

355. Rikō Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks (III. Mitteilung: Die katalytische Reduktion von Urushiol).

(Eingegangen am 15. August 1912.)

Ein erheblicher Mangel bei der Untersuchung von Urushiol, dem Hauptbestandteil des Japanlacks, lag darin, daß daraus noch kein direkter krystallinischer Abkömmling erhalten worden war. Nach meinen bisherigen Beobachtungen¹⁾ scheint das Urushiol die Konstitution eines *o*-Dioxybenzols mit einer großen ungesättigten Seitenkette, etwa wie $(HO)_2C_6H_3 \cdot C_{14}H_{25}$, zu besitzen. Dimethyl-, Diacetyl- und Dibenzoylderivate des Urushiols wurden nur als Flüssigkeiten von verschiedener Konsistenz erhalten. Urushiol resp. Urushiol-dimethyläther absorbierte zwar reichlich Brom und Salpetrigsäure-Gas, aber dabei entstanden nur unkrystallisierbare ölige Produkte, deren weitere Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist.

Nun habe ich neuerdings die Methode der katalytischen Reduktion nach Willstätter²⁾ auf Urushiol angewandt und mit überraschender Leichtigkeit daraus Hydro-urushiol, das Reduktionsprodukt, in Form schöner Krystalle gewonnen. Es ist das erste krystallinische Derivat des Urushiols und hat die Molekularformel $C_{20}H_{34}O_2$. Die Molekulargröße vom Urushiol selbst: $C_{70}H_{130}O_2$ (oder $C_{20}H_{28}O_2$)³⁾ findet hier also ihre endgültige Bestätigung. Alle anderen Formeln, namentlich $C_{14}H_{18}O_2$ nach Yoshida⁴⁾ und $C_{31}H_{50}O_4$ nach Miyama⁵⁾, endlich die merkwürdige Formel $C_{102}H_{138}O_{19}N_2$ für das Oxy-urushin, d. h. das oxydierte Urushiol, nach Tschirch⁶⁾, die alle nur unreinem Urushiol zuzuschreiben sind, haben nun keine Existenzberechtigung mehr.

Da im Hydro-urushiol noch die Reaktionen des Urushiols, soweit sie mit zweiwertigem Phenol zusammenhängen, intakt bleiben, muß die Reaktion ausschließlich in der ungesättigten Seitenkette stattgefunden haben. Und die Tatsache, daß dadurch eine leicht krystallisierbare Substanz aus der öligen entstanden ist, steht in guter Analogie mit der wohlbekannten Reduktion von niedrig schmelzenden Fettsäuren wie Oleinsäure, Linolsäure, Linolensäure usw., die dabei leicht in feste Stea-

1) B. 40, 4390 [1907]; 42, 1418, 3664 [1909].

2) B. 41, 1475, 2199 [1908] usw.

3) Es muß hier ausdrücklich betont werden, daß infolge der Bildung eines Triozonids auch die nur zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Molekularformel $C_{20}H_{28}O_2$ für Urushiol nicht ganz ausgeschlossen ist. B. 42, 3665 [1909].

4) Soc. 1883, 472.

5) C. 1908, I, 1938.

6) Ar. 243, 504 [1905].

rinsäure übergeführt werden können. Ich sehe also hierin eine neue Stütze für meine Ansicht, daß dem Molekül des Urushiols eine große ungesättigte Seitenkette $C_{14}H_{25}$ mit wahrscheinlich normaler Kohlenstoffbindung angehört¹⁾).

Während sich Urushiol sogar in hohem Vakuum unter starker Polymerisation nur teilweise destillieren läßt²⁾, gehen unter denselben Bedingungen Dimethyl- und Hydro-urushiol leicht ohne Veränderung über. Daraus kann man schließen, daß die gleichzeitige Existenz einer zweiwertigen Phenolgruppe und ungesättigten Seitenkette im Molekül des Urushiols für die in praktischer Hinsicht sehr wichtige Polymerisationsfähigkeit des letzteren notwendig ist.

