

Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes

(II. Abhandlung)

von

J. Herzig und F. Schiff.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1898.)

Unsere bisherigen Versuche¹ haben bestimmt und sicher erwiesen, dass in der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ sich zwei Methoxyl- und zwei freie Hydroxylgruppen befinden, und dass demgemäss in derselben keine Sauerstoffbindung angenommen werden kann.

Wir haben weiterhin² darauf hingewiesen, dass aus diesen Thatsachen sich weitere Schlüsse in Bezug auf die Natur des Zersetzungsproductes der Guajakharzsäure, des Pyroguajacins, ziehen lassen. Die Guajakharzsäure mit zwei Methoxylgruppen zersetzt sich nämlich in Guajacol ($C_7H_8O_2$) und Pyroguajacin ($C_{18}H_{18}O_3$ Wieser). Sieht man nun von der ganz unwahrscheinlichen Abspaltbarkeit der Methoxylgruppe bei der Destillation ab, so kann man mit ziemlicher Gewissheit darauf rechnen, dass das Pyroguajacin auch Methoxylgruppen enthalten wird. Dieser Umstand ist bisher beim Studium des Pyroguajacins ganz übersehen worden, und es ergab sich dadurch die Nothwendigkeit, alle bisher von anderen Autoren gemachten Beobachtungen mit Rücksicht auf diesen Punkt zu wiederholen.

Was nun den vermutheten Methoxylgehalt des Pyroguajacins angeht, so haben wir schon berichten können, dass ein in der Sammlung des Polytechnicums in Wien vorhandenes,

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 714.

² Berl. Ber., XXX, 378.

offenbar von Hlasiwetz herrührendes schönes Präparat einen namhaften Methoxylgehalt ergab.

Wir haben seither zwei andere von uns selbst dargestellte Präparate untersucht und gefunden, dass auch unsere Präparate Methoxylgruppen enthalten.

Die Eigenschaften des Pyroguajacins betreffend, haben wir den früheren Beobachtungen der anderen Autoren nichts hinzuzufügen. Es krystallisiert aus warmem Alkohol in schönen glänzenden Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 180—183° C.

Wir lassen nun das Resultat unserer Methoxylbestimmungen folgen (I altes Präparat von Hlasiwetz, II von uns aus Guajakharzsäure, III von uns aus Guajakharz dargestellt).

I.	0·1710 g,	bei 100°	getrocknet,	gaben nach	Zeisel	0·1970 g	Jodsilber.
II.	0·2700 g,	>	>	>	>	0·3128 g	>
III	0·4205 g,	>	>	>	>	0·4930 g	>

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	Mittel
CH ₃	7·34	7·38	7·45	7·39

Diese Zahlen stimmen sehr gut untereinander überein, zeigen aber ausserdem auf den ersten Blick, dass die zuletzt von Wieser¹ aufgestellte Formel des Pyroguajacins mit C₁₈H₁₈O₃ entschieden unrichtig sein muss. Die Formel C₁₈H₁₈O₃ würde verlangen:

	1 CH ₃	2 CH ₃
CH ₃	5·32	10·63

Die Zahlen, welche bisher bei der Elementaranalyse des Pyroguajacins erhalten wurden, zeigen keine genügende Übereinstimmung, um darauf hin ohne eigene Versuche eine sichere Formel aufstellen zu können.

	(C ₇ H ₇ O) _n Ebermayer	C ₁₉ H ₂₂ O ₃ Hlasiwetz	(C ₈ H ₆ O) _n Wieser
C	78·50	76·51	76·46
H	6·54	7·39	6·30

¹ Monatshefte für Chemie, I, 594.

Unsere Erfahrungen gehen dahin, dass das Pyroguajacin mit grosser Vorsicht analysirt werden muss, und dass die kleinste Unregelmässigkeit im Gange der Elementaranalyse einen grossen Ausfall im Kohlenstoffgehalt ergibt. Wir haben daher unsere Analysen im beiderseits offenen Rohr gemacht, aber die Substanz war mit feinem chromsauren Blei gemischt worden. Wir erhielten folgende analytische Daten.

- I. 0·2395 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6776 g Kohlen-
säure und 0·1529 g Wasser.
II. 0·2753 g bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·7799 g Kohlen-
säure und 0·1684 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Mittel
	I	II	
C	77·16	77·22	77·19
H	6·91	6·79	6·85

Die bisher von uns gefundenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, am besten mit der Formel $C_{13}H_{14}O_2$ für das Pyroguajacin überein.

