

## 678. A. Gandurin: Über die Struktur des Guajols.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]  
 (Eingeg. am 14. November 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. K. Bartelt.)

Die Publikation von Heinrich Haensel über »Ätherische Öle«<sup>1)</sup> zwingt mich, über die Resultate meiner eigenen Untersuchung in demselben Gebiete, die ich seit dem Jahre 1906 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff anstelle, in aller Kürze zu berichten.

Das Guajol wurde von mir anfangs nach Wallachs Angaben<sup>2)</sup> aus Guajac-Holzöl (bezogen von Schimmel & Co.) hergestellt.

Neuerdings gelang es mir, dieselbe Substanz auf weit bequemere Weise darzustellen und zwar:

Das Guajac-Holzöl wurde mit Äther auf einer Maschine ca. 12 Stunden lang kräftig geschüttelt. Wird die Äthermenge richtig gewählt, so entsteht dabei eine leicht bewegliche breiige Masse, die sich durch Flanell sehr leicht absaugen läßt. Die auf diese Weise erhaltene feste, fast farblose Masse schüttelt man nochmals mit Äther, filtriert und krystallisiert aus etwa 70-prozentigem Alkohol 2—3 Mal um.

Große, wohlausgebildete, farblose Prismen vom Schmp. 91° und  $[\alpha]_D^{25} = -26.64^\circ$  (Lösungsmittel 95-prozentiger Alkohol).

0.2251 g Sbst.: 0.6672 g CO<sub>2</sub>, 0.2387 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>(OH). Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 80.84, » 11.83.

Hr. N. Pazukoff hat mir die Resultate der Analyse desselben Präparates, die er nach Pawloff-Pazukoffs Methode im analytischen Laboratorium der hiesigen Hochschule erhielt, liebenswürdigerweise mitgeteilt:

C 80.95, H 11.52.

Zu erwähnen ist, daß das Guajol prachtvoll triboluminescent ist. Beim Reiben mit einem Glasstabe im Dunklen tritt ein starkes Leuchten der Substanz von bläulicher Färbung auf.

Die Bestimmung der Hydroxylgruppen wurde nach der Tschugaeff-Zerewitinoffschen Methode ausgeführt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1908, II, 1436; Geschäftsbericht, April-September 1908, Pirna.      <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 395 [1894].

<sup>3)</sup> Hr. Th. Zerewitinoff hat liebenswürdigerweise diese Bestimmung persönlich ausgeführt.

0.0814 g Sbst.: 8.58 ccm  $\text{CH}_4$  ( $0^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}(\text{OH})$ . Ber. OH 7.66. Gef. OH 8.05.

Somit erweist sich das Guajol unzweifelhaft als ein einwertiger Alkohol. Diese Tatsache wurde später in anderer Weise bestätigt; es gelang zu zeigen, daß das Guajol befähigt ist, bei Einwirkung von metallischem Kalium ein Alkoholat unter Wasserstoffentwicklung zu bilden, sowie einen Äther von der Zusammensetzung:  $\text{C}_{15}\text{H}_{25} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ .

Diese Verbindungen werden unten näher beschrieben.

Nun schreibt Semmler<sup>1)</sup> dem Guajol auf Grund der nicht sehr leichten Wasserabspaltung und seiner Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid einen Ester zu liefern, die Struktur eines sekundären Alkohols zu. Meine eigenen, weiter unten beschriebenen Untersuchungen haben diese Vermutung sehr unwahrscheinlich gemacht.

Die Esterifikationsgeschwindigkeit, welche nach der bekannten Methode Menschutkins<sup>2)</sup> ermittelt wurde, ergab Folgendes:

t	x %	$Ak = \frac{x}{A-x} \cdot \frac{1}{t}$
17'	2.39	0.00144
20'	2.13	0.00109
30'	2.21	0.00075
50'	2.66	0.00055
60'	3.01	0.00052
90'	3.80	0.00044
120'	4.22	0.00037
150'	4.64	0.00032
		Im Mittel 0.00068

Vergleicht man die Konstante des Guajols (0.00068) mit der anderer Alkohole von bekannter Konstitution, so sieht man, daß sie zwar ein wenig höher als die der tertiären Alkohole (0.0003—0.00143)<sup>3)</sup> ist, dieser letzteren jedoch bedeutend näher steht als der Konstante der sekundären Alkohole (0.0142—0.0052)<sup>4)</sup>.

