

die Widersprüche nicht nur zwischen Hrn. Freudenberg und mir, sondern auch zwischen Hrn. Freudenberg und Hrn. Steinmetz liegen. Diese letzteren Widersprüche bedürfen einer eingehenden Aufklärung von Seiten Freudenbergs.

8. Freudenberg ist der Meinung, daß Aca-Catechin ein »wechselndes Gemisch« verschiedener stereoisomerer Catechine ist und bezweifelt meine Synthese des Aca-Catechins. Ich betone daher, daß ich Aca-Catechin aus zwei verschiedenen Aca-cia-Catechu-Extrakten dargestellt und jedesmal dasselbe Aca-Catechin vom Schmp. 204—205° erhalten habe. Beide Präparate und alle ihre Derivate hatten die Schmelzpunkte, die Perkin für sein Aca-Catechin und die ich für das synthetische Aca-Catechin angegeben haben. Außerdem hat Hr. Robert Barr auf meine Veranlassung alle diese Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln polariskopisch geprüft und sie sämtlich als optisch-inaktiv befunden. Da Hr. Barr ungefähr 40 verschiedene Lösungen geprüft hat, bin ich vollständig davon überzeugt, daß reines Aca-Catechin vom Schmp. 204—205° optisch-inaktiv ist.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß einige Kollegen in England und Italien auf meine Bitte hin sich freundlichst dazu entschlossen haben, von mir unabhängig meine Resultate nachzuprüfen. Es wäre mir daher sehr willkommen, wenn sich auch einige deutsche Kollegen experimentell ein unabhängiges Urteil bilden würden.

Die Polemik wird von meiner Seite nicht fortgesetzt.

Bristol, den 25. Oktober 1922.

#### 422. C. Harries und W. Nagel: Untersuchungen über die Natur des Schellacks; über die Schelloisäure.

[Aus d. Forschungslaboratorium Siemensstadt.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1922.)

Der Schellack ist wohl der wertvollste Stoff unter den natürlichen Harzen. Er entsteht durch den Stich eines Insekts auf verschiedenen, besonders indischen Pflanzen und wird in dunkelbraunen, pfropfenartigen Gebilden unter dem Namen Stocklack importiert. Gereinigt, bildet er spröde, bräunliche Blätter und kommt dann als Schellack in den Handel. Wir untersuchten seit mehreren Jahren beide Arten, während wir uns mit dem sog. gebleichten Handelsprodukt nicht beschäftigt haben.

A. Tschirch<sup>1)</sup> hat nun auf der Naturforscher-Versammlung in Leipzig einen Vortrag gehalten, in dem er in Aussicht stellt, daß er bald umfangreiche Untersuchungen über den Stocklack ausführen werde, da ihm die indische Regierung große Mittel hierfür zur Verfügung gestellt habe. Wegen dieser Erklärung sehen wir uns genötigt, die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen über den Stock- und Schellack schon jetzt bekannt zu geben, um uns die Priorität<sup>2)</sup> unserer Entdeckungen zu sichern, obwohl wir gern noch tiefer in die Materie eingedrungen wären. Die letzten Untersuchungen von Tschirch<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand stammen aus dem Jahre 1899. Es ist also schon recht lange her. Damals hat er in Gemeinschaft mit Farner aus dem Stocklack durch Extraktion mit niedrigsiedendem Petroläther das in ihm enthaltene Wachs entfernt, dann mit Wasser einen Farbstoff isoliert und schließlich den zurückbleibenden Anteil, der das eigentliche Schellackharz bildet, in folgender Weise in einen löslichen und einen unlöslichen Bestandteil getrennt:

Er löste das vollkommen trockne Harz in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol, was sich durch Erwärmen leicht bewerkstelligen ließ, und goß die schwarzbraune, sehr viscosa, aber völlig klare Lösung in die 10-fache Menge Äther. Der äther-unlösliche Anteil schied sich hierbei als schwarze, gallertartige Harzmasse aus. Durch Wiederholen dieser Prozedur reinigte er sie von mitgerissenen äther-löslichen Bestandteilen und führte sie, wenn dies Ziel erreicht war, durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in ein gut zu verarbeitendes trocknes Pulver über. Er fand 65% des wachs- und farbstoff-freien Harzes äther-unlöslich, 35% ätherlöslich.

Im Verlauf unserer Untersuchung haben wir diese Vorschrift sehr häufig nachgearbeitet und sind verschiedentlich zu denselben Resultaten gekommen; recht oft aber waren die Ergebnisse auch gänzlich andere, ohne daß es bisher gelungen wäre, die Ursache dieser Abweichungen festzustellen. Die Ausbeute an äther-unlöslichem Produkt schwankte innerhalb sehr weiter Grenzen, selbst wenn man das 15-fache Alkohol-Volumen an Äther zusetzte; der äther-unlösliche Gemengteil ließ sich selbst durch häufig wiederholtes Umfällen — wir sind bis zu 9-maligem Wiederholen gegangen — nicht völlig entfernen; das entstandene Produkt endlich war so veränderlich, daß es in vielen Fällen nur mit den allergrößten Substanzverlusten zu verarbeiten war. Wir erhielten es

<sup>1)</sup> Leipzig, 19. September 1922. vergl. Chem. Umschau 29, 326 [1922].

<sup>2)</sup> Der eine von uns hatte schon kurz auf der Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Hamburg gelegentlich einer Diskussion über die Schellolsäure berichtet. vergl. Z. Ang. 35, 322 [1922].

