $76-78^{\circ}$  zeigte.

Die Produkte der trockenen Destillation der Guajakonsäure sind zuerst von Doebner und Lückner untersucht worden. Dieselben erhielten aus 100 g Guajakonsäure 36 g Rohdestillat, in welchem sie durch Fraktionierung folgende Produkte feststellten: 1. Tiglinaldehyd (5 g), 2. Guajakol (8 g) und 3. Pyroguajacin (4 g). In den sich entwickelnden Gasen wurde neben Kohlensäure Methan nachgewiesen.

Die trockene Destillation der Guajakonsäure wurde von mir, nicht wie von Doebner und Lückner unter gewöhnlichem, sondern wie die des Harzes unter vermindertem Drucke ausgeführt. Sie lieferte neben Tiglinaldehyd, Guajakol und Pyroguajacin noch mehrere andere Produkte.

Der Destillationsapparat wurde wie vorher mit einigen Verbesserungen zusammengesetzt. Anstatt der Retorte wurde ein

Claisen'scher Kolben mit möglichst weitem Kondensationsrohr benutzt und dieser mit einem Brühl'schen Apparat verbunden, zwischen letzterem und dem Manometer wurde noch eine Saugflasche eingeschoben, welche gut abgekühlt wurde und den Zweck hatte, leichtflüchtige Dämpfe zu kondensieren. Nachdem ein konstantes Vakuum von 22 mm erreicht war, wurde der Kolben mit 175 g Inhalt im Luftbade allmählich erhitzt.

Die Säure schmolz zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Bei 80° fing eine hellgelbe Flüssigkeit an überzugehen, als 150° erreicht waren — Fraktion I — wurde die Vorlage gewechselt. Das Thermometer stieg in kurzer Zeit auf 255° — Fraktion II —, zwischen 255—263° — Fraktion III — destillierte eine hellgelbe, zähflüssige Masse über, zwischen 263—280° — Fraktion IV — das Endprodukt, eine hellbraune, beim Erkalten festwerdende, harzähnliche Substanz. Erhalten wurden:

Fraktion I, 80—140° . . . .	14 g
„ II, 140—255° . . . .	3 „
„ III, 255—263° . . . .	72 „
„ IV, 263—280° . . . .	16 „

In der Saugflasche hatte sich ein hellgelbes Oel kondensiert, welches zum Teil als Tiglinaldehyd zum Teil als Guajakol identifiziert wurde. Die erste Fraktion bestand auch zum größten Teil aus Tiglinaldehyd und Guajakol.

Die zweite Fraktion konnte ihrer geringen Menge wegen als Zwischenfraktion angesehen werden und wurde nicht näher untersucht.

In der dritten Fraktion bildeten sich nach eintägigem Stehen Krystalle, welche unter dem Mikroskop denselben Habitus zeigten, wie die bei der trockenen Destillation des Harzes gewonnenen Krystalle vom Schmelzpunkt 107°. Die Substanz wurde nun in Benzol gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt. Nach einigem Stehen bildeten sich dann nadelförmige Krystalle in Büscheln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt 107° und dieselben Eigenschaften, wie der aus dem Harz erhaltene Körper, zeigten.

Die Analysen dieses Körpers und auch die der nochmals dargestellten Benzoylverbindung gaben dieselben Werte:

Die Elementaranalyse des bei 107° schmelzenden Körpers gab: 0,1139 gaben 0,0640 H<sub>2</sub>O und 0,2897 CO<sub>2</sub>.

Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> :	Gefunden:
C 69,51	69,37
H 6,09	6,24.

Die Analyse der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$  gab folgende Zahlen:

0,1206 gaben 0,0594  $H_2O$  und 0,3255  $CO_2$ .

Berechnet für  $C_{19}H_{18}O_5 (C_7H_5O)_2$ :

C 73,88

H 5,22

Gefunden:

73,61

5,47.

Die Mutterlauge des bei  $107^{\circ}$  schmelzenden Körpers wurde nochmals mit Benzol und Petroläther versetzt und unter allmählichem Verdunsten des Lösungsmittels längere Zeit stehen gelassen. Nach 14 Tagen hatten sich wiederum Krystalle abgeschieden, welche durch Auswaschen mit einem Gemisch von Benzol und Petroläther von der Mutterlauge befreit wurden. Bei Betrachtung unter dem Mikroskop erkannte man, daß es kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von säulen- und nadelförmigen Krystallen war.

Es war nun die nächste Aufgabe ein geeignetes Trennungsmittel dieser beiden Körper zu finden.

Da ich in den nadelförmigen Krystallen den schon in der dritten Fraktion abgeschiedenen Körper vom Schmelzpunkt  $107^{\circ}$  vermutete, und dieser in heißem Wasser löslich ist, versuchte ich eine Trennung mit kochendem Wasser, welche auch zum Ziele führte. Das Gemisch wurde so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat beim Erkalten absolut nicht mehr getrübt wurde. Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden bei  $80^{\circ}$  getrocknet, und zeigten denselben Schmelzpunkt, wie die oben gewonnenen.

Der im Wasser unlösliche Rückstand, welcher sich zu einer festen Masse zusammengeballt hatte, wurde mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisiert, und bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Er bildet kleine, säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $133^{\circ}$ , ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich ist er ferner in Aetzalkalien und Ammoniak, woraus er durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird, was für einen phenolartigen Körper spricht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön violetter Farbe.

Die Analyse gab nachstehende Werte:

1. 0,1186 gaben 0,0794  $H_2O$  und 0,3216  $CO_2$ .

2. 0,1023 " 0,0687 " " 0,2778 "

Die Formel  $C_{18}H_{18}O_3$  würde diesen Zahlen entsprechen.

Berechnet für

$C_{18}H_{18}O_3$ :

C 74,42

H 6,98

Gefunden:

1.

73,95

7,44

2.

74,06

7,46.

Weitere Versuche mit diesem Körper anzustellen, war der geringen Menge wegen leider nicht möglich.