	Gefunden im	$C_{13}H_{14}O_2$
	Mittel	
C	77·19	77·22
H	6·85	6·96
CH ₃	7·39	1·CH ₃ 7·45

Auf die Discussion dieser sowie der früheren Formel von Wieser werden wir in der Folge noch zurückkommen. Vorerst möchten wir aber die Darstellung und die Eigenschaften des

Acetylpyroguajacins

mittheilen.

Dieser Körper ist bisher nur von Wieser studirt und analysirt worden. Das Acetylproduct von Wieser war aber schon vermöge seiner Darstellungsweise als nicht einwandfrei zu bezeichnen. Wir haben schon seinerzeit darauf hingewiesen, dass Wieser das Acetyliren im Rohr mit Acetylchlorid vornahm, und dass er thatsächlich beim Öffnen der Röhre die

Entwicklung von Salzsäure wahrnehmen konnte. Da nun das Pyroguajacin Methoxylgruppen enthält, so ist selbstverständlich bei dieser Gelegenheit ein theilweises Entmethyliren sehr wahrscheinlich.

Wir haben das Pyroguajacin auf gewöhnliche Weise mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, und erhielten dabei merkwürdigerweise einen Körper, dessen äusserer Habitus mit der Beschreibung von Wieser übereinstimmte. Unser Acetylderivat krystallisirte aus heissem Alkohol in flachen glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt $122-124^\circ$ (Wieser farblose glänzende Nadeln 122°).

Dass die Formel von Wieser für das Acetylproduct nicht richtig ist, beweist schon die Methoxylbestimmung, welche wir bei zwei Präparaten gemacht haben, welche wir aus Pyroguajacin von verschiedener Darstellung hergestellt haben.

- I. 0.2207 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.2046 g Jodsilber.
 II. 0.3335 g bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0.3150 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
CH_3	5.91	5.99

Die Formel von Wieser $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ verlangt für



Auch die Elementaranalyse ergab Werthe, die sich mit der Formel von Wieser nicht vereinbaren lassen. Hiebei ist zum Unterschied vom Pyroguajacin keine besondere Vorsicht nothwendig. Analyse III und IV ist mit Kupferoxyd, V mit granulirtem Bleichromat, VI mit feinem Bleichromat bewerkstelligt worden.

- III. 0.1770 g Substanz lieferten 0.4790 g Kohlensäure und 0.1012 g Wasser.
 IV. 0.2525 g > > 0.6795 g > > 0.1443 g >
 V. 0.2300 g > > 0.6240 g > > 0.1324 g >
 VI. 0.2572 g > > 0.6966 g > > 0.1495 g >

In 100 Theilen:

Gefunden				$C_{18}H_{16}O_3(OC_2H_5)_2$ (Wieser)
III	IV	V	VI	
73·80	73·39	74·01	73·83	72·13
6·35	6·35	6·40	6·50	6·01

Auch die Acetylbestimmungen nach der Methode Wenzel geben Werthe, welche mit der Formel von Wieser differiren.

VII. 0·4072 *g* bei 100° getrockneter Substanz erforderten 17·1 *cm*³ $\frac{1}{10}$ -normaler KOH.

VIII. 0·3806 *g* bei 100° getrockneter Substanz erforderten 16·1 *cm*³ $\frac{1}{10}$ -normaler KOH.

Alle diese Bestimmungen lassen sich aber auf die von uns für das Pyroguajacin aufgestellte Formel sehr leicht rechnen unter der nahezu sicheren Annahme, dass Eine Acetylgruppe eingetreten ist.

Gefunden								$C_{12}H_{10}(OCH_3)(OC_2H_5O)$
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
CH ₃	5·91	5·99	—	—	—	—	—	6·14
C	—	—	73·80	73·39	74·01	73·83	—	73·77
H	—	—	6·35	6·35	6·40	6·50	—	6·56
C ₂ H ₅ O	—	—	—	—	—	—	18·05 18·18	17·59

Wir haben auch eine Bestimmung der Moleculargrösse mittelst Depressimeter in Phenollösung vornehmen können.

