

Ferner erhalten:

Glührückstand	(70.830)	68.13	68.23	67.93
Glühverlust	(29.170)	31.87	31.72	32.07.

Leiden, Universitätslaboratorium.

426. G. L. Ciamician: Ueber das Verhalten des Ammoniakgummiharzes bei der Destillation über Zinkstaub.

[Aus dem 79. Bd. II. Abth. der Sitzungsber. d. Wiener Akad. der Wissensch. im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im Anschlusse an meine früheren Untersuchungen, beschreibe ich im Folgenden die Produkte, welche aus dem sog. Ammoniakgummiharze bei der Destillation über Zinkstaub entstehen. Es ist dasselbe bekanntlich eines jener Harze, welche beim Verschmelzen mit Aetzkali Resorcin liefern, und es erschien daher von Interesse, zu sehen, in wie weit die Produkte der Zinkstaubreaction mit den Substanzen, die in der Kalischmelze entstehen, zu vergleichen wären.

Das käufliche Harz wurde vom Gummi durch Auflösen in Alkohol getrennt, letzterer abdestillirt, und der so erhaltene Syrup am Wasserbade vom Alkohol vollkommen befreit. In die geschmolzene Masse wurde dann die zehnfache Menge Zinkstaub eingetragen, wodurch dieselbe eine bröcklige Beschaffenheit annimmt und sich so leicht in die Destillationsröhren einfüllen lässt.

Die Destillation führt man nach dem üblichen Verfahren im Wasserstoffstrome aus, und man erhält aus einem Kilogramme des gummifreien Harzes ungefähr 450 ccm eines braunen, aromatisch-ätherisch riechenden Oeles.

Bei einer vorläufigen Untersuchung erwies sich dasselbe als ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen, auf metallisches Natrium sehr heftig reagirenden Körpers.

Zur Reinigung und Trennung der verschiedenen Substanzen konnte trotz vieler, dahin abzielender Versuche nur die Destillation mit Wasserdampf und die fractionirte Destillation angewendet werden. Auf diesem Wege gelang es auch, drei Fractionen zu erhalten, wovon die mittlere zum grössten Theile den sauerstoffhaltigen Körper enthielt, während die zwei anderen vornehmlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden.

Ich will zunächst diese mittlere Fraction in der Beschreibung folgen lassen.

Dieselbe wurde aufgefangen zwischen 180° und 200° C. Nach wiederholtem, systematischen Fractioniren gelang es, eine allerdings nur kleine Menge Flüssigkeit abzusondern, die einen constanten, bei 190—192° liegenden Siedepunkt zeigte.

Zwei damit ausgeführte Analysen und eine Dampfdichtebestimmung ergaben für dieselbe die Formel $C_9H_{12}O$.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O$
C	79.28	79.35	79.41
H	9.00	8.97	8.82.
Dampfdichte:	4.78		4.70.

Die Substanz, welcher diese Formel zukommt, stellt eine etwas gelblich gefärbte, süsslich aromatisch-ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist und in einer Mischung von Schnee und Chlorcalcium noch nicht erstarrt. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, von wässrigem oder alkoholischem Kali wird sie selbst bei anhaltendem Kochen (bei gewöhnlichem Drucke) nicht angegriffen, ebenso lässt sie sich nicht mit Ammoniak oder mit saurem schwefligsauren Kali verbinden.

Metallisches Natrium wirkt sehr heftig auf dieselbe ein, und zwar löst sich dasselbe unter stürmischer Gasentwicklung darin auf, während sich das Ganze in eine feste Krystallmasse verwandelt. Letztere ist in Wasser leicht löslich, und aus der wässrigen Lösung scheiden verdünnte Säuren neben harzigen, schmierigen Substanzen, eine ölige Flüssigkeit aus, welche sich mit Aether ausschütteln lässt, und die als ein Körper von phenolartiger Natur erkannt werden konnte.

Es wurde mit einer kleinen Partie das Verhalten gegen schmelzendes Kali untersucht, und zu dem Ende die ursprüngliche Substanz mit der 3—4fachen Menge Kaliumhydroxyd in der gewöhnlichen Weise verschmolzen.

Da sich dieselbe, wie früher erwähnt, mit Aetzkali nicht verbindet, so entweichen im Anfang reichlich Dämpfe des unveränderten Oeles, und erst nachdem sich alles Kali verflüssigt hat, beginnt die von Gasentwicklung begleitete Reaction. Auf dem geschmolzenen Kali schwimmen anfänglich schwarzbraune Oeltropfen, die nach und nach verschwinden; die Masse wird darauf rothbraun, und nun treten abermals aromatisch riechende Dämpfe auf. Nach wenigen Minuten erscheint die geschmolzene Masse vollkommen homogen, durchsichtig und gelb gefärbt; die Operation ist beendet. Beim Neutralisiren bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Aus derselben erhält man durch Ausschütteln mit Aether sehr geringe Mengen einer Säure, die an Reactionen und Schmelzpunkt als Salicylsäure erkannt werden konnte.