Berücksichtigt man gleichzeitig, daß die Esterifikationskonstante des Guajols, ebenso wie diejenige aller tertiären Alkohole<sup>5)</sup>, sich mit der Zeit stetig verkleinert, so ist die tertiäre Natur dieses Alkohols als höchst wahrscheinlich anzusehen.

<sup>1)</sup> Die ätherischen Öle, Bd. III, 239 [1906].

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 18, 355; 19, 623; 22, 393; 23, 265.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 27, 344, 343; 38, 983, 984.

<sup>4)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 38, 983, 984.

<sup>5)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 27, 343, 344.

Das

## Dihydro-guajen

wurde nach Semmlers<sup>1)</sup> Methode durch Erwärmen des Guajols mit der doppelten Menge Zinkstaub in einem zugeschmolzenen Rohr zwei Stunden lang bis auf 220° hergestellt<sup>2)</sup>.

Die Reaktionsmasse wurde ausgeäthert, vom Zinkstaub abfiltriert und nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum über Natrium fractioniert. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 122° (11 mm). Die Substanz ist in Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol und Eisessig.

$[\alpha]_D = -26.65^\circ$  bei 18.5°;  $d_4^0 = 0.9089$ ;  $d_4^{25} = 0.8914$ ;  $\alpha_d = 0.0007008^\circ$ ;  $n_D = 1.49317$  bei  $t = 20.2^\circ$ .

Refraktionskonstante: gefunden 66.99, berechnet für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff mit einer Äthylenbindung von der Molekularformel  $C_{15}H_{26}$ : 66.55.

0.1817 g Sbst.: 0.5835 g  $CO_2$ , 0.2006 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.30, H 12.70.

Gef. » 87.58, » 12.35.

Aus diesen Versuchen geht die tertiäre Natur des Guajols deutlich hervor; denn Semmler hat gezeigt, daß sekundäre Alkohole von Zinkstaub gar nicht angegriffen werden.

Nachdem auf diese Weise die tertiäre Natur des Guajols einigermaßen sicher festgestellt wurde, versuchte ich, die Anzahl der Doppelbindungen zu bestimmen.

Vorläufig wurde diese Frage auf refraktometrischem Wege gelöst. Da das Guajol eine feste, hochschmelzende Substanz ist, habe ich es in ein flüssiges Derivat und zwar in den Methyläther übergeführt.

In einem Kolben mit Rückflußkühler (geschützt mit Natronkalkrohr) wurden 11 g des über Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrockneten Guajols in 66 g Xylol (destilliert über Kalium) auf dem Ölbad unter Erwärmen gelöst und dieser Lösung allmählich in kleinen Portionen 2.5 g Kalium (theoretische Menge 1.9) innerhalb ca. 1 Stunde bei 100—120° (Bad) zugefügt. Dann kocht man die Lösung noch etwa 3—4 Stunden. Während dieser Zeit wird das Kalium in fast theoretischer Menge aufgelöst, was ich durch das Zurückwiegen des nicht angegriffenen Metalls feststellte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2520 [1894]; 33, 774 [1900]; 35, 3823 [1902].

<sup>2)</sup> Beim Öffnen der Röhre war ein bedeutender Druck vorhanden.

<sup>3)</sup> Unter  $\alpha_d$  verstehe ich eine Größe  $\frac{1}{\text{Ausdehnungskoeffizient}}$ , und ich denke, daß diese Konstante ebenso charakteristisch wie die anderen ist. Über diese Konstante, welche ich als Dichtekoeffizient bezeichne, werde ich später berichten.

Nach dem Erkalten wird die unter Feuchtigkeits-, sowie Kohlen- säure-Abschluß durch Glaswolle filtrierte Lösung mit 12 g Jod- methyl in ätherischer Lösung (theoretische Menge 9.6 g) versetzt, dann kocht man die Mischung ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade. Die mit Wasser sorgfältig ausgewaschene Reaktionsmasse wird mit Glaubersalz getrocknet, vom Xylol und Äther durch Destillation im Vakuum befreit und der übrig bleibende rohe Guajolmethyläther über Natrium fraktioniert. Farblose, fast geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 141—143° (9 mm); leicht löslich in Äther, sowie in Alkohol, in Wasser da- gegen nicht. Dreht die Polarisationssebene nach links:  $[\alpha]_D = -31.81^\circ$  bei 20°;  $d_4^0 = 0.9513$ ;  $d_4^{25} = 0.9332$ ;  $\alpha_d = 0.000726$ .

0.2332 g Sbst.: 0.6983 g CO<sub>2</sub>, 0.2473 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O.CH<sub>3</sub>. Ber. C 81.29, H 11.94.

