

Zur Kenntniss des Aldehydharzes.

Von **G. L. Ciamician.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Im Anschlusse an die bisher veröffentlichten Untersuchungen über natürliche Harze erschien es mir von Interesse, das Aldehydharz als einen Körper, welcher durch künstlich eingeleitete Condensation aus einer gut charakterisirten Verbindung hervorgeht, eingehender zu studiren; um so mehr als ausser den dürftigen Notizen, welche Liebig¹ und Weidenbusch² über diese Substanz geben, sonst keine weiteren Angaben über das Verhalten derselben gegen verschiedene Reagentien bekannt sind.

Das Harz wurde erhalten durch Erhitzen des Aldehydes mit essigsauerem Natron in zugeschmolzenen Flaschen auf 100° und Abdestilliren der flüchtigen Zwischenproducte, sowie auch durch Condensation des Aldehydes mittelst alkoholischen Kalis. Das entstehende Harz gab in beiden Fällen dieselben Zersetzungsproducte. Es stellt eine braune in dünneren Schichten gelbrothe, spröde, an Colophonium erinnernde amorphe Masse dar, welche beim Zerreiben ein ockergelbes Pulver liefert. Es löst sich in Alkohol und Kali nur sehr unvollständig auf.

I. Reduction durch Zinkstaub.

Es war zu vermuthen, dass die Reductionsproducte des Aldehydharzes Substanzen sein würden, welche der Fettreihe angehören, namentlich waren fette Kohlenwasserstoffe und Ketone zu gewärtigen. Der Versuch hat indess gezeigt, dass bei dieser Reaction nur aromatische Kohlenwasserstoffe auftreten.

¹ Ann. Chem. Pharm. 22, 273.

² Ebendasselbst 66, 152.

Die Reduction wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt, indem das fein zerriebene Harz mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, in weiten Röhren aus schwer schmelzbarem Glase im Wasserstoffstrome destillirt wurde. Anfangs wurden weitläufige Apparate aufgestellt zum Auffangen von gasigen Producten, welche möglicherweise hätten entstehen können, da es sich aber herausstellte, dass dergleichen absolut nicht auftreten, so genügte dieselbe Vorlage, die schon bei anderer Gelegenheit beschrieben wurde. Der Process verläuft, wie bei der Destillation der natürlichen Harze und die Menge des condensirten Öles entsprach auch ungefähr derselben Ausbeute, die ich sonst bei derartigen Operationen erhalten hatte. Aus 300 Grm. Harz bekam ich 100 CC. Destillat.

Die Verarbeitung desselben erfolgte auf die schon oft beschriebene Art. Das braungefärbte Öl wurde zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen in zwei Partien getrennt, und die nichtflüchtige einer abermaligen Reduction unterworfen.

Die so erhaltenen Öle wurden vereinigt und wiederholt umdestillirt. Sie erwiesen sich als ein Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die vollkommene Reinigung gelang durch anhaltendes Kochen über metallischem Natrium. Bei der darauffolgenden systematischen Fractionirung wurden folgende Siedepunkte erhalten: 134—136°, 158—160° und 230—232°.

Die bei 134° bis 136° siedende Fraction war ein farbloses Öl von aromatischem Geruch und lieferte bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel C_8H_{10} führten:

0.2030 Grm. Substanz gaben 0.6733 Grm. CO_2 und
0.1757 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	berechnet für C_8H_{10}
C	90.45	90.57
H	9.60	9.43

Die Dampfdichte ¹ bestätigte die angegebene Formel:

Angewandte Substanz	0.0450 Grm.
Angewandtes Quecksilber 1119.3
Ausgeflossenes Quecksilber	211.0

¹ Nach Goldschmiedt und Ciamician. Akad. Ber. LXXV. Bd. März-Heft 1877.

Anfangstemperatur des Quecksilbers	26°
Temperatur des Bades	180°
Höhe der wirksamen Drucksäule	87·0 Mm.
Barometerstand	.. 752·5 Mm.

	Beobachtet	berechnet für C_8H_{10}
Dampfdichte	54·4	53·0

Oxydirt man eine Probe mit chromsauerem Kali und Schwefelsäure, so entsteht fast quantitativ Benzoësäure, welche an ihren physikalischen Eigenschaften, sowie am Schmelzpunkt (120°) erkannt wurde.