<sup>3)</sup> A. Tschirch, Die Harze und Harzbehälter, Ausg. 1906, S. 821.

z. B. in so zerfließlicher Form, daß es sich nicht abpressen ließ, oder in einer alkohol-unlöslichen Form, oder in einer elastischen, die sich nur teilweise in Alkohol löste.

### Das Reinharz.

Wir versuchten daher, die Darstellungsmethode dadurch zu verbessern, daß wir den äther-löslichen Teil durch Soxhlet-Extraktion des mit Sand gemischten Harzes entfernten, kamen aber auch hierbei zu unliebsamen Überraschungen. Nunmehr schütteln wir das Harzpulver auf der Schüttelmaschine mit einem jeweils erneuten Volumen Äther aus. Das Harz backt sehr leicht zusammen und wird dann so hart und zähe, daß es sich nur mit Mühe zerkleinern läßt; man muß, um dies zu verhindern, mit großer Schnelligkeit arbeiten, besonders beim Wechseln des Äthers. Wendet man 500 g wachs- und farbstoff-freies Harz an, so genügt in den meisten Fällen ein 10-maliges Ausschütteln mit je 1—2 l Äther. Auch dann färbt sich der Äther noch, jedoch rührt diese Färbung von minimalen Mengen »äther-unlöslicher« Substanz her, die eben auch nicht ganz unlöslich ist. Da die völlige Erschöpfung des Materials abhängig ist von dem Feinheitsgrade des Pulvers, so fällen wir das Harz, wenn nötig, zwischen durch wieder aus Alkohol mit Wasser um, wodurch es wieder als staubfeines Pulver erhalten wird.

Dieses so dargestellte Produkt stimmt mit dem von Tschirch beschriebenen in seinen Eigenschaften überein bis auf eine: Es löst sich nicht mehr in Ammoniak, Borax- und Soda-Lösung, dagegen wohl noch in wäßrigen Ätzalkalien. Da wir aber, ebenso wie Tschirch, nur in der Kälte und mit denselben Lösungsmitteln arbeiteten, kann diese Veränderung kaum chemischer Natur sein. Wir glauben vielmehr, daß unsere Präparate einen höheren Reinheitsgrad aufweisen. Wir sind zu dieser Ansicht berechtigt, weil wir mit einem nach Tschirchs Verfahren hergestellten Ausgangsmaterial im wesentlichen zu denselben Abbauresultaten gekommen sind, wie bei den nach unserer Methode hergestellten Produkten. Zudem ist die Soda-Löslichkeit des Schellacks, wie auch H. Wolff<sup>1)</sup> betont, keineswegs ein Charakteristikum. Wir fanden an äther-unlöslicher Substanz durchschnittlich 79—81% des der angeführten Vorreinigung unterzogenen Harzes.

Dieser äther-unlösliche Bestandteil, den wir in Zukunft als Reinharz bezeichnen werden, hat uns bisher ausschließlich beschäftigt. Er ist der eigentliche Harzkörper, der Träger der wichtigen und für den Schellack charakteristischen, lackbildenden Eigenschaften. Wachs, Farbstoff und äther-löslicher Bestandteil, letzterer nach Tschirchs Untersuchungen hauptsächlich aus Fettsäuren bestehend, wurde von uns bisher nicht untersucht.

<sup>1)</sup> Z. Ang. 35, 556 [1922].

Genau dasselbe Reinharz erhielten wir nun auch, wenn wir nicht vom Stocklack, sondern von einer guten Handelsmarke des Schellacks ausgingen. Es fällt hierbei die zeitraubende Farbstoff-Extraktion ganz, die Wachs-Extraktion größtenteils fort; auch das Filtrieren zur Entfernung der Verunreinigungen kann man sich meistens ersparen. Nicht als Ausgangsmaterial zu verwenden ist gebleichter Schellack. Die Bleichung erfolgt bekanntlich in der Praxis meistens mit Chlor oder chlor-abstractenden Mitteln, stellt also zweifellos einen sehr energischen Eingriff in das Molekül dar.

Dieses Reinharz ist selbstverständlich nicht als völlig einheitlicher Körper anzusprechen; um aber ein ungefähres Bild seiner Zusammensetzung zu geben, seien folgende Analysen angeführt:

Reinharz, gewichtskonstant im Hochvakuum-Exsiccator oder bei 10 mm Druck und 40° über  $P_2O_5$  getrocknet.

I.: 0.1724 g Sbst.:	0.4183 g $CO_2$ ,	0.1333 g $H_2O$ .	— II.: 0.1842 g Sbst.:
0.4453 g $CO_2$ ,	0.1459 g $H_2O$ .	— III.: 0.2133 g Sbst.:	0.5205 g $CO_2$ ,
			0.1739 g $H_2O$ :
gef. demnach:	I.	II.	III.
	C 66.17,	65.95,	66.57.
	H 8.97,	8.86,	9.12.

Die Titration in alkoholischer Lösung ergab folgende Werte:

0.2000 g verbrauchten  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge: 1.98, 1.90 und 1.81 ccm.

Versetzte man mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge und kochte, so konnte folgender Verbrauch an Alkali festgestellt werden:

Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen: 0.2000 g hatten verbraucht 2.98 ccm.

Nach 5-stündigem Kochen: 0.2000 g hatten verbraucht 10.01 ccm.

Es genügt also schon eine  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, um weitgehende Hydrolyse herbeizuführen.