Das Produkt der vierten Fraktion wurde nochmals bei 22 mm Druck fraktioniert, und destillierte die Hauptmenge zwischen 270—273° über. Diese Substanz krystallinisch zu bekommen, gelang mir nicht; sie bildet eine hellbraune, durchsichtige, harzige Masse, ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig löslich, unlöslich in Wasser und Petroläther. In Aetzkalken löst sie sich unter Dunkelfärbung auf und wird ebenfalls durch Kohlensäure ausgeschieden.

Durch Oxydationsmittel, wie z. B. Eisenchlorid, Bleisuperoxyd etc. wird in den verschiedenen Lösungen dieser Substanz eine intensive Blaufärbung hervorgerufen, welche aber sehr wenig beständig ist.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

1. 0,2031 gaben 0,1260 H<sub>2</sub>O und 0,5438 CO<sub>2</sub>.
2. 0,2018 „ 0,1290 „ „ 0,5400 „

Die Zahlen stimmen am besten für die Formel C<sub>84</sub>H<sub>88</sub>O<sub>7</sub>.

Berechnet für	Gefunden:	
C <sub>84</sub> H <sub>88</sub> O <sub>7</sub> :	1.	2.
C 73,12	73,02	72,98
H 6,81	6,89	7,10.

Benzoylverbindung der zwischen 270—273° bei 22 mm Druck siedenden Substanz.

Da sich die Lösung der Substanz, wie vorher erwähnt, in Natronlauge nach kurzer Zeit stark dunkel färbt, und ich darin eine Oxydation der Substanz vermutete, wurde das Benzoylieren nicht nach der Schotten-Baumann'schen Methode sondern nach der von A. Einhorn<sup>1)</sup> vorgenommen.

Die Substanz (5 g) wurde mit Benzoylchlorid (5 g), worin sie sich mit fuchsinroter Farbe löste, vermischt und unter Eiskühlung und fortwährendem Umrühren Pyridin (8 g) eingetragen. Nach einigen Stunden Stehen wurde die Masse mit verdünnter Schwefelsäure mehrmals behandelt, um das überschüssige Pyridin zu entfernen. Hierauf wurde die halbfeste Masse in Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge zur Beseitigung der etwa entstandenen Benzoesäure geschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet, und aus Alkohol unter Zusatz von Wasser als weißes, voluminöses Pulver, welches den Schmelzpunkt 77—78° zeigt, erhalten. In Natronlauge ist die Benzoylverbindung unlöslich, ein Beweis für die Benzoylierung sämtlicher Hydroxylgruppen. Die

<sup>1)</sup> Einhorn: Liebig's Annalen Bd. 301, 5, 105.

Analysen lieferten Zahlen, welche für eine Tribenzoylverbindung von der Formel  $C_{84}H_{85}O_7$  ( $C_7H_5O$ )<sub>3</sub> sprechen.

1. 0,1442 gaben 0,0800  $H_2O$  und 0,3992  $CO_2$ .

2. 0,1864 „ 0,1008 „ „ 0,5160 „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{84}H_{85}O_7(C_7H_5O)_3$ :	1.	2.
C 75,86	75,50	75,49
H 5,75	6,16	6,01.

Eine zweite Vakuumdestillation der Guajakonsäure lieferte zum Teil andere Destillationsprodukte, als die erstere. Den Grund für die Bildung der verschiedenen Produkte glaube ich auf die Ausführung der Destillation zurückführen zu können. Während die erste Destillation, welche unter sehr langsamen Erhitzen der Säure auf höhere Temperatur stattfand und 7 Stunden in Anspruch nahm, hauptsächlich größere Mengen niedrigsiedender Produkte lieferte, entstanden bei der zweiten Destillation, welche von Anfang an unter sehr starkem Erhitzen vorgenommen wurde und binnen 4 Stunden vollendet war, zum großen Teil sehr hochsiedende Produkte.

250 g Guajakonsäure lieferten bei einem Vakuum von 22 mm Druck folgende Fraktionen:

(Destillationszeit 4 Stunden)			
I. Fraktion,	80—120°	. . .	8 g
II. „	120—160°	. . .	40 „
III. „	160—200°	. . .	20 „
IV. „	200—250°	. . .	3 „
V. „	250—280°	. . .	90 „

In der Vorlage und in der I. Fraktion waren Tiglinaldehyd und Guajakol vorhanden. Tiglinaldehyd wurde durch seinen Siedepunkt 118° und durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, sowie gegen  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure identifiziert.

Guajakol, vom Siedepunkt 204°, wurde durch die Eigenschaft mit Eisenchlorid grün gefärbt zu werden und ammoniakalisches Silber in der Kälte zu metallischem Silber zu reduzieren, als solches erkannt. Auch zeigt die Analyse Werte, welche für die Formel  $C_7H_8O_2$  stimmen.

0,2208 gaben 0,1316  $H_2O$  und 0,5470  $CO_2$ .

Berechnet für $C_7H_8O_2$ :	Gefunden:
C 67,74	67,56
H 6,45	6,63.

In der zweiten Fraktion bildeten sich nach 3 tägigem Stehen in geringer Menge Krystalle, welche mittelst Benzol von der Mutterlauge getrennt wurden. Der krystallinische Körper war in Benzol schwer

löslich und wurde aus diesem umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Er bildet säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 203°, ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Petroläther:

Durch weiteres Fraktionieren der dritten Fraktion wurde ein hellbraunes, dickflüssiges Oel gewonnen, welches bei 22 mm Druck zwischen 170—174° übergeht. Es hat einen kreosolartigen Geruch, färbt sich beim Stehen an der Luft vollständig dunkel, gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schöne grüne Färbung und löst sich in Aetzkalkalien unter sofortiger Dunkelfärbung.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

1. 0,2206 gaben 0,1314 H<sub>2</sub>O und 0,5454 CO<sub>2</sub>.

2. 0,2277 " 0,1369 " " 0,5628 "

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> oder (C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> ):		1.	2.
C	67,74	67,42	67,41
H	6,45	6,62	6,68.