Die Fraction besteht somit aus Äthylbenzol, womit auch der gefundene Siedepunkt in Übereinstimmung steht.

Die Partie, welche zwischen 158° und 160° übergang, gab bei der Analyse Zahlen, welche zusammengehalten mit der Dampfdichte mit Sicherheit zur Formel „ C_9H_{12} “ führten. 0·2335 Gr. Substanz gaben 0·7688 Gr. Kohlensäure und 0·2113 Gr. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
C.	89·72	90·00
H.	10·06	10·00

Dampfdichte:

Angewandte Substanz .	0·0458 Gr.
Angewandtes Quecksilber 1117·0
Ausgeflossenes Quecksilber	211·2 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	22·5° C.
Temperatur des Bades	200 ° „
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule .	86 Mm.
Barometerstand .	748·2

	Gefunden	Berechnet für C_9H_{12}
Dampfdichte . . .	60·5	60·0

Bei der Oxydation dieser Fraction mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch entstehen zwei Säuren, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Die in kochendem Wasser lösliche Säure, welche in weit überwiegender Menge auftrat, liess sich sofort als Isophtalsäure erkennen. Sie

stellte eine weisse, in Nadeln krystallisirende Substanz dar, welche sublimirbar war und einen über 300° liegenden Schmelzpunkt zeigte. — Die in Wasser unlösliche Säure erwies sich als Terephtalsäure, ein weisses amorphes Pulver, welches ohne zu schmelzen flüchtig war.

Aus dem Ergebnisse der Oxydation geht somit hervor, dass die in Rede stehende Fraction ein Gemenge von zwei isomeren Kohlenwasserstoffen war, nämlich von Meta- und Paraäthyltoluol, wovon der erstere der Menge nach bei weitem vorherrschte.

Die letzte Fraction stellte ein dickliches, etwas gelbgefärbtes Öl dar, welches einen aromatischen, an Naphthalin erinnernden Geruch besass. Da es die Eigenschaft zeigte mit Pikrinsäure eine Verbindung zu bilden, so wurde dieses Verhalten gleich benützt um den Kohlenwasserstoff rein darzustellen. Durch Zusammenbringen desselben mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzer Zeit orangerothe Nadeln ausscheiden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommen die Krystalle eine orange gelbe Färbung, welche sie dann unverändert beibehalten. Sie schmelzen bei 118.2° (corr.), eine Zahl, welche mit dem von mir beobachteten Schmelzpunkte¹ der Pikrinsäureverbindung des Methylnaphthalin ($116 - 117^{\circ}$) übereinstimmt. Durch Kochen mit verdünntem Ammon erhält man aus der beschriebenen Verbindung den Kohlenwasserstoff wieder, welcher durch Destillation im Dampfstrom vom pikrinsauerem Ammon getrennt wird. Es stellt nach dem Trocknen ein farbloses Öl dar, welches einen aromatisch-gewürzhaften, an Naphthalin erinnernden Geruch hat und bei $231 - 232^{\circ}$ siedet. Dieser Siedepunkt kommt dem von R. Fittig synthetisch dargestellten Methylnaphthalin zu, welches auch bei der Reduction der sogenannten Terpenharze auftritt.

Die Analyse und Dampfdichte führten auch wirklich zur Formel „ $C_{11}H_{10}$ “:

0.1935 Grm. Substanz gaben 0.6585 Grm. Kohlensäure und
0.1265 Grm. Wasser.

¹ Akad. Berichte. LXXVI. Bd. Juli-Heft 1877.

In 100 Theilen :

	Gefunden	berechnet für $C_{11}H_{10}$
C..	92·81	92·94
H..	7·26	7·06

Dampfdichte:

Angewendete Substanz..	0·0407 Grm.
Angewendetes Quecksilber .	.1121·0
Ausgegossenes Quecksilber..	229·5 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers	25·0° C.
Temperatur des Bades.....	.278·3° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	88 Mm.
Barometerstand..	744·5

	Beobachtet	berechnet für $C_{11}H_{10}$
Dampfdichte	70·97	71·00

Bei der Oxydation gelang es mir nicht, krystallisirte Producte zu erhalten.