#### Abbau des Reinharzes.

Es war schon früher bekannt, daß die Einwirkung von Ätzalkalien auf den Schellack nicht in einer bloßen Absättigung einer oder mehrerer Carboxylgruppen besteht. Wohl als erste haben Benedikt und Ehrlich<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß, wenn man das Harz mit verd. Alkalien kocht, durch Fällen mit Säure sich das Ausgangsprodukt nicht wieder regenerieren läßt. Sie kamen auf diese Weise zu dem sog. »flüssigen Schellack«, den sie über sein Magnesiumsalz reinigten und dem sie auf Grund von Analysen die Formel  $C_{46}H_{72}O_{12}$  zuerteilten. Da sie ihr Ausgangsmaterial aber nur von Wachs befreit, im übrigen aber nicht weiter

<sup>1)</sup> M. 9, 157 [1888].

zerlegt hatten, haben sie sicher ein Gemisch in Händen gehabt. Immerhin glaubten wir, die Einwirkung der Kalilauge auch bei dem Reifharz studieren zu sollen. Tschirch hat das ebenfalls getan, weil er den vorliegenden Körper für einen Ester hielt.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, dachte er durch wäßrige Kalilauge eine Verseifung erzielen zu können. Einfaches Kochen führte ihn nicht zum Ziele, eine Spaltung ließ sich nach seinen Angaben erst durch wochenlanges Einleiten von Wasserdampf in die alkalische Lösung bewerkstelligen. Er isolierte auf diese Weise die Aleuritinsäure, die er in einer Ausbeute von 15% des Reinharzes fand. Wir haben die Ergebnisse unserer Untersuchung über dieses Thema bereits kurz veröffentlicht<sup>1)</sup>. Diese waren im wesentlichen folgende: Schon ein einfaches 12-stündiges Stehenlassen mit nicht allzu verdünnter wäßriger Kalilauge bewirkt Aufspaltung des Reinharz-Moleküls; wendet man eine Lauge von 5-facher Normalität an, so scheidet sich das sich bildende aleuritinsaure Kalium als schwerlöslich in körnigen Kristallen ab; noch konzentriertere Lauge zu nehmen, ist nicht ratsam, da sich dann schwarzbraune Harzmassen ebenfalls als unlöslich absetzen. Die Ausscheidung der gebildeten Aleuritinsäure in Form ihres Kaliumsalzes erfolgt nicht quantitativ, man erhält jedoch auf diese Weise die Hauptmenge, nämlich 22—24% des Reinharzes, einmal aus Essigäther umkrystallisiert. Die Aleuritinsäure ist eine Trioxy-palmitinsäure, wie durch die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Palmitinsäure von uns nachgewiesen werden konnte. Als wichtig für den weiteren Gang der Untersuchung sei die relative Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes in Wasser erwähnt.

Mit der Isolierung der Aleuritinsäure aus dem Reinharze bricht auch Tschirchs Untersuchung ab, und wir standen vor der Aufgabe, aus der schwarzbraunen, stark alkalischen Flüssigkeit noch weitere, etwa vorhandene Spaltprodukte zu isolieren. Als sicher konnte angenommen werden, daß sich darin noch aleuritinsaures Kalium befinden würde; ferner waren fettsaure Kaliumsalze zu erwarten, da Fettsäuren nach Tschirchs Angaben im Reinharz-Molekül wahrscheinlich zum Molekülverbande gehörten, und endlich mußte, wenn Tschirchs Annahme, daß eine Verseifung stattgefunden hatte, zu Recht bestand, ein Alkohol, evtl. in der schwer isolierbaren Form eines Harzalkohols vorliegen. Und dieser letztere stand, wenn man die verhältnismäßig große Menge Aleuritinsäure in Betracht zieht, zu der er ja zum mindesten in äquivalentem Verhältnis stehen muß, in ziemlicher Menge zu erwarten. Es gelang uns, um gleich dieses Resultat vorweg zu nehmen, bisher trotz vielfachen Bemühens nicht,

<sup>1)</sup> Chem. Umschau 29, 135 [1922]; Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern 1, 3, 178 [1922].

einen solchen Alkohol zu finden oder seine Existenz wahrscheinlich zu machen, wenn man nicht die Fällung mit methylalkoholischem Kali, die auch wir beobachtet haben, unbedingt als beweisend für das Vorhandensein eines Harzalkohols ansprechen will; diese Fällung geben nämlich auch andere Substanzen, deren Abwesenheit, als durchaus nicht selbstverständlich, erst erwiesen werden müßte, z. B. Gerbstoffe. Aus unseren Untersuchungen ergab sich vielmehr, daß die in der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit gelösten Stoffe bis auf geringe Mengen bisher nicht zu charakterisierender Substanzen saurer Natur sind.

Nachdem dieses erkannt war, war der einzuschlagende Weg in großen Zügen vorgezeichnet. Wir fällten die alkalische Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure und konnten dann durch Ausschütteln mit Äther den größten Teil der niedergeschlagenen Säuren isolieren. Völlig gelang dies nicht; es blieb eine geringe Menge eines schwarzbraunen Harzes zurück, die aber so gering war, daß sie bisher nicht untersucht werden konnte. Immerhin ist ihre Entfernung wichtig, da sie außergewöhnlich färbende Eigenschaften besitzt.

Aber auch außer diesem Harz ließ sich aus der wäßrigen, schwach schwefelsauren Lösung noch eine nicht in den Äther übergegangene Säure isolieren. Über sie wird späterhin berichtet.

Verdampft man den Äther, der die Hauptmenge der Säuren enthält, so bleiben diese als halb feste, braunrote, nicht fließende Massen zurück. Sie sind selbst durch wochenlanges Stehen im Hochvakuum-Exsiccator nicht fest zu erhalten. Krystallisationsversuche versprachen bei dem unerfreulichen Aussehen der Substanz keinen Erfolg, und eine fraktionierte Extraktion mit verschiedenen Solvenzien führte auch zu keinem Resultat. Analytische Daten dieses Gemenges von Säuren liegen zwar vor, sind aber wenig instruktiv.