**Benzoylverbindung** der zwischen 170—174° bei 22 mm Druck übergehenden Substanz.

Die Benzoylverbindung wurde, wie die der bei 270—273° siedenden Substanz der vorhergehenden Destillation, nach dem Verfahren von Einhorn dargestellt. Das Oel löste sich in Benzoylchlorid mit smaragdgrüner Farbe. Die erhaltene Benzoylverbindung, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete kleine, säulenförmige Krystalle, welche, bei 80° getrocknet, den Schmelzpunkt 103° haben.

Die Analyse gab Zahlen, welche für die Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O) oder C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub> sprechen.

1. 0,1840 gaben 0,0916 H<sub>2</sub>O und 0,4952 CO<sub>2</sub>.

2. 0,1801 " 0,0891 " " 0,4862 "

Berechnet für		Gefunden:	
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) oder C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> :		1.	2.
C	73,68	73,40	73,62
H	5,27	5,53	5,50.

Aus der vierten Fraktion, welche nur 5 g betrug, schieden sich nach dreiwöchentlichem Stehen blättchenförmige Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 183° hatten und sich als Pyroguajacin erwiesen.

Die fünfte Fraktion, nochmals einer Destillation bei 22 mm Druck unterworfen, lieferte ein Produkt, welches zwischen 270—273° übergeht und mit dem Destillationsprodukte von demselben Siedepunkt der ersten Destillation identisch ist. Sowohl die Analyse der reinen Substanz, als auch die der Benzoylverbindung zeigen dieselben Zahlen.



Die Analyse der Substanz gab:

0,2005 gaben 0,1278  $H_2O$  und 0,5372  $CO_2$ .

Berechnet für  $C_{24}H_{38}O_7$ :

C 73,12

H 6,81

Gefunden:

73,07

7,08.

Die Analyse der Benzoylverbindung gab:

0,1212 gaben 0,0642  $H_2O$  und 0,3353  $CO_2$ .

Berechnet für  $C_{24}H_{35}O_7(C_7H_5O)_3$ :

C 75,86

H 5,75

Gefunden:

75,45

5,88.

### Ueber die Guajakonsäure.

Auf weitere Veranlassung des Herrn Prof. O. Doebner stellte ich noch Versuche über die Natur der Guajakonsäure und ihre Beziehungen zu dem Guajakblau an.

Es lag mir nun zunächst daran, eine möglichst reine Guajakonsäure zu erhalten. Bei der sehr leichten Oxydierbarkeit der nach den bisherigen Methoden dargestellten Guajakonsäure mußte ich mein Augenmerk hauptsächlich auf die seither zur Isolierung dieser Säure aus dem Harze angewendeten Agentien richten. Um sämtliche Agentien fern zu halten, welche irgend eine Einwirkung auf die Guajakonsäure haben konnten, verwarf ich die Trennungsmethoden von Hadelich und Herzig und Schiff, und bevorzugte die modifizierte Trennungsmethode von Doebner, bei welcher nur indifferente Agentien zur Verwendung kommen, und welche darauf beruht, daß Guajacinsäure in heißem Benzol unlöslich, Guajakonsäure und Guajakharzsäure darin löslich sind, und daß aus der Benzollösung durch Petroläther nur die Guajakonsäure gefällt wird, während die Guajakharzsäure gelöst bleibt.

Die mir nach Abschluß meiner Arbeit bekannt gewordene Trennungsmethode von Pätzold<sup>1)</sup> halte ich, trotzdem er mit sehr verdünnten Lösungen von Aetzkalkalien arbeitete, wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Guajakonsäure, für nicht ganz einwandfrei.

Da mir vor allen Dingen an der Gewinnung der Guajakonsäure lag, legte ich auf Reindarstellung der Guajakharzsäure, Guajacinsäure und der anderen Nebenbestandteile keinen Wert.

500 g gepulvertes Harz wurden mit der fünffachen Menge Seesand vermischt, die Mischung so oft in einem Kolben mit Rückflußkühler mit heißem Benzol extrahiert, bis vom Benzol nichts mehr aufgenommen wurde. Die Guajakonsäure und Guajakharzsäure lösten sich in Benzol,

<sup>1)</sup> Pätzold: Inaugural-Dissertation, Straßburg 1901.

während die Guajacinsäure ungelöst zurückblieb. Beim Erkalten der Benzollösung schied sich ein Teil der Guajakonsäure aus, welcher abfiltriert wurde. Nachdem von den vereinigten Filtraten  $\frac{2}{3}$  des Benzols abdestilliert waren, wurde die Lösung zur Trennung der Guajakonsäure von der Guajakharzsäure mit der genügenden Menge Petroläther versetzt, wodurch die in Petroläther unlösliche Guajakonsäure vollständig ausgefällt wurde, während die Guajakharzsäure in Lösung blieb. Die Guajakonsäure wurde dann von der Mutterlauge abfiltriert.

Zur Reinigung der Guajakonsäure von der noch etwa anhaftenden Guajacinsäure und Guajakharzsäure, wurde sie zunächst zur Befreiung von der Guajacinsäure mit der fünffachen Menge Seesand gemischt, und im Extraktionsapparat solange mit Aether behandelt bis vom Aether nichts mehr gelöst wurde. Hierauf wurde die ätherische Lösung, um die Guajakharzsäure vollständig zu entfernen, in Petroläther unter fortwährendem Umrühren eingegossen, wodurch die Guajakonsäure als weißes, amorphes, sehr lichtempfindliches Pulver erhalten wurde.

Eine Probe mit alkoholischem Kali auf Guajakharzsäure geprüft, erwies, daß noch Spuren von derselben vorhanden waren, und wurde deshalb die erhaltene Guajakonsäure nochmals ausgefällt und so vollständig rein erhalten. Sie wurde im Vakuum getrocknet und zeigte den Schmelzpunkt 70–73°. Ein Trocknen bei höherer Temperatur hielt ich nicht für angebracht, da sich die Säure schon bei 40° blaugrün färbte, also offenbar eine Oxydation stattfand.