Die Substanzen, welche bei der Reduction des Aldehydharzes durch Zinkstaub entstehen, sind also lauter aromatische Kohlenwasserstoffe, und zwar:

Äthylbenzol,
 Meta- und Paraäthyltoluol und
 Methylnaphtalin.

Es ist auffallend, dass diese Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des Äthylbenzol dieselben sind, welche durch Reduction der in der Natur vorkommenden Terpenharze erhalten werden.

II. Oxydation durch Salpetersäure.

War es auch durch die Reductionsproducte sehr wahrscheinlich gemacht, dass der aus Aldehyd durch Condensation entstehende harzartige Körper den aromatischen Verbindungen sehr nahe stehen musste, so erschien es doch sehr wünschenswerth, diese Vermuthung durch das Studium der Oxydationsproducte zu erhärten.

Übergiesst man fein zerriebenes Aldehydharz mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sich das gelbrothe Pulver augenblicklich dunkelbraun, ohne dass man anfangs weitere Veränderungen beobachten könnte. Nach einigen Minuten aber beginnt eine äusserst heftige von starker Wärmeentwicklung begleitete Reaction, die zur Verkohlung, ja zur Entzündung des Harzes führen kann. Unter massenhafter Entwicklung von braunrothen Dämpfen und trockenen Destillationsproducten des Harzes verwandelt sich dasselbe in eine kohlige Masse, welche nicht zu weiteren Reactionen verwendet werden konnte. Um die Reaction zu mässigen und die Verkohlung hintanzuhalten, verfährt man folgendermassen. Man trägt das fein gepulverte Harz in einen durch Eis gut gekühlten Kolben ein, welcher die Salpetersäure enthält, wendet aber einen starken Überschuss derselben an, damit die Säure gleich als Verdünnungsmittel wirke. Nach kurzer Zeit beginnt die Reaction, wobei die Flüssigkeit trotz der Kühlung ins Sieden geräth und rothbraune Dämpfe ausstösst. Nach ungefähr einer Viertelstunde hat sich das Harz in der Säure vollkommen gelöst und die Reaction so weit gemässigt, dass man durch Erwärmen die Flüssigkeit im Sieden erhalten muss, worin man sie unter Erneuerung der verdampfenden Säure durch einige Tage fort erhält. Beim Abkühlen scheidet sich ein lichtgelbes, krystallinisches Pulver aus, welches sich beim Abdampfen der Flüssigkeit vermehrt. Man befreit dasselbe mittelst der Saugpumpe von der sauren Mutterlauge und lässt es auf einer Thonplatte eintrocknen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit lassen sich durch fortgesetztes Kochen noch weitere Mengen des krystallinischen Körpers erhalten und nur ein kleiner Rest hinterbleibt als harzige gelbe Schmiere.

Die gelbgefärbte krystallinische Substanz löst man in kochendem Wasser auf und filtrirt die lichtgelbe Lösung von ungelöst gebliebenen, halbfesten Harzflocken ab. Aus derselben scheidet sich beim Erkalten ein nur mehr schwach gefärbter krystallinischer Körper aus, welcher durch nochmaliges Umkrystallisiren in Form von kleinen weissen Nadeln erhalten wird.

Die Substanz, welche so aus dem Aldehydharz durch Oxydation hervorgeht, ist eine in kochendem Wasser schwer lösliche

Säure, welche erst über 300° schmilzt und sublimirbar ist. Mit Barytwasser gibt sie ein leichtlösliches Salz. Aus diesen Eigenschaften könnte die Säure leicht als Isophthalsäure erkannt werden. Eine damit ausgeführte Analyse erbrachte den Beweis dafür: 0·2050 Grm. Substanz lieferten 0·4334 Grm. Kohlensäure und 0·0678 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	für $C_8H_6O_4$ berechnet
C...	57·65	57·83
H	3·68	2·63

Ausser Isophthalsäure und Kohlensäure entstehen bei der Oxydation des Aldehydharzes keine weiteren Producte. Die Ausbeute beträgt ungefähr 5—6%.

III. Einwirkung von schmelzendem Aetzkali.

Hlasiwetz und Barth¹ erhielten, als sie gelegentlich ihrer bekannten Untersuchungen über das Verhalten der natürlich vorkommenden Harze gegen schmelzendes Ätzkali, Aldehydharz dieser Behandlung unterwarfen, geringe Mengen eines Körpers, welcher sich durch eine rothe Eisenreaction kennzeichnete. Da die beschriebenen Versuche nur zu aromatischen Verbindungen führten, so war es von Interesse zu untersuchen, in welcher Beziehung dieser damals nicht näher untersuchte Körper, zu den anderen Zersetzungsproducten des Aldehydharzes stehen würde.