Wir versuchten nun eine Trennung über irgend ein Salz herbeizuführen. Durch Kochen mit Magnesiumoxyd oder sonst einem Erdalkalioxyd in wäßriger Suspension gelang es zwar, die gesamten Säuren wieder in die betreffenden Salze überzuführen, aber eine Trennung dieser Salze ließ sich nicht durchführen. Ebenso liegt der Fall bei den Alkalicarbonaten. Eine selektive Herauslösung irgend eines Stoffes von besonderer Acidität, wie wir sie wohl erwarten durften, ließ sich also mit diesen Substanzen nicht erzielen. Erfreulicherweise jedoch wirkte Bariumcarbonat anders. Kocht man eine wäßrig-alkoholische Suspension des Säuregemischs am Rückflußkühler mit frisch gefälltem Bariumcarbonat während mehrerer Stunden, so bleibt ein schwarzbrauner, zähflüssiger Rest zurück. Wir waren uns nun darüber klar, daß sich dieser Rückstand möglicherweise erst durch das lange Kochen gebildet haben könnte, eine Möglichkeit, die bei den empfindlichen Harzsubstanzen immerhin bestand.

Wir suchten daher nach einer anderen Methode, das Bariumsalz für die Trennung zu verwenden. Als beste ergab sich fol-

gende: Schüttelt man die ätherische Lösung der Säuren mit Barytwasser aus, so gelingt es, wie zu erwarten war, alle im Äther gelösten Substanzen in Form ihrer Bariumsalze in das Wasser hinüberzuführen. Die Lösung ist tief schwarzrot mit starker grüner Fluorescenz. Sie ist getrübt durch geringe Mengen gelber Flocken. Leitet man in diese Flüssigkeit einen kräftigen Kohlensäure-Strom, so wird ein Teil des Bariums als Carbonat wieder ausgefällt und reißt, vielleicht infolge einer Adsorption, einen Teil der färbenden Harzsubstanz in Form schwarzer Schmierer mit. Die Flüssigkeit hellt sich dementsprechend stark auf. In der wäßrigen Lösung befinden sich die Bariumsalze der Säuren und nur wenig Verunreinigungen.

Dampft man diese Flüssigkeit im Vakuum ein, so scheiden sich allmählich weiße Flocken von aleuritinsaurem Barium ab. Durch verd. Salzsäure läßt es sich zerlegen und die abgeschiedene Säure zeigt, einmal aus Essigäther umkrystallisiert, den richtigen Schmp. 100—101°.

Es sei hier auf die leichte Lactonisierung und Veresterung der Aleuritinsäure hingewiesen. Beide Derivate zeigen eine bedeutend größere Löslichkeit in Äther und Essigäther als die Aleuritinsäure selbst und sind deswegen von Belang, weil ihre Bildung die Suche nach Fettsäuren sehr erschwert. Der von uns schon früher beschriebene Aleuritinsäure-methylester siedet unter 0.1 mm Druck bei 232—235° ohne Zersetzung.

#### Die Schellack-Harzsäuren.

Das von aleuritinsaurem Barium abfiltrierte, möglichst stark eingeeengte Restvolumen wird auf dem Wasserbade völlig zur Trockne eingedampft, am zweckmäßigsten unter Zusatz von Alkohol. Die Bariumsalze der Schellack-Harzsäuren werden so als eine bräunlichweiße, amorphe Masse erhalten, die sich, wenn trocken, gut pulvern läßt und nicht hygroskopisch ist, obwohl sie sich in Wasser spielend löst. Geringe Mengen Bariumsalz lösen sich schwerer oder scheiden sich aus der Lösung beim Stehen wieder ab. Es handelt sich um die letzten Anteile aleuritinsauren Bariums, das, wie die früher erhaltene Portion, aus Wasser umkrystallisiert und auf Säure verarbeitet wird.

Da wir versuchen wollten, eine der Schellack-Harzsäuren zu identifizieren, und sie zu diesem Zwecke in den krystallisierten Zustand übergeführt werden mußte, haben wir besondere Sorgfalt darauf verwandt, auch die letzten Spuren der Verunreinigungen aus der Lösung der Barium-

salze zu entfernen. Wieweit das gelungen ist, läßt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Auch die Beantwortung der Frage, ob die Schellacksäuren einen Chromophor enthielten oder selbst farblos seien, ließ eine weitgehende Reinigung geboten erscheinen.

Dialyse der harzsauren Salze: Durch Kochen mit Tierkohle ließ sich die goldgelb gefärbte Lösung der Bariumsalze nicht völlig entfärben. Daß diese trotzdem in reinem Zustande farblos sind, konnte durch die Dialyse nachgewiesen werden. Auch die durch dieses Verfahren erhaltenen Salze waren jedoch amorph. Die Tatsache aber, daß sich ein beträchtlicher Teil der Bariumsalze leicht dialysieren läßt, zeigte uns erfreuliche Aussichten für die weitere Untersuchung, insofern die Annahme, es lägen in ihnen sehr hochmolekulare Verbindungen vor, hierdurch widerlegt wurde.

Da diese Methode aber sehr zeitraubend ist, so haben wir noch ein anderes Reinigungsverfahren auf Grund der Wasserlöslichkeit der Zinksalze der Schellacksäuren ausgearbeitet; es führt schneller zum Ziele, allerdings ist der Reinigungsgrad der resultierenden Salze ein geringerer.