Gewicht des Phenols	17·8810 <i>g</i>	} 1·506 $\frac{0}{10}$
Gewicht der Substanz	0·2735 <i>g</i>	
Depression	0·480°	

	Gefunden	$C_{13}H_{13}O(OC_2H_5O)$
Moleculargrösse	238	244

Die Darstellung und Analyse des von Wieser untersuchten Benzoylpyroguajacins haben wir zu wiederholen unterlassen. Dieses Derivat wäre nämlich für die Formel gar nicht massgebend, weil Wieser mit Benzoylchlorid gearbeitet hat und nach seiner eigenen Angabe »Salzsäure in grossen Mengen entwichen ist«. Übrigens sind die von Wieser gefundenen Zahlen schon deshalb nicht beweisend, weil sie ebenso gut auf unsere, als wie auf die Formel von Wieser stimmen.

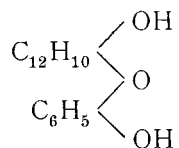
	Wieser Gefunden	Wieser $C_{18}H_{16}O(OC_7H_5O)_2$	Herzig und Schiff $C_{13}H_{13}O(OC_7H_5O)$
C	78·19	78·37	78·43
H	5·19	5·31	5·88

Die Übereinstimmung der von uns erhaltenen Werthe mit der Formel $C_{13}H_{14}O_2$ für das Pyroguajacin lässt also nichts zu wünschen übrig. Die analytischen Daten von Wieser sind theils nicht ganz richtig, theils als unter falschen Voraussetzungen erhalten zu betrachten und fallen daher nicht ins Gewicht. Wir haben uns daher nur noch mit der von Wieser herrührenden Dampfdichtebestimmung des Pyroguajacins zu befassen, welche den für $C_{18}H_{18}O_3$ verlangten Werth lieferte.

Diese Bestimmung wurde von Wieser nach vielen negativen Versuchen schliesslich nach der von Sommaruga modificirten Dumas-Habermann'schen Methode im theilweisen Vacuum ausgeführt. Auch nach dieser Methode missglückte übrigens die erste Bestimmung im Schwefeldampf vollkommen. Die Bestimmung, welche den geforderten Werth geliefert hat, wurde schliesslich bei einer Temperatur von 291° und einem Druck von $93\cdot1\text{ mm}$ ausgeführt. Eine Wiederholung dieses Versuches liegt nicht vor, und wie weit diese eine Beobachtung einer strengen Kritik Stand halten kann, mag folgender Passus aus der Arbeit von Wieser beweisen: »Die Substanz war nach dem Auskühlen des Ballons zwar braun gefärbt, aber wieder krystallinisch erstarrt und erwies sich, geringe Verunreinigungen ausgenommen, als Pyroguajacin«. Diese »geringen Verunreinigungen« dürften wohl genügen, um das unrichtige Resultat zu erklären.

Die alte Formel von Wieser ist übrigens an und für sich, abgesehen von dem oben Gesagten, aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlich, ja vielleicht unmöglich. Die Guajakharzsäure liefert bekanntlich bei der Destillation Guajacol und Pyroguajacin. Die Entstehung von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ aus Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ ist nur unter der Voraussetzung erklärlich, dass das Pyroguajacin noch den Guajacolrest enthalte. Auf diese Annahme wurde Wieser in der That schon

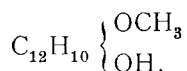
aus einem anderen Grunde gedrängt, da ja das Pyroguajacin bei der Zinkstaubdestillation den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ Guajen, liefert. Allerdings konnte die von ihm gegebene aufgelöste Formel



des Pyroguajacins nicht den Rest $C_7 \dots$ des Guajacols enthalten, ein Umstand, der die Wahrscheinlichkeit dieser Formel keineswegs erhöht. Was aber hauptsächlich gegen diese Formel spricht, ist die Thatsache, dass bei der Destillation der Guajakharzsäure neben Guajacol und Pyroguajacin ein drittes Zeretzungsproduct nicht beobachtet wurde. Ein derartiger, dem Guajenrest entsprechender Körper müsste aber entstehen, da Guajacol in namhafter Menge nachgewiesen werden kann.

