

Über die Constitution des Guajols.

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Professors v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1881.)

Während die Constitution des Guajacols vollkommen aufgeklärt ist und auch in der Kenntniss des Pyroguajacins durch die neueren Arbeiten ein weiterer Fortschritt zu verzeichnen ist, sind wir in Bezug auf den Charakter und die Natur des Guajols, des dritten bei der trockenen Destillation des Guajakharzes auftretenden Productes noch ganz im Unklaren. Zwar ist seine Zusammensetzung von verschiedenen Forschern wiederholt übereinstimmend mit C_9H_8O angegeben und die Molekulargrösse durch die von Deville ausgeführte Dampfdichtebestimmung ermittelt worden, allein von dem Charakter der Verbindung, der Natur und Constitution derselben kann man sich aus dem vorliegenden Materiale keine richtige Vorstellung machen. Und doch ist, abgesehen vom Interesse, das die Verbindung an und für sich bietet, mit der Aufklärung des Guajols auch ein weiterer Schritt zum Erkennen der im Guajakharz enthaltenen interessanten Substanzen geschehen. In der Voraussetzung, dass die früheren Versuche nur am Mangel an Material gescheitert sind, habe ich das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen, um einiges Licht über seine nähere Zusammensetzung zu verbreiten.

Bei der Darstellung des Materials aus dem Destillat habe ich mich an die Angaben früherer Chemiker gehalten und habe auch so ziemlich dieselben Erfahrungen gemacht, wie sie bereits wiederholt beschrieben wurden. Das Guajol kann, so oft man es auch destilliren mag, nie ganz farblos erhalten werden, bräunt sich beim Stehen nach einiger Zeit, und selbst frisches, scheinbar farbloses Product hinterlässt beim Destilliren einen bräunlichen

höher siedenden Rückstand. Die von Hlasiwetz und v. Gilm¹ angegebene Reinigungsmethode, Destillation über Kalk, habe ich vorerst unterlassen, weil ich mich früher durch einen speciellen Versuch überzeugen wollte, dass der Kalk auf die Substanz nicht etwa zersetzend einwirke. Uebrigens rührt die gelbe Färbung und die Bräunung nicht, wie Hlasiwetz meinte, von beigemengtem Guajacol her. Das Product, welches ich in Händen hatte, zeigte gar keine Spur einer grünen Eisenreaction mehr und verhielt sich doch beim Destilliren genau so wie das seinerzeit von Hlasiwetz untersuchte Präparat. Ich habe mich also zunächst darauf beschränkt, das Guajol so weit zu reinigen, dass es keine grüne Eisenreaction lieferte und vom geringen bräunlichen Rückstand abgesehen, fast constant bei 118—121° überging.

Bei einem Körper von der Zusammensetzung C_5H_8O ist es wohl nur natürlich, wenn man bald nach dem Bekanntwerden seiner Formel ihn für einen ungesättigten Aldehyd angesehen hat. In der That hat schon Gerhardt die Vermuthung ausgesprochen, dass das Guajol der Aldehyd der Angelicasäure sei. Hlasiwetz und v. Gilm¹ glaubten diese Ansicht durch das Resultat der Kalischmelze, wobei sie keine Angelicasäure erhielten, widerlegt zu haben. Sieht man aber auch von diesem wohl nicht ganz stichhaltigen Argumente ab, so stand doch dieser Meinung die von einigen Forschern beobachtete Thatsache entgegen, dass das Guajol sich mit Natriumbisulfit nicht verbinde. Ich habe diesen Versuch mit meinem Präparate wiederholt und war ganz erstaunt, nicht nur eine lebhafte Wärmeentwicklung wahrnehmen zu können, sondern auch im Laufe einiger Minuten die ganze Masse in einen Krystallbrei umgewandelt zu sehen. Ich habe diesen Versuch seither wiederholt im Kleinen und im Grossen gemacht, ohne dass er auch nur einmal fehlgeschlagen hätte. Es bleibt daher nur die eine Erklärung übrig, dass die früheren Beobachtungen theils mit einer unreinen Substanz, theils mit einer nicht genügend concentrirten Natriumbisulfitlösung gemacht wurden. Meine Versuche unternahm ich mit einer Lösung von der Dichte 1.37. Ein sehr geringer Theil des Guajols entzieht

¹ Ann. Ch. Pharm. CVI, S. 379.

sich der Einwirkung des Natriumbisulfits und werde ich auf denselben noch zurückkommen.

Aus dieser Bisulfitverbindung lässt sich auf dem gewöhnlichen Wege mit Soda kein Guajol wieder gewinnen, eine Erscheinung, die auch bei anderen ungesättigten Aldehyden (Acrolein und Crotonaldehyd) bereits beobachtet wurde.