Man löst das Bariumsalz in wenig Wasser und fällt mit einer Lösung von Zinkchlorid in Wasser. Dann verdünnt man nach und nach so weit, bis sich von dem entstandenen Niederschlag augenscheinlich nichts mehr löst. Es bleiben geringe Mengen von braunen Zinksalzen zurück, von denen abfiltriert wird. Das Filtrat wird kochendheiß mit Sodalösung gefällt und von dem Niederschlag, der aus Bariumcarbonat und basischem Zinkcarbonat besteht, abgenulst. Die wäßrige Lösung des harzsauren Natriums wird eingedampft, gepulvert und im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Man erhält das Natriumsalz so als gelbe, amorphe, stark hygroskopische Masse. Zur Gewinnung der Schellolsäure ist eine so weit gehende Reinigung nicht erforderlich; man kann das Bariumsalz sofort verarbeiten.

Zur Gewinnung der Säuren wird das vorliegende harzsaure Salz, Barium- oder Natriumsalz, in möglichst wenig Wasser gelöst und in einem Schütteltrichter vorsichtig mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Die sich in halbfestem Zustande ausscheidenden Säuren werden mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung hebert man ab. Der Äther wird nach dem Trocknen zum größten Teil abgedunstet und die noch warme Lösung in einer geräumigen Abdampfschale über Nacht im Hochvakuum-Exsiccator stehen gelassen. Der Inhalt bläht sich sehr stark auf, wird sehr spröde und gut pulverisierbar. Das Säuregemisch ist nicht hygroskopisch.

Man erhält so 35—38%, bezogen auf Reinharz. Durchaus ähnliche Eigenschaften hatte die Harzsäure, die aus der mit Schwefelsäure versetzten, ursprünglichen Lösung nicht durch Äther aus-

geschüttelt werden konnte; nur ist sie eben wasserlöslich, während diese Eigenschaft den anderen Schellack-Harzsäuren nur in erheblich geringerem Maße zukommt. Sie konnte bisher in einer Ausbeute von 4—6% des Reinharzes isoliert werden.

Die vorstehend geschilderte Abbaumethode führte also bisher zu folgenden Resultaten: Rd. 30% Aleuritinsäure, 1—2% äther-unlösliches Harz, 4—6% wasserlösliche Harzsäure, 35—38% Harzsäure-Gemisch und rd. 10% Harzsubstanz, die von dem Bariumcarbonat mitgerissen (adsorbiert) wurde.

Das Harzsäure-Gemisch (als Gemisch haben wir es erst im späteren Verlauf der Untersuchungen anzusprechen gelernt) setzte den Versuchen, es in krystallisierte Form überzuführen, einen großen Widerstand entgegen. Es zeigte die unangenehme Eigenschaft der amorphen Substanzen, adsorbiertes Lösungsmittel mit großer Zähigkeit festzuhalten, in erhöhtem Maße. Sein Schmp. ist deshalb auch durchaus unscharf und schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen; bei Erhitzen über 50° tritt bereits Verfärbung als Zeichen beginnender Zersetzung ein. In Lösungsmitteln, die schwerer lösen, geht es sofort in einen zähen, fest an den Wänden haftenden Leim über.

Die Salze zeigten ein durchaus abnormes, aber leider zu Trennungszwecken auch nicht geeignetes Verhalten. Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol spielend löslich, die Erdalkalisalze nur noch in Wasser, in Alkohol sind sie ganz unlöslich; die bisher untersuchten Schwermetallsalze, das Silber-, das Kupfer-, das Blei-, das Cadmium- und das Zinksalz, zeigen alle die Eigentümlichkeit, eine zum Teil recht beträchtliche Wasser-Löslichkeit zu besitzen. Beim Kochen der Lösungen scheiden sie sich wieder (wohl in basischer Form ab), jedoch nicht quantitativ, auch verharzen sie in diesem Zustande rasch.

#### Schellolsäure-dimethylester.

Schon früher<sup>1)</sup> hat man darauf hingewiesen, daß im Schellack Harzsäuren vorhanden sein müssen, die sich, im Gegensatz zu den bisher bekannten, mit Methylalkohol und Salzsäure verestern lassen; zu besonderen Ergebnissen hat die Untersuchung aber nicht geführt. Wir benutzten das uns vorliegende weitgehend gereinigte Harzsäure-Gemisch und behandelten es mit 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure bei Zimmertemperatur nach der E. Fischerschen Methode, wodurch wir es in guter Ausbeute in seine Ester überführen konnten. Diese Tatsache ermöglichte dann auch die Isolierung einer einheitlichen Harzsäure aus dem

<sup>1)</sup> F. Ulzer und R. Defris, Dissertat., Bern 1887.

vorliegenden Gemisch. Die Methylester bilden einen hellgelben, harzigen, sehr zähen Syrup, der in den meisten gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich ist; reibt man ihn jedoch mit Äther an und läßt geraume Zeit stehen, so scheidet sich bald ein weißes, krystallinisches Pulver ab. Dieses läßt sich aus wenig Essigäther umkrystallisieren und zeigt gereinigt den Schmp.  $149^{\circ}$ . Die Elementaranalyse ergab Werte, die auf die Formel  $C_{17}H_{24}O_6$  stimmen, allerdings wäre auch die Formel  $C_{14}H_{20}O_5$  zu berücksichtigen. Die Verseifungszahl spricht aber eindeutig für die erste Formel. Danach ist die zugrundeliegende Säure zweibasisch, für die niedrigst-mögliche Molekulargröße berechnet. Daß diese Molekulargröße die richtige ist, ergab die Molekulargewichts-Bestimmung. Chloroform, Alkohol, Benzol und Toluol lösen den Ester sehr leicht, Essigäther etwas schwerer, Äther wenig, Petroläther gar nicht. Aus Alkohol krystallisiert er bei langsamem Abdunsten in zentimetergroßen, prismatischen Säulen aus, die noch krystallographisch gemessen werden sollen. Die Ausbeute betrug bisher nur 8–10% vom Reinharz.