Bei der Reindarstellung der Säure bemerkte ich, wie schon Pätzold, daß je reiner die Säure wurde, sich die Löslichkeitsverhältnisse änderten, so brachte ich bei den letzten Reinigungsversuche die Säure mit Aether allein nicht in Lösung, sondern mußte ein Gemisch von Aether und Chloroform verwenden. Das Eingießen der ätherischen Lösung in den Petroläther darf nur in feinem Strahl stattfinden, da sonst die Säure schmierig wird, auch ist es im Sommer notwendig, den Petroläther durch Eis gut abzukühlen. Sämtliche Versuche müssen wegen der Lichtempfindlichkeit der Säure in einem dunklen Raume ausgeführt werden.

Die Guajakonsäure in diesem Zustande der Reinheit der Elementaranalyse zu unterwerfen, hielt ich nicht für maßgebend, denn die von verschiedenen Autoren ausgeführten Untersuchungen derselben zeigen sowohl in den analytischen Prozentzahlen, wie im Schmelzpunkt erhebliche Abweichungen, sodaß sehr wahrscheinlich kein einheitlicher Körper vorliegt. Von dieser Voraussetzung ging ich aus, und war

es mein Bestreben, durch Behandeln mit Lösungsmitteln eine Trennung herbeizuführen.

Je 10 g der Guajakonsäure wurden in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, ferner in Gemischen von Alkohol und Aether, Benzol und Petroläther, Eisessig und Wasser etc. gelöst, und diese Lösungen an einem dunklen Orte längere Zeit sich selbst überlassen. Um die Lösungsmittel nicht allzu schnell verdunsten zu lassen, wurden die Lösungen in Bechergläser getan und mit Uhrgläsern bedeckt.

An den ersten vier Tagen konnte an den sämtlichen Lösungen nichts Besonderes bemerkt werden; am fünften Tage hatte sich die Benzollösung, welche jetzt durch Verdunsten des Benzols sirupartig geworden war, getrübt. Eine kleine Probe auf dem Uhrglase unter dem Mikroskop betrachtet, ließ kleine, rhomboedrische Krystalle erkennen. In den sämtlichen anderen Lösungen waren keine Krystalle zu entdecken, größtenteils hatte sich die Guajakonsäure harzig abgeschieden.

Zunächst löste ich eine größere Menge Guajakonsäure in Benzol und ließ die Lösung 14 Tage an einem dunklen Orte stehen. Während dieser Zeit hatten sich in der Lösung eine ziemliche Menge Krystalle abgeschieden, von denen sich der größte Teil am Boden des Becherglases festgesetzt hatte. Zur Trennung der Krystalle von der Mutterlauge versetzte ich die dickflüssige Lösung mit wenig Benzol, saugte dann dieselbe auf der Saugplatte ab, und wusch sie mit Benzol nach. In das Filtrat wurde nochmals Benzol gegossen und acht Tage stehen gelassen, innerhalb welcher Zeit sich wiederum Krystalle, aber diesmal nur in geringer Menge, gebildet hatten. Dieselben wurden wie vorher von der Mutterlauge getrennt, und zur letzteren zum dritten Male Benzol gegeben und wiederum sich 14 Tage selbst überlassen. Irgend welche Abscheidung von Krystallen hatte nicht mehr stattgefunden, auch nachdem die Lösung noch 14 Tage gestanden hatte. Die Mutterlauge hielt ich nun für vollständig von der krystallinischen Substanz befreit. Nachdem das Benzol verjagt war, blieb eine braune, harzige, durchsichtige Substanz, die ich als  $\alpha$ -Guajakonsäure bezeichnen will, zurück. Dieselbe in krystallinischen Zustand überzuführen, gelang mir trotz vieler Versuche nicht. Ich löste sie nun in einem Gemisch von Aether und Chloroform, und goß sie unter fortwährendem Umrühren in gut abgekühlten Petroläther ein, wobei sie als weißes, sehr lichtempfindliches Pulver erhalten wurde.

Die  $\alpha$ -Guajakonsäure bei höherer Temperatur zu trocknen, war nicht möglich, da sie sich bei 40° schon blau färbte. Längere Zeit im Vakuum getrocknet, behielt sie ihre weiße Farbe bei. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen schmolz sie bei 73° mit grüner Farbe,

welche bei 101° in Braun übergang. Sie löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Chloroform, schwer löslich ist sie dagegen in Aether, Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schmutzigröter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser schmutzigrün wird. Unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln gibt sie die bekannte Blaureaktion, welche sehr intensiv auftritt, und sich gegen die mit der früheren dargestellten Guajakonsäure erzeugte Bläuung durch ihre lange Haltbarkeit auszeichnet.

Weitere Untersuchungen über die  $\alpha$ -Guajakonsäure und die Darstellung des Guajakblaus und die bei denselben erhaltenen Resultate, werde ich in einem späteren Teile meiner Abhandlung mittheilen.

Den aus der Guajakonsäure abgeschiedenen krystallinischen Körper will ich mit dem Namen  $\beta$ -Guajakonsäure bezeichnen. Um diese von der noch anhaftenden  $\alpha$ -Guajakonsäure zu befreien, wurde sie zunächst aus heißem Benzol umkrystallisiert, und hierauf aus heißem, absoluten Alkohol. Das Umkrystallisieren mußte solange fortgesetzt werden, bis die Mutterlauge mit Eisenchloridlösung nicht mehr die geringste Blaufärbung hervorrief.

Die  $\beta$ -Guajakonsäure krystallisiert in kleinen Rhomboedern und hat, bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 127°. Sie ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, Aether, Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit schön kirschroter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung derselben als weißes Pulver vollständig verschwindet. Direkte oder indirekte Oxydationsmittel, wie Mangan- und Bleisuperoxyd, salpetrige Säure, Chlor, Brom, Jod, Kaliumpermanganat, Eisenchlorid, Chromsäure, als auch aktiver, gasförmiger Sauerstoff, wirken auf den Körper nicht ein, bringen eine Blaufärbung nicht hervor.

Durch die vorstehend beschriebene Art der Gewinnung der  $\beta$ -Guajakonsäure halte ich es für erwiesen, daß dieselbe nicht erst durch Einwirkung der Agentien entstanden, sondern im Harze präformiert vorhanden ist.