Auch sonst verhält sich das Guajol den Aldehyden gleich, indem es Silberlösungen reducirt und sich an der Luft oder besser mit Sauerstoff oxydirt, wie man sich leicht durch einen Versuch im Eudiometerrohr über Quecksilber überzeugen kann.

War nun die Aldehydnatur des Guajols durch diese Versuche ziemlich wahrscheinlich gemacht, so hat es sich zunächst darum gehandelt, einerseits durch Oxydation die dazu gehörige Säure, andererseits durch Reduction den entsprechenden Alkohol darzustellen, um mit Hilfe dieser möglicherweise in Bezug auf ihre Constitution wohlbekannten Körper auch über die näheren Strukturverhältnisse des Guajols sich Klarheit verschaffen zu können.

Oxydation. — Dass das Guajol an der Luft einen krystallinischen Körper liefert, wurde bereits von Deville beobachtet, ohne dass er die Reaction weiter verfolgt hätte. Merkwürdigerweise scheint diese Angabe Deville's von allen Forschern, die sich weiterhin mit dem Guajol beschäftigt haben, ganz übersehen worden zu sein. Und doch ist mit der Erkenntniss dieser Substanz der Schlüssel zur vollständigen Aufklärung der Constitution des Guajols gegeben. Es genügt nämlich etwa 1—2 Gr. Guajol an der Luft verdunsten zu lassen, um Krystalle zu erhalten, die bei 63° schmelzen und alle Eigenschaften der Tiglinsäure zeigen.

Bei der Darstellung der Tiglinsäure in grösserer Menge habe ich das Guajol in einer Flasche der Einwirkung des Sauerstoffes überlassen in der Art, wie von Lieben und Zeisel bei der Oxydation der durch Condensation erhaltenen Aldehyde verfahren wird. Um den Gang der Oxydation besser übersehen und eine etwa nicht oxydirbare Beimengung constatiren zu können, habe ich die Oxydation dreimal sistirt. Die Flüssigkeit wurde dann am Rückflusskühler mit kohlensaurem Calcium erwärmt und das nicht oxydirte Oel abdestillirt und wieder der Oxydation ausgesetzt. Bei der letzten Oxydation erhielt ich von 39 Gr. nur

noch gegen 2 Gr. unangegriffenes Öl und selbst dieses lieferte auf einem Uhrglase verdunstet noch immer Krystalle vom Schmelzpunkt 63—64°.

Die bei dieser Operation erhaltenen Calciumsalze wurden vereinigt und abgedampft, wobei sich ein schwer lösliches Calciumsalz ausschied. Diese Krystallisation wurde von der Mutterlauge sorgfältig getrennt, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Ather ausgeschüttelt. Zur Entfernung etwa vorhandener niederer Fettsäuren wurde der Äther neuerdings mit Wasser geschüttelt und dann verdunstet. Er hinterliess Krystalle vom Habitus der Tiglinsäure, welche bei 63° schmelzen und constant bei 197—198° uncorr. (201·8 corr.) sieden. Genügt schon die Bestimmung dieser Constanten, um die Identität der Verbindung mit Tiglinsäure nachzuweisen, so habe ich noch die Elementaranalyse derselben ausgeführt. Sie ergab folgendes Resultat:

0.2720 Gr. Substanz gaben 0.6001 Gr. Kohlensäure und 0.1928 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C=.....	60.18	60.00
H=.....	7.88	8.00.

Ich will noch bemerken, dass ich bei einigen Oxydationen im Kleinen sorgfältig jede Erwärmung vermieden habe, ohne dass sich je ein anderes Product gebildet hätte als Tiglinsäure. Es ist also eine andere Bildungsweise der Tiglinsäure als direct aus Guajol durch Oxydation, etwa aus der isomeren Angelicasäure absolut ausgeschlossen.

War durch die früher angeführten Versuche die Aldehydnatur des Guajols sehr wahrscheinlich gemacht worden, so ist dasselbe durch das Auftreten der Tiglinsäure bei der Oxydation in namhafter Menge als der der Tiglinsäure entsprechende Aldehyd charakterisirt und daher als Tiglinaldehyd zn bezeichnen.