Die Analyse des reinen Produktes ergab folgende Werte:

0.2100 g Subst.: 0.4826 g  $CO_2$ , 0.1390 g  $H_2O$ . — 0.1601 g Subst.: 0.3701 g  $CO_2$ , 0.1060 g  $H_2O$ . — 0.1867 g Subst.: 0.4309 g  $CO_2$ , 0.1257 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}O_5$ . Ber. C 62.64, H 7.51

$C_{17}H_{24}O_6$ . » » 62.96, » 7.46.

Gef. » 62.70, 63.06, 62.97, » 7.41, 7.41, 7.53.

Um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, wurde der Ester verseift. 0.2779 g Ester wurden mit 43.40 ccm  $1/10$ -n. wäßriger Kalilauge übergossen und am Rückflußkühler solange gekocht, bis völlige Lösung erzielt war. Die überschüssige Kalilauge wurde zurücktitriert. Die 0.2779 g Ester halten 17.26 ccm verbraucht, was einer Molekulargröße von 322 entsprechen würde. Da die Formel  $C_{17}H_{24}O_6$  324 verlangt, die Formel  $C_{14}H_{20}O_5$  dagegen 268, ist erstere die wahrscheinlichere.

Dies konnte auch durch eine Molekulargewichts-Bestimmung erwiesen werden. Sie wurde ausgeführt nach der Methode von Rast<sup>1)</sup> in Campher.

Schmp. des Camphers  $174.5^{\circ}$ ,  $\Delta = 40^{\circ}$ .

0.0120 g Ester in 0.1200 g Campher rufen eine Schmelzpunkts-Erniedrigung von  $12^{\circ}$  hervor. Schmp. der Lösung  $162.5^{\circ}$ . — 0.0079 g Ester in 0.1294 g Campher rufen eine Schmelzpunkts-Differenz von  $7.5^{\circ}$  hervor. Schmp. der Lösung  $167^{\circ}$ .

$C_{17}H_{24}O_5$ . Ber. M 324. Gef. M 333, 325.

Der Ester ist optisch aktiv, die Aleuritinsäure inaktiv.

1.7633 g, in Methylalkohol von  $20^{\circ}$  gelöst und zu 25 ccm aufgefüllt, drehten die Ebene des polarisierten Natriumlichtes um  $2.30^{\circ}$ , im 1-dm-Rohr gemessen, nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +32.61^{\circ}.$$

<sup>1)</sup> B. 55, 1051 [1922].

Der Methylester der Schellolsäure siedet bei 0.1 mm Druck unter ganz geringer Zersetzung bei 284—288°. Das Destillat ist kolophonium-artig, wird aber beim Anreiben mit Äther krystallinisch. Der Siedepunkt bestätigt die Molekulargröße  $C_{17}H_{24}O_6$ , da der Aleuritinsäure-methylester,  $C_{17}H_{34}O_6$ , unter den gleichen Bedingungen bei 233° siedet.

#### Schellolsäure (Schellendioldisäure).

Der Methylester wird durch Kochen mit  $\frac{1}{10}$ -n. wäßriger Natronlauge verseift und die äquivalente Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure zugegeben. Die völlig klare Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgelaugt, bis er pulverig geworden ist. Dann wird abfiltriert und das Lösungsmittel durch Abdunsten auf dem Wasserbade entfernt. Die Schellolsäure bleibt in weißen, blättchenförmigen Krystallen zurück. Aus wenig Wasser läßt sie sich umkrystallisieren. Sie schmilzt rein bei 199.5—201° und zersetzt sich bei 202—203°. Sie zeigt folgende Löslichkeitsverhältnisse: Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform, in Ligroin unlöslich. In Natriumbicarbonat löst sie sich unter Aufschäumen sofort; Lackmus wird gerötet.

Die Substanz wurde 2 Std. über  $P_2O_5$  bei 106° getrocknet. Krystallwasser war nicht vorhanden.

0.1676 g Sbst.: 0.3741 g  $CO_2$ , 0.1047 g  $H_2O$ .  
 $C_{15}H_{20}O_6$ . Ber. C 60.77, H 6.81.  
 Gef. » 60.89, » 6.99.

Titration: 0.1161 g, in Wasser gelöst, verbrauchten 7.87 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge; berechnet für  $C_{15}H_{20}O_6$ , für zwei Carboxylgruppen 7.84 ccm.

Um auf das Vorhandensein einer Lactongruppe zu prüfen, wurden 0.1758 g in 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge gelöst,  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht und die überschüssige Lauge mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurücktitriert. Zur Neutralisation wurden verbraucht 11.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, ber. 11.9 ccm.

Eine Lactongruppe liegt also nicht vor. Aus der Titration berechnet sich das Molekulargewicht unter der Annahme, daß eine zweibasische Säure vorliegt, zu 295 und 298; die Formel  $C_{15}H_{20}O_6$  verlangt 296.2.