Zur Ausführung dieser Reaction wurde das Harz aus Aldehyd mittelst alkoholischen Kalis dargestellt, da es sich herausstellte, dass das durch Erhitzen mit essigsäurem Natron in zugschmolzenen Flaschen erhaltene Harz dieselben Producte lieferte.

Die Ausbeute an Harz war unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine quantitative, da die Bildung von intermediären Producten gänzlich vermieden wurde. Man verfährt am besten so, dass man reinen, absoluten Aldehyd, welcher zuvor mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in eine Kältemischung gestellt wurde, mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung im Überschusse versetzt.

¹ Ann. Chem. Pharm. Bd. 138, 61.

Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelbraun und nach kurzer Zeit ist der Geruch des Aldehydes verschwunden und dafür jener des Crotonaldehydes aufgetreten. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen und erhitzt dann am Rückflusskühler durch einige Zeit auf 100°. Dabei verschwindet jeder Geruch und nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt das Harz als weiche Masse, die nach kurzer Zeit fest und spröde wird. Dieselbe kann, ohne dass man sie vom Kali befreit, direct verschmolzen werden.

Diese Operation führt man in der gewöhnlichen Weise aus, indem man das Harz in Portionen von je 50 Grm. in das schmelzende Kali einträgt. Die Einwirkung desselben auf das Aldehydharz spielt sich in drei von einander scharf getrennten Phasen ab. Anfangs bläht sich das auf dem geschmolzenen Kali schwimmende Harz stark auf, ohne dabei seine Consistenz zu verlieren. Dieses Stadium dauert bei 50 Grm. Harz ungefähr eine halbe Stunde. Nach dieser Zeit fängt es an zu erweichen und bildet eine schwarze schaumige Masse. Dabei beginnt die eigentliche Reaction, welche sich durch eine reichliche Entwicklung eines aromatisch riechenden Rauches kundgibt. Diese zweite Phase, während welcher man, um ein Übersteigen des Inhaltes der Schale zu vermeiden, fleissig rühren muss, dauert unter steigender Entwicklung von Dämpfen ungefähr eine Stunde.

Dabei löst sich aber das Harz nie in dem geschmolzenen Kali auf, sondern bildet mit demselben eine Art Emulsion. Die dritte Phase, welche nur wenige Minuten dauert, gibt sich dadurch zu erkennen, dass die Masse plötzlich krümelig wird und die Rauchbildung nachlässt; man muss nun gleich das Feuer entfernen, da sonst Verkohlungen eintreten würde.

Beim Neutralisiren scheidet sich das Harz zum grössten Theile als schwarzbraune Masse wieder aus. Die abfiltrirte Lösung ist gelb gefärbt und riecht deutlich phenolartig. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man, nach dem Abdestilliren desselben einen halbfesten Rückstand, welcher aus einem flüssigen Phenol und zwei festen aromatischen Säuren mit der charakteristischen rothen Eisenreaction besteht.

Um das Säurengemisch vom Phenol zu trennen, wurde der ganze Rückstand in Wasser gelöst und im Dampfstrom destillirt,

aber nur so lange als das Destillat keine rothe Eisenreaction gab, weil auch die Säuren mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von etwas ausgeschiedenen harzigen Substanzen getrennt und hierauf mit neutralem essigsäurem Blei gefällt, Niederschlag und Filtrat entbleit und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Die mit Bleizucker fällbare Säure erwies sich als identisch mit der von F. Tiemann und Reimer¹ synthetisch dargestellten und von O. Jacobsen² durch Verschmelzen des flüssigen Metaxylenol mit Kalihydrat erhaltenen α Oxyisophtal-Säure. Sie stellte ein weisses Pulver dar, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter löslich ist, welche Lösung durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt wird. Die Reaction tritt auch ein, wenn die Lösung zuvor mit Salzsäure angesäuert ist. Die Säure ist sublimirbar und schmilzt bei 283° bis 284° (corr.). Jacobsen gibt den Schmelzpunkt zu 283° bis 285° (corr.) an.