Wenn nun auch die Ausbeute an Tiglinsäure als eine keineswegs schlechte bezeichnet zu werden verdient, so ist sie doch nicht das einzige bei der Oxydation auftretende Product. So konnte ich während der Oxydation die Entwicklung von Kohlensäure constatiren und ausserdem enthielt noch die Lauge von dem

schwer löslichen Calciumsalze der Tiglinsäure andere leicht lösliche Calciumsalze organischer Säuren. Das weitere Studium dieser Reaction habe ich unterlassen, weil mit dem Momente, in welchem das Guajol als Tiglinaldehyd erkannt war, die ganze Arbeit in ein ganz anderes Stadium getreten war. Es war mir nämlich durch persönliche Mittheilungen bekannt, dass Lieben und Zeisel im weiteren Verfolge ihrer interessanten Condensationen aus Acet- und Propionaldehyd einen Körper von der Zusammensetzung C_5H_8O erhalten haben, der denselben Siedepunkt besass wie das Guajol und sich ausserdem durch sein gesamtes Verhalten als Tiglinaldehyd erkennen liess. Uebrigens haben die genannten Forscher in einer vorläufigen Mittheilung¹ diesen Körper bereits erwähnt. Es konnte sich daher für mich nicht darum handeln, den Tiglinaldehyd genauer zu studiren, was ja ohnehin von Lieben und Zeisel bereits zum grossen Theile geschehen ist, vielmehr war es meine Aufgabe, durch weitere Versuche die Identität beider Körper festzustellen und die etwa vorhandenen Differenzen aufzuklären.

Ich habe zunächst die Krystallisation der Bisulfitverbindungen einem Vergleiche unterworfen, wobei sich gezeigt hat, dass das mir gütigst überlassene Condensationsproduct C_5H_8O als Bisulfitverbindung dieselbe Krystallform zeigt wie die des Quajols.

Als weiteren Beweis für die Identität habe ich die Reduction mit Eisen und Essigsäure gewählt. Diese Methode ist von Lieben und Zeisel² bei Gelegenheit der Reduction des Crotonaldehyds angewandt und beschrieben worden. Man erhält dabei in der Regel den entsprechenden gesättigten Aldehyd und ein Gemisch von gesättigtem und ungesättigtem Alkohol. Dieses Gemisch wird in Wasser gelöst, bromirt, mit Wasser am Rückflusskühler gekocht und dann der gesättigte Alkohol abdestillirt, während im Rückstande eine nicht flüchtige, im Wasser lösliche Verbindung (das entsprechende Glycerin) neben Bromwasserstoff zurückbleibt. Ich habe mich genau an die beschriebene Methode gehalten und es konnten bei der Reduction des Guajols folgende Producte constatirt werden:

¹ Berl. Ber. 1881, S. 932.

² Monatshefte für Chemie 1880. S. 818.

Ein gesättigter Aldehyd vom Siedepunkte 90—92° (Valeraldehyd).

Das Gemisch von gesättigtem und ungesättigtem Alkohol (Siedepunkt 125—180° (uncorr.)) und der gesättigte Alkohol (Amylalkohol) (bei 125—126° (uncorr.) siedend).

Endlich aus dem Rückstande nach dem Entfernen der Bromwasserstoffsäure und Abdampfen im Wasserbade eine zähe syrupöse süß schmeckende Masse, welche das entsprechende Pentenylglycerin darstellt.

Dieselben Producte erhielten Lieben und Zeisel nach gütiger persönlicher Mittheilung bei der Reduction des synthetischen Tiglinaldehyds.

Durch diese oben beschriebenen Versuche war die Identität des Guajols mit dem von Lieben und Zeisel erhaltenen Condensationsproducte C_5H_8O erwiesen und nur der Geruch zeigte noch einige Verschiedenheit, da er beim Guajol angenehm und weniger stechend war. Die Eliminirung dieser Differenz musste meine nächste Aufgabe sein und das nächstliegende war wohl die Reindarstellung des Guajols mit Hilfe der Bisulfitverbindung. Dieselbe bietet aber desshalb erhebliche Schwierigkeiten, weil, wie bereits erwähnt, das Guajol auf gewöhnlichem Wege aus der Bisulfitverbindung nicht wieder gewonnen werden kann. Die Zersetzung derselben gelingt aber, wie dies bereits Lieben und Zeisel beim synthetischen Tiglinaldehyd constatiren konnten, wenn man vorsichtig zur erwärmten Bisulfitlösung Barytwasser hinzutreten lässt, ohne das Gemisch alkalisch werden zu lassen. Auf diesem Wege habe ich aus der Bisulfitverbindung des Guajols ein Öl bekommen, welches alle Eigenschaften des Condensationsproductes C_5H_8O besass und sich namentlich im Geruche als vollständig identisch erwies.

