

2,2'-Dioxy-5-methyl-diphenyl (III).

50 g des 3-Methyl-diphenylenoxyds wurden in einer eisernen Rührblase mit 200 g techn. Ätzkali 3 Stdn. bei 275—280° verschmolzen. Die Schmelze wurde wie üblich aufgearbeitet. An Unangegriffenem wurden 10 g zurückgewonnen. Das in Benzol aufgenommene Spaltprodukt ging als dickflüssiges Öl bei 12 mm von 200—206° über (30 g). Nach längerem Stehenlassen in Toluol-Lösung schied sich das Diphenol in derben, tafelförmigen Krystallen aus, Schmp. 85—86°.

30.46 mg Sbst.: 87.37 mg CO₂, 16.36 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₂. Ber. C 78.00, H 6.00. Gef. C 78.23, H 6.01.

Der mit Dimethylsulfat hergestellte Dimethyläther (IV) ist ein dickflüssiges Öl, Sdp.₁₈ 190°.

33.60 mg Sbst.: 97.23 mg CO₂, 19.96 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 78.95, H 7.02. Gef. C 78.92, H 6.65.

2,2'-Dimethoxy-diphenyl-carbonsäure-(5) (V).

2 g des Äthers wurden unter Rühren in Wasser bei 60—80° langsam mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert, von welcher innerhalb 30 Stdn. 190 ccm entfärbt wurden. Nach dem Aufarbeiten und Umlösen aus Alkohol wurden 0.3 g derbe, glänzende Krystalle erhalten. Schmp. 219—220°.

30.96 mg Sbst.: 79.31 mg CO₂, 14.57 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.43. Gef. C 69.87, H 5.27.

Die aus mehreren Ansätzen erhaltenen weißen amorphen Fällungen aus den Filtraten dieser Carbonsäure wurden weiter unter Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Es wurde schließlich 4-Methoxyisophthalsäure (VI) erhalten. Schmp. 260°. Mischprobe mit synthet. hergestellter Säure ergab Übereinstimmung.

231. Wilhelm Sandermann: Studien über Harze, V. Mittell.*): Wichtige physikalisch-chemische Vorgänge beim Harzfluß der Coniferen.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung d. Techn. Hochschule Dresden,
Fakultät für Forstwissenschaften Tharandt.]

(Eingegangen am 1. September 1941.)

Der nach Verletzung der Coniferen austretende Harzbalsam ist zunächst von dünnflüssiger, honigartiger Beschaffenheit. Nach kurzer Zeit scheiden sich jedoch die Harzsäuren in einer solchen Menge aus, daß der Balsam zu einem weißen Brei erstarrt.

Diese überraschende Erscheinung hat schon oftmals zu der Vermutung Anlaß gegeben, der Balsam erfahre erst nach dem Austritt durch Luft oder Licht eine chemische Umwandlung, die zur Harzsäure führe. So glaubte J. Köhler¹⁾, im frischen Balsam sei zunächst ein Aldehyd der Terpenreihe

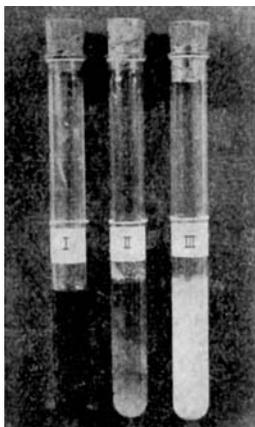
*) Die früheren Mitteilungen werden wie folgt beziffert: Mittell. I.: Bull. Inst. Pin. 1927, 137; Mittell. II: B. 71, 2005 [1938]; Mittell. III: B. 74, 154 [1941]; Mittell. IV: Im Druck (Chemiker-Zeitung).

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 85, 523 [1912].

enthalten, der durch Zusammentritt zweier Molekeln an der Luft in Harzsäure übergehe. A. Tschirch²⁾ rät, das frisch austretende Exkret zu untersuchen, um zu sehen, ob die Harzsäuren „wirklich durch nachträgliches Verharzen der Terpene entstehen“.

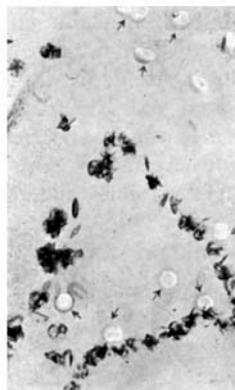
Durch eine eingehende Untersuchung³⁾ wurde der Nachweis erbracht, daß die Harzsäuren schon im ausfließenden Balsam fertig gebildet vorliegen und die Krystallisation des Balsams nicht durch chemische, sondern physikalisch-chemische Ursachen bedingt ist.