Gef. » 81.67, » 11.86.

$n_D = 1.48963$  bei  $t = 18.5^\circ$ . Mol.-Ref. = 72.77.

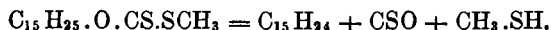
Theorie für einen bicyclischen Äther mit einer Äthylenbindung von der Molekularformel C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O.CH<sub>3</sub>: 72.83.

Daraus folgt, daß dem betreffenden Äther, sowie unzweifelhaft auch dem Guajol selbst, ein bicyclisches, mit einer Äthylenbindung versehenes Kohlenstoffskelett zugrunde liegt.

Auch die schon oben angeführten refraktometrischen Konstanten des Dihydroguajens sowie des Guajens führen zu demselben Schlusse.

Um die tertiäre Natur des Guajols noch schärfer zu präzisieren, habe ich die L. Tschugaeffsche Xanthogenmethode beim Guajol geprüft. Mit dieser Methode können offenbar die primären, sekundären und tertiären Alkohole der Terpenreihe leicht von einander unterschieden werden.

Während die beständigen Methylester der entsprechenden Xanthogen- säuren bei sekundären Alkoholen leicht zu isolieren sind, läßt sich der Methylester der Guajylxanthogensäure nicht isolieren (wie bei tertiären Alkoholen), da dieser Ester schon im Entstehungszustande sich sofort zersetzt. Dabei wird Guajen nach der folgenden Gleichung gebildet:



Die Lösung von 20 g Guajol in 100 g Xylol wurde mit 5 g Kalium (theoretische Menge 3.5 g) unter den Bedingungen die oben für die Darstellung des Guajolmethyläthers angegeben sind, behandelt. Bei der gewählten Kon- zentration wird die theoretische Kaliummenge schon bei einstündigem Kochen gelöst. In die erhaltene, mit dem gleichem Volumen absoluten Äther ver- dünnte Alkoholatlösung werden 14 g Schwefelkohlenstoff (theoretische Menge

7 g) allmählich eingetragen; die Reaktionsmasse färbte sich gelb und nahm eine breiige Konsistenz an, die der Bildung von  $C_{15}H_{25}.O.CS.SNa$  zuzuschreiben ist.

Das Natriumsalz der Guajylxanthogensäure erwärmt man mit 16 g Methyljodid (theoretische Menge 12.8 g) 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das Jodkalium saugt man rasch ab, verjagt Xylol und Äther im Vakuum und destilliert das aus dem Guajol gebildete Guajen über<sup>1)</sup>.

Das Destillat läßt man 48 Stunden lang in einer Kohlensäure-Atmosphäre stehen, wobei die geringe Menge des nicht angegriffenen Guajols auskristallisiert; man filtriert das letztere ab, fraktioniert das Filtrat im Vakuum und rektifiziert das bei 123—125° (B = 13 mm) übergegangene Öl nochmals über Natrium.

Farblose und fast geruchlose Flüssigkeit vom  $Sdp_{11}$ . 124°, leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol. Dreht die Polarisationssebene nach links:  $[\alpha]_D = -66.11^\circ$  bei  $t = 25^\circ$ .

$$d_4^0 = 0.9133; d_4^{25} = 0.8954; \alpha_d = 0.000716.$$

$$n_D = 1.49468, \text{ bei } t = 25^\circ, \text{ Mol.-Ref.} = 66.46;$$

berechnete Molekularrefraktion für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff mit einer Äthylenbindung von der Molekularformel  $C_{15}H_{24}$ : 66.28.

0.2456 g Sbst.: 0.7912 g  $CO_2$ , 0.2556 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. » 87.86, » 11.64.

Alle hier beschriebenen Untersuchungen stellen fest, daß die Struktur des Guajols die eines tertiären bicyclischen Alkohols mit einer Äthylenbindung ist.

Die Oxydation des Guajols und weitere Untersuchungen in diesem Gebiete sind im Gange.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. L. Tschugaeff, auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde, für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Den HHrn. Th. Zerewitinoff und N. Pazukoff spreche ich für die ausgeführten Analysen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Moskau. Chemisches Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Derselbe Kohlenwasserstoff ist — allerdings offenbar in nicht vollkommen reinem Zustande — bereits von verschiedenen Autoren dargestellt worden: Wallach, Ann. d. Chem. 279, 395; Gadamer und Amenomija, Arch. d. Pharm. 241, 22.