Doebner und Lückner bezeichnen unter Vorbehalt die Guajakonsäure als einheitlichen Körper, während späterhin Pätzold die chemische Individualität mit Recht anzweifelte. Denn vorstehende Untersuchungen haben den definitiven Beweis ergeben, daß die Säure kein einheitlicher Körper ist, sondern sich durch Lösungsmittel in zwei Körper trennen läßt, von denen der eine leicht oxydierbar ist, der andere aber gegen sämtliche Oxydationsmittel sich indifferent verhält.

Die Analyse der  $\beta$ -Guajakonsäure ergab folgende Werte:

1. 0,1328 gaben 0,0887  $H_2O$  und 0,3419  $CO_2$ .
2. 0,1327 " 0,0886 " " 0,3413 ".

Diese Zahlen stimmen zur Formel  $C_{21}H_{26}O_5$ .

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{21}H_{26}O_5$ :	1.	2.
C 70,39	70,22	70,14
H 7,26	7,42	7,42.

#### Benzoylverbindung der $\beta$ -Guajakonsäure.

Das Benzoylieren fand nach der Schotten-Baumann'schen Methode statt. Durch häufiges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Körper vollständig rein gewonnen. Er bildet säulenförmige Krystalle, welche bei  $100^\circ$  getrocknet, den Schmelzpunkt  $138^\circ$  haben. Er ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Petroläther, fast unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Unlöslichkeit in Alkalien zeigt die Benzoylierung sämtlicher Hydroxylgruppen an.

Die Analysen gaben Zahlen, welche für eine Dibenzoylverbindung von der Formel  $C_{21}H_{24}O_5 (C_7H_5O)_2$  sprechen.

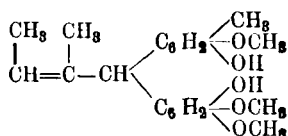
1. 0,1195 gaben 0,0656  $H_2O$  und 0,3264  $CO_2$ .
2. 0,1261 " 0,0681 " " 0,3427 "

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{21}H_{24}O_5 (C_7H_5O)_2$ :	1.	2.
C 74,20	74,49	74,12
H 6,00	6,10	6,00.

Vergleicht man die von Doebner dargestellten Kondensationsprodukte von Tiglinaledehyd mit Guajakol, Kreosol und Pyrogalloldimethyläther mit der  $\beta$ -Guajakonsäure, so zeigt sich, daß die letztere mit diesen Produkten drei Eigenschaften teilt:

1. sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe zu lösen,
2. die Bläuung durch Oxydationsmittel nicht zu zeigen,
3. zwei freie Hydroxylgruppen zu besitzen.

Der Formel  $C_{21}H_{26}O_5$  entsprechend, könnte man die  $\beta$ -Guajakonsäure als ein Kondensationsprodukt von Tiglinaledehyd mit Kreosol und Pyrogalloldimethyläther ansehen und nachstehende Struktur-Formel aufstellen:



Durch trockene Destillation der  $\beta$ -Guajakonsäure wurde Tiglin-  
aldehyd und ein zwischen 200—300° siedendes, kreosolartig riechendes  
Oel erhalten. Die Destillationsprodukte näher zu identifizieren, mußte  
ich leider unterlassen, da die Ausbeute sehr gering war.

#### $\alpha$ -Guajakonsäure.

Die Analysen der  $\alpha$ -Guajakonsäure lieferten folgende Zahlen:

1. 0,1138 gaben 0,0648  $H_2O$  und 0,2862  $CO_2$ .
2. 0,1126 " 0,0642 " " 0,2832 "
3. 0,1103 " 0,0630 " " 0,2774 "

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{22}H_{24}O_6$ :	$C_{22}H_{24}O_6$ :	1.	2.	3.
C 68,75	68,40	68,59	68,59	68,59
H 6,25	6,73	6,33	6,33	6,35.

Eine zweite Probe, welche auf dieselbe Weise dargestellt war  
und längere Zeit gestanden hatte, gab dieselben Zahlen:

1. 0,1606 gaben 0,0920  $H_2O$  und 0,4036  $CO_2$ .
2. 0,1541 " 0,0904 " " 0,3890 "

Gefunden:	
1.	2.
C 68,53	68,88
H 6,63	6,51.

#### Behandlung der $\alpha$ -Guajakonsäure mit schwefliger Säure.

Die Säure wurde eine halbe Stunde mit wässriger, schwefliger  
Säure gekocht, dann durch Auswaschen von der schwefligen Säure  
befreit, getrocknet, in einer Mischung von Aether und Chloroform  
gelöst, und durch Eingießen dieser Lösung in Petroläther als weißes  
Pulver erhalten. Diese Säure im Vakuum getrocknet, schmilzt bei  
101° zu einer braunen Masse, ohne vorher bei 71° die Grünfärbung  
anzunehmen, besitzt aber noch die starke Lichtempfindlichkeit.

Die Analysen gaben fast genau dieselben Zahlen, und läßt sich  
daraus schließen, daß die schweflige Säure auf die elementare Zu-  
sammensetzung der  $\alpha$ -Guajakonsäure keine Einwirkung hat.

1. 0,1526 gaben 0,0868  $H_2O$  und 0,3860  $CO_2$ .
2. 0,1470 " 0,0834 " " 0,3696 "

Gefunden:	
1.	2.
C 68,98	68,57
H 6,32	6,30.

Benzoylverbindung der  $\alpha$ -Guajakonsäure.

Die  $\alpha$ -Guajakonsäure wurde in Benzoylchlorid gelöst und allmählich unter Eiskühlung und Umrühren Pyridin eingetragen. Nach zweistündigem Stehen wurde das Gemisch zur Entfernung des Pyridins mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, dann in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge zur Beseitigung entstandener Benzoesäure geschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung getrocknet und der Aether verdunstet war, wurde die entstandene Benzoylverbindung in heißem, absolutem Alkohol gelöst, bis zur beginnenden Trübung Wasser zugesetzt und durch Erkaltenlassen in Eis- und Salzmischung als weißes Pulver erhalten. Bei  $100^{\circ}$  getrocknet hat die Benzoylverbindung den Schmelzpunkt  $133\text{--}135^{\circ}$  und den Geruch nach ranziger Butter. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkalien, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in Benzol, Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

Die Analysen gaben Zahlen, welche auf eine Tribenzoylverbindung schließen lassen.