Hiemit war der eine Theil der gestellten Aufgabe als gelöst zu betrachten und es blieb zum Schlusse nur noch übrig, die Natur der geringen und trotzdem den Geruch maskirenden Beimengung aufzuklären. Das Guajol, wie ich es in Händen hatte, löste sich, wie bereits erwähnt wurde, nicht ganz vollständig in Bisulfit und

es war daher auf dem Wege der Ueberführung des ganzen Guajols in die Bisulfitverbindung und nachheriges Destilliren oder Extrahiren mit Äther die Reindarstellung dieser zweiten Substanz zu erwarten. In der That blieb nach wiederholtem Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit ein sehr geringer Antheil des Guajols ungelöst zurück, der auch einen vom Geruche des Tiglin-aldehyds ganz verschiedenen Geruch zeigte. Derselbe hatte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium einen keineswegs constanten Siedepunkt, indem er von 100—160° überging. Auch durch Fractioniren konnte ich daraus keinen Körper von einigermaßen constantem Siedepunkte erhalten, und da die Flüssigkeit beim Destilliren immer nachdunkelte und ein brauner Rückstand zurückblieb, so musste ich die Reindarstellung durch Destillation aufgeben. Versuche, durch verschiedene Reactionen mir Klarheit über die Natur des Körpers zu verschaffen, misslangen, und so blieb mir bei der geringen Menge Materials nichts übrig, als auf das genauere Studium dieser Verunreinigung zu verzichten. Ich will nur erwähnen, dass bei der Oxydation von 39 Gr. Guajol dieser Körper verschwand und es muss dahingestellt bleiben, ob er als solcher durch den Sauerstoffstrom weggeführt wurde oder sich ebenfalls oxydirte und das Oxydationsproduct als Calciumsalz in die Mutterlaugen des tiglin-sauren Calciums überging.

Eine Frage, die sich Jedermann stellen wird und die wohl mit Rücksicht auf das eigenthümliche Vorkommen des Guajols unter den Destillationsproducten eines Harzes überhaupt einiges Interesse für sich beanspruchen darf, ist die nach der Mutter-substanz des Guajols im Guajakharze. Von Bestandtheilen des Harzes sind es wesentlich drei, die hier berücksichtigt werden müssen, die Guajakharzsäure, die Guajaconsäure und die Guajacylsäure. Die Destillationsproducte sind nur bei der Guajacylsäure und Guajakharzsäure studirt worden. Erstere zerfällt nach Deville¹ glatt auf in Kohlensäure und Guajol, während letztere nach Hlasiwetz² bei der trockenen Destillation nur Guajacol und Pyroguajacin aber kein Guajol liefern soll. Die Guajacylsäure ist aber bisher nur in so minimalen Mengen aus dem Harze

¹ Comp. rend. 19, p. 137.

² Ann. ch. Pharm. CXIX, S. 277.

erhalten worden, dass dieselben in gar keinem Verhältnisse zu dem in den Destillationsproducten auftretenden Guajol stehen. Als Beispiel will ich nur anführen, dass Hadelich¹ aus 2 Kilo 0·1 Gr. Guajacylsäure erhielt, während Voelkel² aus 3 Pfund Guajakharz 50 Gr. Guajol bekommen haben will. Man kann daher alles Guajol nur unter der Voraussetzung der Guajacylsäure zuschreiben, dass sie in grösserer Menge im Harze enthalten ist und dass die geringe Ausbeute nur durch die Mängel und Fehler der Darstellungsmethode bedingt wird. Andererseits ist es aber auch denkbar und sogar wahrscheinlich, dass der grösste Theil des Guajols seine Entstehung der Zersetzung der Guajaconsäure verdankt. Ich sage wahrscheinlich, weil viele Erscheinungen, die bei der Guajaconsäure beobachtet wurden, darauf hindeuten scheinen, dass sie eine ausserordentlich leicht oxydirbare Gruppe enthalten müsse. Versuche in dieser Richtung ergaben bisher kein positives Resultat. Obwohl es die eigentliche Frage nicht tangirt, will ich doch bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass sich sicher und bestimmt nachweisen liess, dass das Guajacol in der Guajaconsäure als präformirt anzusehen ist. Erhitzt man nämlich dieselbe mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 170—180°, so lässt sich dann beim Öffnen des Rohres ganz deutlich die Entwicklung von Chlormethyl nachweisen und der Röhreninhalt, welcher eine dunkelbraune Farbe besitzt, gibt an Äther einen Körper ab, der an seiner Eisenreaction, Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften als Brenzcatechin erkannt wurde. Der in Äther unlösliche Antheil konnte bis jetzt keiner genauen Untersuchung unterzogen werden. Das Studium der Guajaconsäure überhaupt bietet schon deshalb grosse Schwierigkeiten, weil sie nicht krystallisirt und man daher nie sicher sein kann, es mit einem chemischen Individuum zu thun zu haben. Sie liefert aber auch fast bei allen Reactionen amorphe Producte, so dass vorläufig noch gar nicht abzusehen ist, auf welchem Wege man ihre Constitution aufklären könnte. Doch sollen trotzdem die Versuche in den beiden oben angedeuteten Richtungen fortgesetzt werden.

¹ J. pr. Chem. 87, S. 324.

² Ann. ch. Pharm. 89, S. 346.