Die Schellolsäure zeigt die Liebermannsche Cholestol-Reaktion und die Salkowsky-Hesse-Reaktion in folgender Weise:

Eine geringe Substanzmenge wird in 5 Tropfen Essigsäure-anhydrid gelöst und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt; es tritt eine Schichtung der Flüssigkeiten ein. Die scharf hervortretende Grenzzone ist

braunviolett, an den Rändern geht die Farbe in der Schwefelsäure in grün, im Essigsäure-anhydrid in blau über. Bei längerem Stehen wird die Zone verwischt, und es tritt ein Farbenwechsel von violettbraun über rot und grün in schwarzblau ein.

Eine geringe Substanzmenge wird mit 3 ccm Chloroform eine Minute gekocht und dann abfiltriert. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen mit 2 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt, die letztere färbt sich intensiv bräunlich-gelb.

Die Säure reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Obwohl sie Brom in Chloroform-Lösung nicht entfärbt, ist sie als ungesättigt anzusprechen, da sie aus soda-alkalischer Permanganat-Lösung sofort Braunstein ausscheidet. Auch scheint sie mit Ozon unter Bildung eines Körpers zu reagieren, der Ozonid-Eigenschaften besitzt. Gegen Salzsäure ist sie sehr empfindlich; durch bloßes Stehen mit verd. Salzsäure wird sie teilweise, durch Kochen völlig in ein amorphes, in Essigäther leicht lösliches Produkt übergeführt.

Von den Salzen der Schellolsäure wurden das Natrium- und das Bariumsalz dargestellt. Beide sind amorph, farblos und spielend löslich in Wasser. Silbernitrat, Kupfer- und Bleiacetat rufen in der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes Niederschläge hervor, die sich bei stärkerem Verdünnen mit Wasser wieder auflösen.

Hydrazid der Schellolsäure: Die Schellolsäure liefert ein gut krystallisierendes Hydrazid. 2 g Schellolsäure-dimethylester wurden mit 30 ccm Hydrazinhydrat 6 Stdn. am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Eindunsten auf die Hälfte und mehrtägigem Stehen, schied sich das Hydrazid in Form harter Prismen ab, die sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren ließen. Ausbeute: 1.6 g. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther und Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Der Schmelz- bzw. Zers.-Punkt liegt bei 243—244°.

0.1905 g Sbst.: 27.9 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{15}H_{24}O_4N_4$ . Ber. N 17.30. Gef. N 17.27.

Acetylierung der Schellolsäure: Die Säure wurde mit einem Überschuß an Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Dann wurde im Hochvakuum das Essigsäure-anhydrid abdestilliert, der sirupöse Rückstand in Äther aufgenommen, durch Schütteln mit wäßriger Bicarbonat-Lösung von sauren Bestandteilen befreit, getrocknet und erneut eingedunstet. Das Acetylderivat krystallisierte nicht. Es wurde im Hochvakuum-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Essigsäure-Reste nach der Phosphorsäure-Methode bestimmt.

0.4715 g verbrauchten 23.60 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. für Monoacetylderivat 13.94 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Ber. für Diacetylderivat 24.80 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.



Die Möglichkeit, daß ein alkyliertes, nicht vollständig hydriertes Naphthalin vorliegt, haben wir auch in Betracht gezogen.

Die Tatsache, daß die Schellolsäure eine Oxy-säure ist, bietet besonderes Interesse. Harzsäuren, in denen eine Oxygruppe einwandfrei nachgewiesen ist, sind bisher verhältnismäßig recht selten und diese wenigen fast durchweg recht hochmolekular.

Mit der Untersuchung des nicht krystallisierenden Ester-Gemisches sind wir zurzeit noch beschäftigt; soviel können wir aber schon jetzt sagen, daß in ihm sehr ähnliche Körper vorliegen, wie in dem krystallisierenden Teil. Es müssen auch Hydroxy-säuren sein.

Wir haben zweierlei Methoden zur Reinigung eingeschlagen, einmal direkte Verseifung mit Kalilauge, wobei man wieder ein festes, weißes Säure-Gemisch, ähnlich dem Ausgangsmaterial, erhält. Dasselbe ist optisch aktiv. Zweitens fraktionierte Destillation der öligen, vom krystallisierten Schellolsäure-methylester abgepreßten Ester-Menge. Hier ergab sich, daß reichlich die Hälfte von 180—210° unter 0.1 mm Druck als farblose Flüssigkeit übergeht, die nach dem Erkalten zähflüssig erstarrte. Der destillierte Anteil ist optisch inaktiv. Nach den Analysen besteht er ebenfalls aus einem Gemenge von Oxysäure-estern. Bei der Verseifung entstehen amorphe Säuren. Daß Oxy-säuren tatsächlich vorliegen, geht aus der Bildung von festen Phenyl-urethanen hervor. Es war die Möglichkeit vorhanden, daß in diesen verhältnismäßig niedrig siedenden Estern der Monomethylester eines Lactons der Schellolsäure  $C_{13}H_{16}(OH)(COOCH_3)$  vorliege. Bei der Verseifung hätte

man dann aber die Schellolsäure erhalten müssen. Dies hat sich bisher nicht realisieren lassen. Nach 220° steigt der Siedepunkt schnell auf 280—300°, anscheinend Schellolsäure-dimethylester. Zum Schluß machen sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Im Siedekolben verbleiben geringe Mengen, so daß man sagen kann, das Harzsäureester-Gemisch kann zum allergrößten Teil im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden.