Des weiteren müssen wir darauf aufmerksam machen, dass auch bei der Zersetzung des Pyroguajacins niemals Guajacol oder ein ähnlicher Körper erhalten wurde. Auch bei der Destillation des Pyroguajacins mit Zinkstaub konnte Wieser neben der Bildung von Guajen $C_{12}H_{12}$ kein anderes Product beobachten. Ebenso wenig gelang es dem bereits oft citirten Autor, in der Kalischmelze Substanzen zu constatiren, die darauf hindeuten würden, dass im Pyroguajacin neben dem Guajenrest noch irgend eine andere stabile aromatische Gruppe vorhanden ist. Er konnte nur die Bildung eines Körpers von der Formel $C_{12}H_{12}O_2$ als wahrscheinlich hinstellen.

Diesen Schwierigkeiten und Unwahrscheinlichkeiten gegenüber steht auf der anderen Seite die natürliche und fassliche Art, in der sich das Pyroguajacin nach der neuen Formel auf das Guajen zurückführen lässt. Das Pyroguajacin $C_{13}H_{14}O_2$ enthält, wie nachgewiesen wurde, eine Methoxyl- und eine freie Hydroxylgruppe und ist, da es mit Zinkstaub Guajen $C_{12}H_{12}$ liefert, ein Monomethoxymonooxyguajen:

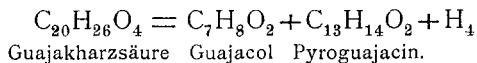


Die Constitution des Pyroguajacins ist daher mit der des Guajens bis auf die Stellung von selbst gegeben. Praktisch wird wohl bei der schwierigen Beschaffung des Guajens aus Guajakharz beim Studium dieser Körper der umgekehrte Weg vom Pyroguajacin auf das Guajen eingeschlagen werden müssen, es sei denn, dass man das Guajen auf eine andere Weise darstellen wird.

Das Verhältniss des Pyroguajacins zur Guajakharzsäure betreffend, muss man den Umstand im Auge behalten, dass in der Guajakharzsäure nachgewiesenermassen keine Sauerstoffbindung vorhanden ist. Die Bildung von Guajacol und Pyroguajacin aus derselben lässt sich also nur durch Sprengung des ganzen Kohlenstoffskelets erklären. Dabei bleiben dann für das Pyroguajacin zwei Möglichkeiten. Dasselbe kann nämlich sich entweder als präformirter Rest direct abspalten oder es verdankt sein Entstehen einer Condensation zweier anderer Zersetzungsproducte. Letztere müsste aber, da im Pyroguajacin $C_{13}H_{14}O_2$ nur eine Methoxyl- und eine Hydroxylgruppe, daher keine Sauerstoffbindung, vorhanden sind, das Resultat einer directen Kohlenstoffbindung sein. In diesem Falle sollte man selbstverständlich auch erwarten, dass die beiden Constituenten in den Destillationsproducten sich auch im freien Zustande vorfinden werden.

Trotz der Unwahrscheinlichkeit dieses Vorganges müssen wir doch dessen Möglichkeit zugeben, zumal als für die Präformation des Guajenrestes in der Guajakharzsäure anderweitig noch keine Beweise vorliegen.

Fassen wir nun aber den einfacheren Fall ins Auge, dass sich beide Zersetzungsproducte, Guajacol und Pyroguajacin, direct aus der Guajakharzsäure bilden, so sieht man, dass dann der Vorgang ein überaus einfacher ist und sich im Sinne folgender Gleichung abspielen kann:



Auch die in der Guajakharzsäure nachgewiesenen Methoxyl- und freien Hydroxylgruppen finden sich unverändert in den Zersetzungsproducten wieder.

Es entsteht nun die Frage, ob in der That unsere bisherigen analytischen Daten mit absoluter Nothwendigkeit die Formeln für Guajakharzsäure und Pyroguajacin erfordern, welche ihrerseits als Consequenz die hydrische Natur der Guajakharzsäure ergeben.

Die Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajakharzsäure betreffend verweisen wir auf unsere erste Abhandlung.

In wie weit die Formel $C_{13}H_{14}O_2$ für Pyroguajacin durch unsere analytischen Werthe verlangt wird, möge folgende Zusammenstellung erweisen.

Pyroguajacin.

	Gefunden	$C_{13}H_{14}O_2$	$C_{13}H_{16}O_2$	$C_{13}H_{18}O_2$
H	6·85	6·95	7·84	8·74

Acetylpyroguajacin.

	Gefunden	$C_{13}H_{14}O_2$	$C_{13}H_{16}O_2$	$C_{13}H_{18}O_2$
H	6·40	6·56	7·31	8·06

Aus den analytischen Werthen scheint also sich deutlich die hydrische Natur der Guajakharzsäure zu ergeben.