Wenn man das Schmelzen nicht so lange andauern lässt, sondern die Operation vor dem Auftreten des aromatisch riechenden Rauches unterbricht, so erhält man beim Neutralisiren und Ausschütteln mit Aether anstatt der Salicylsäure einen phenolartigen Körper, und zwar denselben, der beim Behandeln des ursprünglichen Oeles mit metallischem Natrium entsteht.

Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, verbrennt die Substanz zu Essigsäure, Kohlensäure und Wasser. Mit Salpetersäure erhält man hoch nitrirte, gelbe, harzig-schmierige Substanzen.

Versucht man die Substanz mit Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, so erhält man neben Chlormethyl, respective Jodmethyl, harzige, dunkel gefärbte Massen.

War es nun auch wahrscheinlich, dass der in Frage stehende Körper einen Phenoläther darstellte, so war der Beweis hierfür doch erst dann erbracht, wenn es gelang, das betreffende Phenol selbst zu isoliren und seine Zusammensetzung festzustellen.

Die kleine Menge reiner Substanz, die von den Kohlenwasserstoffen durch sorgfältige Fractionirung getrennt wurde, war aber durch die beschriebenen Versuche schon vollständig aufgebraucht, und es handelte sich daher darum, aus den anderen Fractionen des ursprünglichen Rohdestillates, die noch beträchtliche Mengen des ätherartigen Körpers enthielten, das Phenol darzustellen. — An eine weitere Fractionirung war gar nicht zu denken; nach einigen Versuchen ergab sich jedoch, dass man durch wiederholtes Erhitzen des Gemenges von Kohlenwasserstoffen und Phenoläther mit einer übersättigten, alkoholischen Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren auf 200° bis 250° eine Spaltung des Aethers bewirken könne, wobei die Kohlenwasserstoffe gänzlich unberührt bleiben.

Es wurden daher alle Fractionen mit der zwanzigfachen Menge gepulverten Aetzkalis und der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 200 — 250° zwölf Stunden erhitzt. Die Röhren wurden dabei stark angegriffen, und beim Oeffnen derselben bemerkt man stets das Vorhandensein eines ziemlich starken Druckes in denselben. Der Inhalt der Röhren wird mit Wasser stark verdünnt, wobei sich der Kohlenwasserstoff als schwimmende Oelschichte absondert. Da aber noch beträchtliche Mengen desselben in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleiben, so ist es am besten, das Ganze mit Wasserdämpfen zu destilliren, wobei auch der Alkohol, der sonst bei den weiteren Operationen störend wäre, mit den Kohlenwasserstoffen in das Destillat übergeht. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird durch Filtration von der aus dem Glas der Röhren herrührenden Kieselsäure und von kleinen Mengen harziger Nebenprodukte befreit. — Das Destillat verdünnt man nun wegen des darin enthaltenen Alkohols ziemlich stark und trennt das sich ausscheidende Oel mittelst eines Scheidetrichters. Dasselbe wird nun wiederum in Röhren mit alkoholischem Kali erhitzt bis aller Phenoläther zersetzt ist und das Phenol, an Kali gebunden, in der Destillationsretorte zurückbleibt.

Die alkalischen Phenollösungen werden nun mit vordünnter Schwefelsäure neutralisirt. Es scheiden sich neben neuen Mengen von Kieselsäure ein phenolartig riechendes Oel aus, welches man mit Aether ausschüttelt.

Die ätherischen Auszüge¹⁾ werden vereinigt, vom Aether befreit und über Schwefelsäure stehen gelassen. Sie stellen ein braun gefärbtes, dickflüssiges Oel dar, das rein phenolartig riecht und aus welchem sich zuweilen lange, feine, farblose, concentrisch gruppirte Nadeln eines festen Körpers ausscheiden, der aber immer in so geringer Menge auftritt, dass ich von demselben nur so viel feststellen konnte, dass er ein festes Phenol ist, welches keine farbige Eisenreaction giebt.

Zur weiteren Reinigung des so erhaltenen, braunen, phenolartigen Liquidums wurde dasselbe wiederholt im Wasserstoffstrome destillirt, wobei immer kleine Reste einer schwarzen, harzigen, nur unter Zersetzung flüchtigen Masse in der Retorte zurückblieben. Das Destillat wurde fractionirt, wobei die Hauptmasse desselben bei 220° überging.

Das so erhaltene Phenol ist ein fast farbloses, etwas dickflüssiges Oel von reinem, phenolartigen Geruch und brennend aromatischem Geschmack, welches in einer Kältemischung von Schnee und Chlorcalcium nur dickflüssigrr wird, ohne aber zu erstarren. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, und seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche, missfarbige Reaction.