Sucht man sich auf Grund vorliegender Untersuchung ein vorläufiges Bild von der Konstitution des Reinharzes zu machen, so erkennt man, daß nach den bisherigen Feststellungen das Schellackharz anders zusammengesetzt ist, als die überwiegende Mehrzahl der bisher untersuchten Harze, wie auch Tschirch schon betont hat. Indessen hat sich seine Vermutung, daß das Schellackharz der Aleuritinsäure-ester eines höheren Alkohols ist, nicht bestätigen lassen. Die Suche nach einem

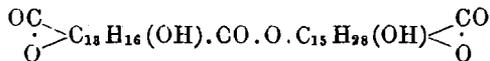
solchen ist bisher vergeblich gewesen. Er hätte sich nur in dem mit Bariumcarbonat gemengten Niederschlage finden lassen müssen. Wir haben diesen daraufhin untersucht. Durch Digerieren mit warmer Sodalösung gelingt es, die Harzsubstanz völlig vom Bariumsalz zu trennen. Fällt man die alkalische Lösung dann mit Schwefelsäure, so erhält man einen tiefbraunen Sirup, der seinen in der Hauptsache sauren Charakter dadurch verrät, daß er sich größtenteils durch Methylalkohol und Salzsäure verestern läßt.

Selbst wenn also ein uns bisher noch entgangener Alkohol gefunden werden sollte, kann dessen Menge nicht so bedeutend sein, daß er als ein wesentliches Bruckstück des Harzmoleküls anzusprechen wäre.

Die zweite Frage, die zu erörtern ist, ist die nach dem Vorhandensein von Fettsäuren. Wir haben Substanzen gefunden, die wir als Fettsäuren ansprechen; jedoch war ihre Menge zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Auch sie bilden also keinen Bestandteil des Reinharzes.

Endlich war noch die Möglichkeit vorhanden, daß sich eine der Säuren in freier Form im Reinharz findet. Da sich die erhaltenen Säuren alle sehr leicht in Soda lösen, hätte man aus dem gepulverten Material durch Schütteln mit Sodalösung eine etwa vorhandene Säure ausziehen müssen. Wir überzeugten uns davon, daß dies nicht der Fall ist.

Auf Grund dieses Befundes neigen wir daher der Ansicht zu, daß das Schellack-Molekül aus Oxy-säuren aufgebaut ist, die sich in lactidartiger Verkettung befinden. Das Schellack-Harz wäre demnach zu vergleichen mit den Milchsäure-Harzen<sup>1)</sup>, nur daß die Spaltstücke eben mehrere verschiedene Oxy-säuren sind; die freibleibenden Carboxyle sind mit Hydroxylen intramolekular lactonisiert. Diese Lactone sind es, welche zuerst durch Alkali aufgespalten wurden. Wir haben gezeigt, daß sich auch die Aleuritinsäure leicht lactonisiert. Für einen der einfachsten Bestandteile des Schellack-Harzes käme dann vielleicht folgende Formel in Frage:



Für einen derartig zusammengesetzten Körper, dem also die Summenformel  $\text{C}_{31} \text{H}_{46} \text{O}_8$  zukäme, berechnet sich ein Kohlenstoffgehalt von 68.08 % und ein Wasserstoffgehalt von 8.48 %. Ver-

<sup>1)</sup> D. R. P. 305 775, 22 h (13. II. 1917).

gleicht man hiermit die Mittelwerte für den Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Gehalt des Reinharzes, die zu C 66.23 und H 8.95 gefunden wurden, so sieht man, daß eine gewisse vernünftige Relation besteht.

Aus einer solchen Konstitution würde sich die große Unbeständigkeit des Harzes gegen Alkalien erklären, die ja den Lactiden im allgemeinen nicht zukommt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 423. P. P. Budnikoff und E. A. Schilow: Über die Einwirkung von Schwefel und einigen Schwefelverbindungen auf Terpene.

[Aus d. Laborat. für Mineraltechnologie d. Polytechnikums zu Iwanowo-Wosnessensk.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1922.)

Schon vor Jahren hat Boerhave eine chemische Reaktion zwischen Terpenen und Schwefel beobachtet, aber das Wesen derselben ist bis jetzt nicht erklärt. Gleich früheren Verfassern haben wir beobachtet, daß nach mehrstündigem Kochen der Terpene<sup>1)</sup> mit Schwefel eine homogene, zähe, rotbraune, in vielen organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeit von spezifischem Geruch entsteht. Im Verlaufe der Reaktion entweicht eine geringe Menge Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdestillieren im Vakuum oder unter Atmosphärendruck sind die Fraktionen sämtlich schwefelhaltig. Der Schwefel-Gehalt ist desto höher, je höher der Siedepunkt des Destillates liegt. Tabelle 1 enthält die Resultate der Untersuchung eines Produktes, das nach 5-stündigem Kochen von 40 g Schwefel mit 200 g Pinen entstand.

Tabelle 1.

Substanz	Druck	Sdp.	Refraktion	Dispersion	% S	Gewicht
Pinen . . . . .	750 mm	155—156°	1.467	39.5	—	—
Reaktionsprodukt . . . . .	750 »	148°	1.560	38.4	16.7	230 g
Fraktion 1 . . . . .	20 »	60—70°	1.474	38.9	0.4	17 »
» 2 . . . . .	15 »	70—90°	1.484	38.5	3.9	15 »
» 3 . . . . .	15 »	90—120°	1.494	37.75	6.4	44 »
» 4 . . . . .	15 »	120—140°	1.530	36.3	14.6	32 »

<sup>1)</sup> Wir haben die Untersuchung der Reaktion mit chemisch reinem Pinen begonnen, wurden aber durch die gegenwärtigen russischen Arbeitsbedingungen gezwungen, zu dem russischen Terpentin überzugehen, indem wir die Fraktion 170—175°, die, wie bekannt, hauptsächlich aus Limonen und Silvestren besteht, wählten.