1. 0,1190 gaben 0,0562  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,3236  $\text{CO}_2$ .

2. 0,1158 " 0,0553 " " 0,3150 "

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6 (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$ :		1.	2.
C	73,90	74,16	74,19
H	5,44	5,25	5,30.

Elementaranalysen der  $\alpha$ -Guajakonsäure.

$\alpha$ -Guajakonsäure I. Probe			$\alpha$ -Guajakonsäure II. Probe		$\alpha$ -Guajakonsäure mit $\text{SO}_3$ behandelt		
			Gefunden:				
1.	2.	3.	1.	2.	1.	2.	Mittel
C 68,59	68,59	68,59	68,53	68,88	68,98	68,57	68,68
H 6,33	6,33	6,35	6,36	6,51	6,32	6,30	6,36
O 25,08	25,08	25,06	25,11	24,61	24,70	25,13	24,96
			Berechnet für				
			$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$ :	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$ :			
			C 68,75	68,40			
			H 6,25	6,73			
			O 25,00	24,87			

## Benzoylverbindung der Guajakonsäure

Gefunden:			Berechnet für
1.	2.	Mittel	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6 (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$ :
C 74,16	74,19	74,18	73,90
H 5,25	5,30	5,37	5,44
O 20,59	20,51	20,45	20,66

### Ueber das Guajakblau.

Wie in der Einleitung erwähnt, hat das Guajakharz durch seine Eigenschaft, mit Oxydationsmitteln eine charakteristische Blaufärbung zu liefern, das Interesse verschiedener Chemiker in hohem Maße auf sich gelenkt.

Zunächst war es Schönbein, welcher sich eingehender mit der Blaureaktion des Guajakharzes beschäftigte. Vor ihm war schon bekannt, daß die Bläuung des Harzes durch Einwirkung von Chlor erzielt wird. Nach den Erfahrungen von Schönbein<sup>1)</sup> haben die gleiche Wirkung Brom und Jod. Durch die große Aehnlichkeit der chemischen Wirkungsweise, welche Chlor, Brom und Jod mit dem von ihm entdeckten Ozon zeigten, kam er nach mehreren Versuchen zu dem Resultate, daß auch durch Ozon die Bläuung hervorgerufen wird. Da er das Ozon ebenso wie de la Rive und Berzelius für aktiven Sauerstoff hielt, so nahm er an, daß die gebläute Guajak tinktur eine lose Verbindung des Guajaks mit aktivem Sauerstoff enthalte, und bezeichnete einen derartigen Körper als Ozonid.

Ferner ist von Schönbein gezeigt worden, daß dieses Vermögen der Blaufärbung in einem ausgezeichneten Grade neben Chlor, Brom, Jod und Ozon, den Superoxyden des Mangans, Bleis und Silbers, dem übermangansauren Kalium, dem chromsauren Kalium, den unterchlorigsauren Alkalien, dem Eisenchlorid, dem Kupferchlorid und auch dem fein verteilten Platin zukommt.

Hadelich<sup>2)</sup> und auch Schaer<sup>3)</sup> stellten fest, daß die Guajakonsäure der die Blaufärbung liefernde Körper ist. Schaer<sup>3)</sup> berichtet über die Blaureaktion in seiner Monographie über die Anwendung der Guajakharzlösung als Reagens und faßt die Agentien, welche die alkoholische Guajakonsäurelösung in Blau überzuführen vermögen, in zwei Gruppen zusammen:

1. Ozon und solche Verbindungen, welche die Reaktionen des Ozons geben, z. B. salpetrige Säure, Hypochloride, Superoxyde und die Salze des Eisens und des Kupfers.

2. Diejenigen Agentien, die auf Ozonübertragung beruhen.

Doebner<sup>4)</sup> teilt die Agentien in zwei Kategorien:

1. Direkte oder indirekte Oxydationsmittel,

2. aktiver, gasförmiger Sauerstoff (Ozon) beziehungsweise gewöhnlicher Sauerstoff unter Mitwirkung von Substanzen, welche ihn in den aktiven, ozonisierten Zustand verwandeln.

<sup>1)</sup> Schönbein: Poggendorf's Annalen Bd. 67, 73 und 75.

<sup>2)</sup> Hadelich: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87.

<sup>3)</sup> Schaer: Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene etc., Jahrgang 1895.

<sup>4)</sup> Doebner: Arch. d. Pharm. Bd. 234, 1896.



Doebner stellte ein Guajakblau aus Guajakonsäure und verdünnter Eisenchloridlösung dar, welches von ihm analysiert wurde und für welches mit Reserve die Formel  $C_{20}H_{20}O_6$  aufgestellt wurde.

Das von der Guajakonsäure aufgenommene Sauerstoffatom hält er in ähnlicher Weise wie das eine Sauerstoffatom im Wasserstoff-superoxyd für außerordentlich lose gebunden.

Nachdem es mir gelungen ist, die Guajakonsäure, welche bisher zur Darstellung des Blaus benutzt wurde, in zwei Körper zu trennen, von denen der eine —  $\alpha$ -Guajakonsäure — die Eigenschaft der Blaufärbung besitzt, während der andere —  $\beta$ -Guajakonsäure — gegen Oxydationsmittel vollständig indifferent ist, will ich im nachstehenden über einige Versuche der Oxydation der  $\alpha$ -Guajakonsäure und sonstige Beobachtungen berichten.

Es gelang mir nach vielen Versuchen mit den verschiedensten Oxydationsmitteln und Lösungsmitteln eine Methode zu finden, welche mir für die Oxydationszwecke die besten Resultate lieferte. Es sei noch bemerkt, daß Pätzold das von ihm dargestellte Blau fast nach derselben Methode gewann, doch sind die Abweichungen in der elementaren Zusammensetzung beider Präparate sehr bedeutende.