Nunmehr konnte eindeutig festgestellt werden, daß die Krystallisation der Harzsäuren aus dem Balsam durch den Wassergehalt desselben bedingt ist. So blieb ein sorgfältig mit Silicagel entwässerter Balsam bisher über ein Jahr in geschlossenem Glase vollkommen dünnflüssig und krystallfrei. Ein Wasserzusatz von 0.1% löste schon nach 8 Stdn. bis 3 Tagen die Krystallisation aus, die dann nur wenig fortschritt. Schnelle und weitgehende Krystallisation trat nach Zusatz von 2% Wasser ein (Abbild. 1).



Abbild. 1

Beeinflussung der Krystallisation des Balsams durch Wasser. I: Balsam, wasserfrei, nach einem Jahre. II: Balsam mit 0.1% Wasser nach 8 Stdn. bis 3 Tagen. III: Balsam mit 2% Wasser nach 8 Stdn. bis 3 Tagen.



Abbild. 2

Polymorphie u. gerichtetes Krystall-Wachstum der Harzsäuren. Die zuerst auskrystallisierenden runden Gebilde sind mit kleinen Pfeilen gekennzeichnet.

Weiterhin konnte beobachtet werden, daß die Krystallisation der Harzsäuren gerichtet verläuft, wobei sich zunächst ausscheidende runde Krystallisationsgebilde später in wetzsteinartige Krystalle umwandeln. Hier liegt also sicherlich ein Fall von Polymorphie vor (Abbild. 2).

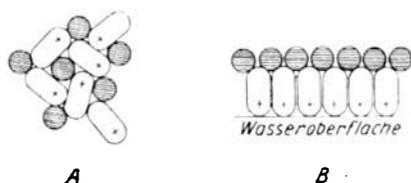
Ähnlich wie Wasser wirkten wasserlösliche Verbindungen, wie Glykol, Glycerin, Milchsäure u. a. Auch aus einer vollkommen wasserfreien Lösung von Harzsäuren in Fettsäuren, z. B. Ölsäure, krystallisierten die erstgenannten erst nach Zusatz von Wasser aus.

²⁾ A. Tschirch u. E. Stock, Die Harze, Bd. I, S. 306 [1933].

³⁾ W. Sander mann, B. 71, 2005 [1938].

Um die Wirkung des Wassers zu verstehen, muß auf die grundlegenden Arbeiten von J. Langmuir⁴⁾ über die Orientierung organischer Säuren in monomolekularen Schichten eingegangen werden. Dieser Forscher fand, daß sich gesättigte Fettsäuren auf Wasser in monomolekularer Schicht ausbreiten, wobei äquimolekulare Mengen gleiche Flächen bedecken. Hierbei ist die hydrophile Carboxylgruppe der Fettsäure der Wasseroberfläche zugewandt, die carbophile ihr abgewandt, so daß alle Molekeln parallel orientiert senkrecht auf der Wasseroberfläche stehen. Die tiefere Ursache dieser Erscheinung beruht darauf, daß zwischen dem Dipol des Wassers und dem der Fettsäure — der an dem von der Carboxylgruppe eingenommenen Ende der Fettsäure liegt — Anziehung auftritt, wobei der Kohlenwasserstoffrest der Fettsäuren nach außen zu stehen kommt. Obwohl bei ungesättigten Fettsäuren und cyclischen Säuren, kleine Abweichungen gegenüber den gesättigten Fettsäuren eintreten, ist auch hier die durch die Anziehung der Dipole bedingte Orientierung im Prinzip die gleiche.

Von den Bestandteilen des Balsams (System: Harzsäuren-Terpene-Wasser) hat die Harzsäure einen verhältnismäßig großen Dipol. Für reine Abietinsäure wurde früher ein Moment von 1.60×10^{-18} e. st. E. gefunden⁵⁾. Die Terpene haben, wie alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, ein sehr kleines Dipolmoment, das praktisch vernachlässigt werden kann. Der Unterschied der Dipolmomente der Harzsäuren und der Terpene wirkt sich in der bekannten Tatsache aus, daß Harzsäuren weit stärker hydrophil sind als das Terpentinöl. Während also im wasserfreien Balsam Terpene und Harzsäure gleichmäßig verteilt sind (Abbild. 3, A), sind die Harzsäuren bei Anwesenheit von Wasser an dessen Oberfläche angereichert und orientiert (Abbild. 3, B). Diese Anreicherung und Orientierung ist jedoch die Voraussetzung für die Krystallisation der Harzsäuren, die denn auch an dieser Stelle einsetzt⁶⁾.



Abbild. 3. Schema der Verteilung der Harzsäuren und Terpene in wasserfreiem (A) und wasserhaltigem Balsam (B). Die elliptischen Gebilde stellen die Molekeln der Harzsäuren, das Kreuz die Lage des Dipols, d. h. der Carboxylgruppe, die Kreise die Molekeln der Terpene dar.