0·1507 Grm. Substanz gaben 0·2930 Grm. Kohlensäure und 0·0483 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_5$
C.	52·78	52·74
H.	3·54	3·29

Ein Theil der Säure wurde mit Barytwasser genau neutralisirt und auf diese Weise ein Barytsalz erhalten, welches die Zusammensetzung hatte, die M. W. Iles und J. Remsen³ von diesem Salze geben. Es ist krystallwasserfrei.

0·2110 Grm. Barytsalz gaben 0·1568 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_5Ba$
Ba . . .	43·69	43·21

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. X., 1571.

Ebendasselbst. XI., 377.

³ Ebendasselbst. XI., 581.

Die durch Bleiacetat nicht fällbare Säure wurde durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und stellte so kleine farblose Nadeln dar, welche sich bei 173° verflüssigten. Sie gibt mit Eisenchloridlösung eine violette Färbung, welche durchaus verschieden ist von jener der eben beschriebenen α Oxyisophtalsäure. In ihren Eigenschaften stimmt sie mit der von F. Tiemann und C. Schotten¹ aus Salicylsäure dargestellten Metahomosalicylsäure (Oxytoluylsäure), welche auch bei 173° schmilzt, vollkommen überein.

0.2789 Grm. Substanz gaben 0.6441 Grm. Kohlensäure und 0.1279 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_3$
C.....	62.97	63.16
H.....	5.09	5.29

Eine Probe wurde genau mit Barytwasser neutralisirt und auf diese Weise ein Baryumsalz erhalten, welches die Zusammensetzung „ $(C_8H_7O_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}OH_2$ “ hatte.

0.5820 Grm. Salz gaben 0.0345 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}OH_2$
OH_2 ...	5.93	5.81

0.5475 Grm. wasserfreies Salz gaben 0.2801 Grm. Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Ba$
Ba.	30.00	29.98

Das mit Wasserdämpfen übergegangene Phenol wurde aus dem Destillat mit Äther extrahirt und nach dem Trocknen umdestillirt. Die Menge desselben war aber zu gering, um eine

¹ Ber. d. deut. chem. Gesellschaft. XI., 777.

verlässliche Siedepunktsbestimmung zu ermöglichen. Die Analyse und Dampfdichte ergaben für denselben die Formel „C₈H₁₀O.“

0·2065 Grm. Substanz gaben 0·5942 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. OH₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O
C.	78·45	78·69
H.	8·20	8·19

Dampfdichte.

Angewendete Substanz.	0·0658 Grm.
Angewendetes Quecksilber.....	...1036·4
Ausgeflossenes Quecksilber	349·4 „
Anfangstemperatur des Quecksilbers..	27°
Temperatur des Bades	257°5
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	100 Mm.
Barometerstand.....	745 „

	Beobachtet	Berechnet für C ₈ H ₁₀ O
Dampfdichte. ...	60·6	61·0

Um zu entscheiden, ob das vorliegende Phenol ein Xylenol oder ein Äthyphenol sei, wurde dasselbe mit Kalihydrat verschmolzen. Aus der angesäuerten Schmelze erhält man durch Extraction mit Äther dasselbe Säuregemisch, welches beim Verschmelzen des Harzes mit Kali erhalten wurde. Es ist daher das bei dieser Reaction in kleinen Mengen auftretende Phenol ein Metaxylenol, und zwar wahrscheinlich dasselbe, aus welchem Jacobsen die α Oxyisophtalsäure erhalten hat.

Die Ausbeute an Säuren und Phenol ist, da sich die grösste Menge des Harzes der Reaction entzieht, eine sehr geringe und beträgt ungefähr 1 $\frac{1}{2}$ ‰.

Es wurde schon früher erwähnt, dass beim Verschmelzen des Aldehydharzes mit Kali eine starke Entwicklung von aromatisch riechenden Dämpfen sich einstellt. Da auch andere, natürlich vorkommende Harze bei dieser Behandlung sich ähnlich verhalten, so erschien es wünschenswerth, die Natur dieser Dämpfe näher zu untersuchen. Wenn man das Harz anstatt in

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1880

Band/Volume: [81_2](#)

Autor(en)/Author(s): Ciamician G. L.

Artikel/Article: [Zur Kenntniss des Aldehydharzes. 346-357](#)