Diacetyl- und Dimethyl-hydrourushiol, in derselben Weise durch Reduktion aus den entsprechenden Urushioderivaten dargestellt, sind ebenfalls schön krystallinische Verbindungen.

Hydro-urushiol, $C_{20}H_{34}O_2$.

3 g durch Destillieren gereinigtes Urushiol wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und in Wasserstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Loebschem Platinmohr³⁾ auf der Maschine geschüttelt. Im Laufe von 5 Stunden absorbierten sie ca. 500 ccm Gas, bis die Reduktion zu Ende war. Die vom Platin abfiltrierte alkoholische Lösung gab beim Verdampfen einen bald krystallinisch erstarrenden Sirup. Diese Krystalle sind sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform, leicht löslich auch in warmem Petroläther, Benzol, Toluol und Xylol. Beim Erkalten scheiden sie sich aus diesen letzteren Lösungsmitteln als Nadeln ab, während die Krystalle aus Petroläther so fein sind, daß sie wie eine Gallerte erscheinen und sich nur sehr schwer von der Mutterlauge abtrennen lassen. Durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt, schmelzen sie bei 58—59°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 2.3 g.

0.1263 g Sbst.: 0.3630 g CO_2 , 0.1248 g H_2O . — 0.1323 g Sbst.: 0.3796 g CO_2 , 0.1291 g H_2O .

$C_{20}H_{34}O_2$. Ber. C 78.36, H 11.19.

Gef. • 78.38, 77.24, » 11.06, 10.92.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol ($K = 5$).

15.82 g Benzol, 0.3458 g Sbst., $c = 0.362^\circ$. — 15.82 g Benzol, 0.4699 g Sbst., $c = 0.480^\circ$.

$C_{20}H_{34}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. 302, 309.

In verdünnter alkoholischer Lösung gibt die Substanz die folgenden Reaktionen, die fast alle auch beim Urushiol selbst beobachtet

¹⁾ B. 42, 3666 [1909].

²⁾ B. 42, 1419, 1421 [1909].

³⁾ B. 23, 289 [1890].

worden sind¹⁾: Sie färbt sich mit Eisenchlorid erst grün und dann schwarz, beim Hinzufügen von Natriumbicarbonat-Lösung ändert sich die Farbe in Rot; durch Natronlauge färbt sie sich vorübergehend schmutzig grün, dann bläulichrot; mit Bleiacetat bildet sie einen weißen Niederschlag; auch reduziert sie ammoniakalische Silbernitratlösung. In Eisessig-Lösung entfärbt sie Brom. Diese Erscheinung rührt offenbar von einer *o*-Dioxybenzol-Gruppe im Hydro-urushiol her, da einerseits, wie bekannt, Brenzcatechin selbst auch Brom entfärbt, und andererseits die Dimethyl- und Diacetyl-Derivate des Hydro-urushiols sich gegen Brom ganz indifferent verhalten.

14 g noch nicht destilliertes, rohes Urushiol, in derselben Weise reduziert, lieferten ebenfalls die leicht krystallisierende braune Masse. Beim Destillieren unter ca. 0.3 mm Vakuum gingen bei 190–200° 9.6 g (68 %) fast reines Hydro-urushiol als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit heraus, die sofort zu schönen Nadeln vom Schmp. 56–59° erstarrte. Der amorphe, schwarze Rückstand (32 %) besteht größtenteils aus polymerisierten Körpern, deren Menge auch mit den früheren Beobachtungen²⁾ im guten Einklang steht.

Dimethyl-hydrourushiol, $C_{20}H_{32}(OCH_3)_2$.

3 g Urushiol-dimethyläther absorbierten, in oben erwähnter Weise katalytisch reduziert, ca. 600 ccm Wasserstoff. Gegen Ende der Reduktion schieden sich schon Krystalle in reichlicher Menge aus. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol bekam man schöne dünne Prismen, die bei 36–37° schmolzen. Ausbeute an reiner Substanz ca. 2.4 g.