Zur Oxydation der  $\alpha$ -Guajakonsäure wurde dieselbe in Chloroform gelöst und mit Bleisuperoxyd längere Zeit geschüttelt. Der Zusatz von Bleisuperoxyd geschah in kleinen Portionen, und zwar so lange, bis eine intensive, tief dunkelblaue Färbung der Lösung erreicht war. Der höchste Grad der Blaufärbung ließ sich auch erkennen, indem man Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrierpapier brachte. Ein Ueberschuß von Bleisuperoxyd und zu langes Schütteln oder Stehen, rief eine Blaugrünfärbung der Lösung hervor. Es mußte somit eine weitere Oxydation oder auch Reduktion vor sich gehen. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei zu konzentrierten Lösungen wahrgenommen. Es eignet sich am besten zu diesem Versuche eine Lösung der  $\alpha$ -Guajakonsäure in Chloroform, im Verhältniß 1:20. Die nach Schütteln mit Bleisuperoxyd und nachherigem Filtrieren erhaltene Chloroformlösung des Blaus hielt die Farbe acht Tage lang, auch beim Erhitzen blieb die Farbe bestehen. Die Lösung wurde dann nach öfterem Filtrieren unter fortwährendem Umrühren in Aether eingegossen, wobei sich das Blau zum Teil als feines, tief dunkelblaues Pulver abschied, welches abfiltriert wurde, und nach gutem Auswaschen mit Aether auf dem Filter im evakuierten Exsikkator von braunem Glas über Chlorcalcium getrocknet wurde. Hierbei nahm das im feuchten Zustande intensiv dunkelblaue Pulver eine etwas hellere Farbe an.

Der Farbstoff lieferte beim Analysieren am ersten Tage folgende Zahlen:

1. 0,1174 gaben 0,0623  $H_2O$  und 0,2810  $CO_2$ .

2. 0,1272 " 0,0673 " " 0,3040 "

Gefunden:

1.	2.
C 65,28	65,18
H 5,89	5,87.

Nach eintägigem Stehen lieferten die Analysen Werte mit höherem Kohlenstoffgehalt:

1. 0,1264 gaben 0,0650  $H_2O$  und 0,3085  $CO_2$ .

2. 0,1042 " 0,0554 " " 0,2528 "

Gefunden:

1.	2.
C 66,56	66,17
H 5,71	5,91.

Am dritten Tage lieferte der Farbstoff, welcher etwas verblaßt war, wieder andere Zahlen:

1. 0,1034 gaben 0,0563  $H_2O$  und 0,2559  $CO_2$ .

2. 0,1043 " 0,0554 " " 0,2616 "

Gefunden:

1.	2.
C 67,49	68,40
H 6,05	5,90.

Wie aus den ausgeführten Analysen zu ersehen ist, nimmt der Sauerstoff des Blaus von Tag zu Tag unter Verblässung ab, es ist also das von der  $\alpha$ -Guajakonsäure aufgenommene Sauerstoffatom sehr lose gebunden. Ich hielt es nun nicht für ausgeschlossen, daß die Methode des Ausfällens durch Aether und die Form, in welcher das Blau erhalten wurde, irgend welchen Einfluß auf den Farbstoff haben könnten. Ich oxydierte deshalb nochmals  $\alpha$ -Guajakonsäure nach der vorher beschriebenen Methode und fällte den gelösten Farbstoff nicht durch Eingießen in Aether aus, sondern ließ das Chloroform im Vakuum verdunsten. Es blieb so der Farbstoff als feste, tiefblaue Masse mit Metallglanz zurück, welche zu Pulver zerrieben, und im braunen Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet wurde. Beim Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbade oder an der Luft ging die blaue Farbe allmählich in eine grüne über.

Die Elementaranalyse gab nachstehende Werte:

1. 0,1402 gaben 0,0707  $H_2O$  und 0,3108  $CO_2$ .

2. 0,1543 " 0,0789 " " 0,3442 "

Gefunden:

1.	2.
C 60,46	60,84
H 5,60	5,68.

Nach mehrtägigem Stehen im Vakuum behielt es dieselben Werte bei:

1. 0,1214 gaben 0,0593  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,2700  $\text{CO}_2$ .
2. 0,1386 " 0,0696 " " 0,3083 "

Gefunden:

1.	2.
C 60,66	60,67
H 5,43	5,58.

Einen weiteren Versuch machte ich noch mit dem durch Fällung gewonnenen Guajakblau, indem ich es in Chloroform löste, nochmals mit Bleisuperoxyd behandelte, und dann aus der filtrierten Lösung das Chloroform im Vakuum verdunstete. Zu Pulver zerrieben, und im Vakuum getrocknet gab es Werte, welche mit denen des durch Verdunsten des Chloroforms erhaltenen Blaus übereinstimmten:

1. 0,1394 gaben 0,0703  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,3112  $\text{CO}_2$ .
2. 0,1469 " 0,0745 " " 0,3275 "

Gefunden:

1.	2.
C 60,88	60,80
H 5,63	5,63.

Die Resultate der drei letzten Elementaranalysen lassen mit Bestimmtheit erkennen:

1. daß das Füllen des Blaus durch Aether irgend einen Einfluß auf dasselbe haben muß,
2. daß das durch Verdunsten des Chloroforms erhaltene Blau der reine Farbstoff ist,
3. daß die  $\alpha$ -Guajakonsäure sich vollständig an der Oxydation beteiligt und nicht noch durch andere, nicht oxydable Körper verunreinigt ist.

#### Reduktion des Guajakblau.

Das feinpulverisierte Guajakblau wurde längere Zeit mit wässriger, schwefliger Säure bei  $50^\circ$  geschüttelt. Das Blau wurde zu einem hellbraunen Pulver reduziert. Nachdem das Reduktionsprodukt von der schwefligen Säure getrennt und gut ausgewaschen war, wurde es in einer Mischung von Chloroform und Aether aufgenommen, die Lösung durch Chlorcalcium getrocknet und hierauf in Petroläther eingegossen, wobei es sich als weißes, lichtempfindliches Pulver abschied, welches im Vakuum getrocknet bei  $99-101^\circ$  zu einer braunen Masse schmolz. Ebenso wie die mit  $\text{SO}_2$  behandelte  $\alpha$ -Guajakonsäure zeigt es beim Erhitzen im Schmelzröhrchen die Grünfärbung bei  $72^\circ$  nicht. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen löst es sich mit schmutzgröter Farbe, welche auf Zusatz von Wasser

schmutziggrün wird. Die Analysen stimmen mit denen der reinen  $\alpha$ -Guajakonsäure und denen der mit  $\text{SO}_2$  behandelten vollständig überein:

1. 0,1632 gaben 0,0920  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,4096  $\text{CO}_2$ .
2. 0,1528 " 0,0866 " " 0,3838 "

Gefunden:

	1.	2.
C	68,45	68,50
H	6,26	6,30.