Eine damit gewachte Analyse und eine Dampfdichtebestimmung führten zur Formel: $C_8H_{10}O$.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O$
C	78.56	78.69
H	8.25	8.19.
Dampfdichte:	4.28	4.21.

Zur Feststellung der Constitution dieses Phenols wurde dasselbe mit Kaliumhydroxyd in der gewöhnlichen Weise verschmolzen.

Im Anfang schwimmt die verflüssigte Kaliverbindung des Phenols als ölige Schichte, die nach und nach eine braune Färbung annimmt, auf dem geschmolzenen Aetzkali. Den Beginn der Reaction erkennt man an dem Auftreten von aromatisch riechenden Dämpfen; man erhitzt so lange, bis die Schmelze eine homogene Beschaffenheit annimmt und eine kleine Probe davon beim Neutralisiren kein Phenol ausscheidet.

Aus der angesäuerten Schmelze erhält man durch Ausschütteln mit Aether, wie zu erwarten war, Salicylsäure. Die Säure hatte nämlich den Schmelzpunkt von 155° und zeigte die Krystallform und alle anderen Eigenschaften der Salicylsäure. Die Mengen derselben waren allerdings ziemlich gering.

¹⁾ Ich will noch bemerken, dass man aus den verschiedenen Fractionen durch Behandlung mit alkoholischem Kali immer dieselbe Substanz erhält.

Es geht somit aus allen den angeführten Versuchen hervor, dass das beschriebene Phenol ein Orthoäthylphenol, und der in der Fraction 180—200° enthaltene, sauerstoffhaltige Körper ein Orthoäthylphenolmethyläther ist.

Ueber Aethylphenole finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Sicher ist eigentlich bis jetzt nur ein Aethylphenol bekannt, welches von Fittig und Kiesow¹⁾ und Beilstein und Kuhlberg²⁾ aus der Aethylbenzolsulfosäure dargestellt wurde. Dasselbe ist aber fest, schmilzt bei 47—48°, siedet bei 211° und ist wahrscheinlich die Paraverbindung. — Ausserdem ist das von Hlasiwetz³⁾ aus der Phloretinsäure dargestellte Phlorol und ein aus dem Oel von *Arnica montana* von O. Sigel⁴⁾ dargestelltes Aethylphenol zu erwähnen. Das Phlorol siedet bei 220° und das von Sigel beschriebene Aethylphenol bei 224—225°. — Da nun mit dem meinigen vier Aethylphenole beschrieben sind, so müssen offenbar zwei davon mit einander identisch sein. Darüber können aber natürlich nur weitere Untersuchungen dieser Phenole und namentlich die aus denselben entstehenden Oxy-säuren Aufschluss geben.

Die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali vom Phenoläther getrennten zwei Fractionen des ursprünglichen Rohdestillates werden nun jede für sich durch Destillation vom Alkohol befreit und dann anhaltend mit metallischem Natrium am Rückflusskühler gekocht.

Die niedersiedende Partie konnte bei der darauf folgenden Fractionirung weiter in zwei Theile gesondert werden, wovon die erste den Siedepunkt 136°—138° zeigte, und die zweite bei 160° ins Sieden kam.

Die erste Fraction ist ein Kohlenwasserstoff der Formel C_8H_{10} ; die höher siedende hat die Formel C_9H_{12} .

Zu diesen Formeln führten nämlich folgende Analysen und Dampfdichtebestimmungen.

	Gefunden	Berechnet für C_8H_{10}
C	90.38	90.56
H	9.62	9.44
Dampfdichte:	3.80	3.66.
	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
C	89.75	90.00
H	10.25	10.00.
Dampfdichte:	4.15	4.12.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_8H_{10} erhält man ein Gemenge von Iso- und Terephthalsäure, so dass die bei 136—138° siedende Fraction ein Gemenge von Meta- und Paraxylol ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 251.

²⁾ Ibid. 156, 211.

³⁾ Ibid. 102, 166.

⁴⁾ Ibid. 170, 845.

Der Kohlenwasserstoff der Formel C_9H_{12} giebt bei der Oxydation Isophthalsäure, und seine Constitution ist daher die des Meta-äthyltoluols,

Die letzte Fraction des ursprünglichen Rohdestillates stellt nach anhaltendem Kochen mit metallischem Natrium eine hochsiedende, farblose Flüssigkeit dar, die ziemlich constant bei 235° übergeht. — Sie hat einen angenehmen, aromatisch gewürzhaften Geruch, erstarrt in der Kältemischung nicht und lässt sich nicht mit Pikrinsäure zu einer krystallinischen Verbindung vereinigen. — Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, liefert sie neben harzigen, schmierigen Substanzen nur geringe Mengen von Oxydationsprodukten und zwar Benzoesäure, Essigsäure und vielleicht auch etwas Propionsäure.