0.1891 g Sbst.: 0.5474 g CO_2 , 0.1877 g H_2O . — 0.1237 g Sbst.: 0.3567 g CO_2 , 0.1235 g H_2O .

$C_{22}H_{38}O_2$. Ber. C 78.98, H 11.46.
Gef. » 78.94, 78.63, » 11.11, 11.18.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol ($K = 5$).

16.39 g Benzol, 0.4248 g Sbst., $c = 0.378^\circ$. — 16.39 g Benzol, 0.5348 g Sbst., $c = 0.500^\circ$.

$C_{22}H_{38}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 334. Gef. 342, 326.

Diese Substanz zeigte keine Phenol-Reaktion und verhält sich gegen Brom ganz indifferent.

Diacetyl-hydrourushiol, $C_{20}H_{32}(O.CO.CH_3)_2$.

Reines Urushiol wurde erst acetyliert und dann in alkoholischer Lösung katalytisch reduziert. Gegen Ende der Reaktion bildeten sich

¹⁾ B. 42, 1420 [1909].

²⁾ B. 42, 1420, 1421 [1909].

Krystalle schon im Reduktionskolben. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, bilden sie rhombische Platten, die bei 50—51° schmelzen.

0.1156 g Subst.: 0.3129 g CO₂, 0.0997 g H₂O.

C₂₁H₃₈O₄. Ber. C 73.80, H 9.81.

Gef. » 73.81, » 9.65.

Diese Substanz absorbierte kein Brom.

A n h a n g.

Über die katalytische Reduktion von Eläo-stearinsäure.

(Mitbearbeitet von Teppeï Okada.)

Vor drei Jahren hat der eine von uns in dieser Zeitschrift die Resultate der Oxydation von Eläo-stearinsäure, der ungesättigten Fettsäure des japanischen Holzöls, durch Ozon mitgeteilt¹⁾. Bei der Untersuchung der Spaltungsprodukte des Ozonids wurde dabei für die Säure die Konstitution CH₃·(CH₂)₃·CH:CH·(CH₂)₂·CH:CH·(CH₂)₇·CO₂H angegeben. Da aber wider Erwarten weder Succindialdehyd noch Bernsteinsäure isoliert werden konnten, bleibt noch einigermaßen Unsicherheit wenigstens für den mittleren Teil des Moleküls.

Wir haben nun die Methode der katalytischen Reduktion auf diese Säure angewandt und dabei fast quantitativ Stearinsäure gewonnen, die bei 69° schmolz und beim Mischen mit Kahlbaum-scher Stearinsäure keine Veränderung des Schmelzpunktes zeigte.

0.1487 g Subst.: 0.4140 g CO₂, 0.1680 g H₂O. — 0.1235 g Subst.: 0.3451 g CO₂, 0.1410 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.95, H 12.76.

Gef. » 75.93, 76.21, » 12.64, 12.74.

Titrierung mit alkoholischer 0.060-n. Kalilauge.

0.8796 g Subst.: 51.7 ccm KOH. — 0.9141 g Subst.: 54.2 ccm KOH.

C₁₈H₃₆O₂. Mol.-Gew. Ber. 284. Gef. 283, 281.

Diese Tatsache bestätigt endgültig die normale Verkettung der Kohlenstoffatome in der Eläo-stearinsäure, wie sie schon durch die Bildung von Sativinsäure und Tetrabrom-stearinsäure²⁾ fast sicher bewiesen worden war, und liefert indirekterweise auch eine neue Stütze für die obenstehende Konstitution. Wie der mittlere Teil des Moleküls dieser Säure bei der Oxydation tatsächlich verändert wird, ist noch zu untersuchen.

Sendai (Japan). Chemisches Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ B. 42, 674 [1909].

²⁾ Kametaka, Soc. 83, 1042 [1903].