Das Reduktionsprodukt wieder durch Behandlung mit Bleisuper-  
oxyd zu Blau oxydiert, lieferte folgende Zahlen:

- 0,1427 gaben 0,0711  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,3187  $\text{CO}_2$ .

Gefunden:

C	60,91
H	5,53.

Sämtliche Analysen mußten bei der schweren Verbrennbarkeit der Substanz im offenen Rohre im Sauerstoffstrom ausgeführt werden.

Durch die Reduktion des Farbstoffes zu einem Produkt, welches dieselbe elementare Zusammensetzung als die  $\alpha$ -Guajakonsäure hat, und durch Oxydation wieder ein Blau lieferte, welches in der Analyse dieselben Zahlen, wie das direkt aus der  $\alpha$ -Guajakonsäure gewonnene zeigt, ist wohl ein zweiter deutlicher Beweis erbracht, daß die von mir dargestellte  $\alpha$ -Guajakonsäure die das Blau liefernde Substanz in chemisch reinem Zustande ist.

Das Guajakblau bis auf  $100^\circ$  erhitzt gab Sauerstoff ab, schmolz zu einer hellbraunen, durchsichtigen Masse, welche zu Pulver zerrieben, den Schmelzpunkt  $85^\circ$  hatte, und beim Behandeln mit Oxydationsmitteln wieder in Blau übergeführt werden konnte.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,1742 gaben 0,0947  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,4196  $\text{CO}_2$ .
2. 0,1824 " 0,1044 " " 0,4416 "

Gefunden:

	1.	2.
C	65,69	66,02
H	6,04	6,35.

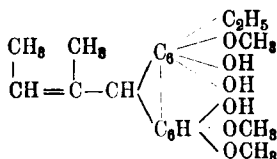
Beim Erhitzen auf  $120^\circ$  wurde ebenfalls eine hellbraune, durchsichtige Masse erhalten, welche die Blaureaktion lieferte und deren Elementaranalyse den Zahlen der  $\alpha$ -Guajakonsäure entsprachen:

1. 0,1467 gaben 0,0863  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,3711  $\text{CO}_2$ .
2. 0,1504 " 0,0884 " " 0,3795 "

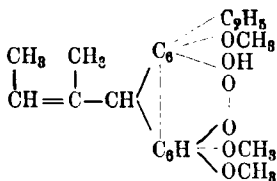
Gefunden:

	1.	2.
C	68,99	68,82
H	6,54	6,53.

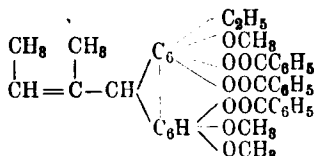
Am Schluß meiner Arbeit sei es mir gestattet, mit aller Reserve eine Formel für die Guajakonsäure aufzustellen. Der empirischen Formel  $C_{22}H_{26}O_6$  könnte entsprechen die Formel:



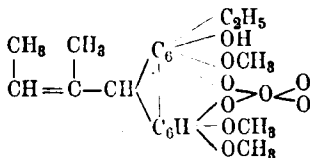
Die Formel  $C_{22}H_{24}O_6$  würde stimmen für:



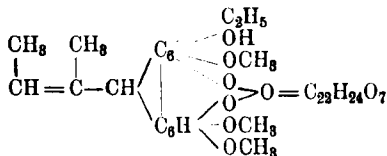
Die Formel der Benzoylverbindung  $C_{22}H_{23}O_6 (C_7H_5O)_3$  würde sein:



Es ist dann nicht ausgeschlossen, daß dem Guajakblau folgende Formel zukommt:



Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  gab das Blau unter Entfärbung Sauerstoff ab, und zeigte die Analyse Werte, welche für die Strukturformel



stimmen würden.

Erhitzen auf  $120^\circ$  bewirkte dann die Abspaltung des letzten aufgenommenen Sauerstoffatoms, und die zurückbleibende Substanz entsprach der empirischen Formel der  $\alpha$ -Guajakonsäure  $C_{22}H_{24}O_6$ .

Elementaranalysen des Guajakblaus.  
Gefunden:

%	Guajakblau		Guajakblau (3. Tag)		Durch Fällung gewonnen. Blau nochmals oxyd.		Reduktions- Produkt des Guajakblau		Oxydations- Produkt des Re- dukt.-Produktes		Guajakblau auf 100° erhitzt		Guajakblau auf 120° erhitzt	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
C	60,46	60,84	60,66	60,67	60,80	60,84	68,45	68,50	60,91	60,91	65,69	66,02	68,99	68,82
H	5,60	5,68	5,43	5,58	5,63	5,60	6,26	6,30	5,53	5,53	6,04	6,35	6,54	6,53
O	33,94	33,58	33,91	33,75	33,57	33,56	25,29	25,20	33,56	33,56	28,27	27,63	24,47	24,65
Mittel														
C	60,74						68,48		—		65,86		68,90	
H	5,58						6,28		—		6,19		6,53	
O	33,68						25,24		—		29,00		24,97	
berechnet für:														
	$C_{23}H_{24}O_6$		$C_{23}H_{24}O_6$		$C_{23}H_{24}O_6$		$C_{23}H_{24}O_6$		—		$C_{23}H_{24}O_7$		$C_{23}H_{24}O_8$	
C	61,11		61,11		68,75		68,75		—		66,00		68,75	
H	5,55		5,55		6,25		6,25		—		6,00		6,25	
O	33,34		33,34		25,00		25,00		—		28,00		25,00	