Die vorstehenden Befunde sind sicherlich auch für die Pflanze von Bedeutung, denn sie sorgt dafür, daß der Balsam in den Harzgängen flüssig bleibt und in diesem Zustande zur Wunde gelangt, was unmöglich wäre, wenn bereits in den Harzgängen Krystallisation einträte.

In vielen Fällen verhindert die Natur die nachteilig wirkende Krystallisation sonst leicht krystallisierender Stoffe durch geringe Mengen meist

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 221 [1916]; **39**, 1848 [1917].

⁵⁾ Dissertat. W. Sandermann, Leipzig 1936, S. 62; H. Wienhaus, H. Ritter u. W. Sandermann, B. **69**, 2202 [1936].

⁶⁾ Vergl. K. Schaum, Angew. Chem. **51**, 798 [1938].

hydrophiler Kolloide. So werden die weißen Flügelschuppen der Faltergattung *Pteris* (Weißlinge), die weitgehend aus Leukopterin bestehen, durch geringe Mengen eines Stoffes von wahrscheinlich kolloider Natur am Krystallisieren verhindert⁷⁾. Es stehen der Natur zur Verhinderung der Krystallisation Mittel zur Verfügung, wie wir sie z. B. in der Mineralölindustrie im „Paraflow“, einem Präparat zur Verhinderung der Paraffinausscheidung (Herabsetzung des Stockpunktes), besitzen.

Beim Balsam hat die Natur dieses Prinzip anscheinend nicht angewandt, denn sonst dürften Spuren Wasser nicht die beobachtete Wirkung haben. Es bleibt demnach als einzige Möglichkeit übrig, daß der nichtkrystallisierte Zustand des Balsams in den Harzgängen durch die Abwesenheit von Wasser bedingt ist. In diesem Falle bliebe die Aufgabe zu klären, wie die Pflanze dieses Problem löst.

Es wäre denkbar, daß das Exkret auf der Wanderung von der Epithelzelle in den Harzgang eine in der botanischen Literatur oft erwähnte pektinartige und quellbare Schicht passiert, die das Exkret unter Quellung entwässert, so daß letzteres wasserfrei in den Harzbehälter gelangt, wo es nunmehr nicht mehr krystallisieren kann. Eine andere Erklärungsweise wäre die, daß eine den Harzgang auskleidende Korkmembran nur Exkret, aber kein Wasser passieren läßt. Bei Verletzungen fließt der Balsam unter hohem Druck aus dem verzweigten, kommunizierenden Harzgangsystem zur Wunde und nimmt aus dem verletzten Gewebe und der Atmosphäre (Regen) Feuchtigkeit auf, die dann die Krystallisation auslöst. In verschiedenen Balsamproben wurden 0.8 bis 6% Wasser gefunden.

Beschreibung der Versuche.

Krystallisationsversuche.

Von 200 g Balsam mit einem Wassergehalt von 2% wird dieses im Clevenger-Apparat abdestilliert und das mit übergegangene Terpentinöl zum Balsam zurückgegeben. Darauf wird der Balsam mit 20 g Silicagel auf 80° erhitzt und nach mehrmaligem Umschütteln durch ein Filtertuch in eine vollkommen trockne Saugflasche gesaugt. Die gesamte Filtervorrichtung war 1 Stde. im Trockenschrank bei 105° getrocknet worden. Ein Teil des Balsams wurde fest in einem Reagensglas verstöpselt und war selbst nach einem Jahre noch dünnflüssig und krystallfrei. Ein Teil des filtrierten Balsams krystallisierte nach Zusatz von 0.1% in einer Zeit von 8 Stdn. bis 3 Tagen, ebenso bei einem Zusatz von 2% Wasser. Im letztgenannten Falle ging die Krystallisation so weit, daß der gesamte Balsam breiartig erstarrte (Abbild. 1 und 2).

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Entwässerung bei 90° zunächst mit wasserfreiem Natriumsulfat und dann mit Silicagel durchgeführt, mit demselben Erfolg.

Bestimmung des Wassergehaltes von Balsam: Die Wasserbestimmung wurde mit 100 g Balsam nach Zusatz von 50 ccm Xylol durch Destillation auf bekannte Weise durchgeführt. In verschiedenen Balsamen wurden folgende Mengen an Wasser festgestellt: 0.8%, 1.6%, 1.9%, 2.3%, 4.1%, 4.3%, 4.7%, 5.2%, 6.0%.

Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus bin ich für weites Entgegenkommen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

⁷⁾ H. Freundlich, *Capillarchemie*, Leipzig 1932, Bd. II, S. 462.