Analysen und Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_{13}H_{20}$.

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{20}$
C	88.50	88.46	88.64
H	11.25	11.42	11.36.
Dampfdichte:	5.97		6.08.

Die beschriebene Flüssigkeit ist demgemäss wahrscheinlich ein aromatischer Kohlenwasserstoff, der seiner Formel und seinem Verhalten nach als ein höheres, homologes Glied der Benzolreihe angesehen werden kann.

Von Kohlenwasserstoffen dieser empirischen Zusammensetzung ist bis jetzt nur einer bekannt. Es ist dies das von Bigot und Fittig¹⁾ synthetisch dargestellte Amylxylol, welches bei $232\text{--}233^\circ$ siedet. — Ueber die nähere Constitution des von mir erhaltenen Kohlenwasserstoffes lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Bildung von Benzoesäure, die nur in geringer Menge auftritt, keineswegs in diesem Falle zu dem Schlusse berechtigt, dass nur eine einzige Seitenkette vorhanden sei und dass daher etwa ein Heptylbenzol vorliege.

Aus den beschriebenen Versuchen geht somit hervor, dass die Reduktionsprodukte des Ammoniakgummiharzes sehr verschieden sind von jenen, welche aus den sogen. Terpenharzen entstehen. Es ist namentlich von Interesse, dass die höher siedende Partie des Rohdestillates, welche in allen Fällen die Hauptmasse desselben bildet, beim Ammoniakgummiharz aus einem hochmolekularen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe besteht, während die hochsiedenden Fractionen des Zinkstaubdestillates der Abietinsäure und des Elemiharzes Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe (Naphtalin, Methyl- und Aethylnaphtalin) enthalten. Es erscheint daher als ein charakteristisches Verhalten dieser Harze sowie wahrscheinlich aller sog. Terpenharze überhaupt, dass sie bei

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 168.

der Reduction Kohlenwasserstoffe der Naphtalinreihe liefern.

Dass ich aus dem Benzoëharz neben Toluol und Xylol auch geringe Mengen von Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten habe, rührt wahrscheinlich nur davon her, dass, da dieses Harz bekanntlich ein Gemenge vieler Substanzen ist, einige davon, welche die Natur der Terpenharze haben, diese Produkte liefern. Die Untersuchung muss jedenfalls wiederholt werden, sowie ich überhaupt beabsichtige, noch andere von den Harzen, welche Hlasiwetz und Barth mit Aetzkali verschmolzen haben, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

427. F. Krafft: Ueber die Laurinsäure und ihre Umwandlung in Undecylsäure.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit machte ich darauf aufmerksam, dass der Bearbeitung von schwerer flüchtigen Verbindungen eine ganz wesentliche Erleichterung aus der bisher nur zu wenig benutzten Verminderung des gewöhnlichen Luftdrucks erwachsen dürfte, indem so die Siedepunkte unter möglichster Fernhaltung secundärer Zersetzungserscheinungen bedeutend sinken und der bei erhöhten Temperaturgraden doch immer mehr oder weniger aggressive Sauerstoff ausgeschlossen wird. Einen Beleg für die grossen Vortheile dieser Operationsweise liefert die bereits in jener Richtung etwas eingehender studirte trockene Destillation des Ricinusöls, welche namentlich zur leichten Gewinnung der Undecylsäure, Undecylensäure und Undecolsäure führte ¹⁾. Gerade die Schlussbemerkung der zuletzt citirten Notiz liess mich vorerst noch auf dem Gebiete der hochsiedenden Fettsäuren verweilen, und es sei mir hier die Mittheilung eines weiteren Cyclus brauchbarer Beobachtungen gestattet.

Einen beachtenswerthen Anhaltspunkt zur Behandlung hochmolekularer Fettkörper liefern die von verschiedenen Chemikern ²⁾ über das Rautenöl gesammelten Erfahrungen, wonach dieses sich durch die trockene Destillation eines Gemenges von Bariumacetat und Bariumcaprinat gewinnen und im entgegengesetzten Sinne vermittelt Oxydation in Essigsäure und Nonylsäure zerlegen lässt. Demgemäss wurde in erster Linie die Synthese der Homologen des Rautenöls ins Auge gefasst, theils zum Zweck der späteren Untersuchung für sich

¹⁾ Diese Berichte X, 2084; XI, 1412; 1414; 2218.

²⁾ Zuletzt Giesecke u. Fittig, Zeitschrift für Chemie, XIII, 429. v. Gornup-Besanez und Grimm, diese Berichte III, 518. Siehe auch Jahresber. 1870, 619.