Dass hydrirte Derivate beim Erhitzen für sich oder beim Destilliren die nicht hydrirten Stammsubstanzen liefern, ist zwar nicht häufig, aber doch beobachtet worden. Wir möchten nur beispielsweise an die Thatsachen erinnern, die bei der $\Delta_{1,3}$ -Dihydrobenzoësäure, $\Delta_{2,6}$ -Dihydroptalsäure, $\Delta_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure bekannt geworden sind. Die von uns oben gegebene Erklärung für die Zersetzungsgleichung der Guajakharzsäure ist also weder unmöglich, noch ganz und gar unwahrscheinlich. Immerhin ist es aber entschieden geboten, die Hydrowasserstoffe auch durch andere Versuche nachzuweisen.

Wir haben vorerst den Weg der Oxydation eingeschlagen, auf welchem es schon wiederholt gelungen ist, den hydrischen Charakter aromatischer Verbindungen nachzuweisen, und haben im Besonderen die Verhältnisse so gewählt, wie sie der Eine von uns bei Haematoxylin und Brasilin angewendet hat.

Zu diesem Behufe haben wir die Acetylguajakharzsäure in Eisessig gelöst und mit der Hälfte ihres Gewichtes an

Chromsäure oxydirt. Der Versuch verlief insofern gleichwie beim Hämatoxylin und Brasilin, als die Chromsäure ohne nennenswerthe Entwicklung von Kohlensäure reducirt wurde. Leider konnten wir aber bisher das gebildete Product nicht krystallisirt erhalten, und es ist daher vorläufig dieser Versuch weder als negativ, noch als positiv zu bezeichnen.

Ein zweiter Versuch betraf die Äthylirung der Guajakharzsäure. Wenn nämlich der addirte Wasserstoff an demselben Kohlenstoff wäre wie die Hydroxylgruppen, so sollte man erwarten, dass dieselben mehr alkoholischen als phenolischen Charakter haben werden, und dies müsste sich bei der Äthylirung documentiren. So erhält man beispielsweise bei der gewöhnlichen Alkylierung des Hämatoxylins, welches fünf Hydroxylgruppen enthält ein Tetraalkylderivat, welches in Kalilauge nicht mehr löslich ist und dessen freie Hydroxylgruppe sich sehr leicht acetyliren, aber nur unter ganz bestimmten Umständen alkyliren lässt.

Wir erhielten bei diesem Versuch eine

Diäthylguajakharzsäure,

welche aus heissem Alkohol in weissen flachen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt constant bei 100—102° lag.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2314 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·6314 g Kohlensäure und 0·1749 g Wasser.
 II. 0·2288 g im Vacuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5386% Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2$
	I	II	
C	74·42	—	74·61
H	8·40	—	8·29
OC_2H_5	—	22·67	23·32

Die aus dieser Substanz durch Jodwasserstoff erhaltene Verbindung hatte den Schmelzpunkt der von uns dargestellten

Norguajakharzsäure (185°).¹ Durch Acetylirenen erhielten wir aus derselben die Acetylnorguajakharzsäure vom Schmelzpunkt 100—102°.¹

Aus allen diesen Thatsachen ist zu ersehen, dass dieser Versuch kein positives Resultat ergeben hat. Absolut negativ konnte das Resultat schon deshalb nicht sein, weil ja die Guajakharzsäure an einer anderen Stelle hydrirt sein kann.

• Die Äthylguajakharzsäure wurde aber noch aus einem anderen Grunde dargestellt. Wir haben nämlich erwartet, dass dieselbe bei der Destillation quantitativ ein besseres Ergebniss an Guajacol- und Pyroguajacinderivaten liefern wird.

Eine Destillation im Vacuum zeigte, dass die Äthylguajakharzsäure unter diesen Umständen ganz unzersetzt flüchtig ist.

Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich wohl, aber es tritt intensive Dunkelfärbung ein, und das quantitative Verhältniss scheint uns vorläufig nicht sehr günstig. Doch soll jedenfalls diese Zersetzung noch genauer verfolgt werden.

Mit Berücksichtigung alles bisher Erwähnten erscheint es daher als nächste Aufgabe, die Anwesenheit des Guajenrestes in der Guajakharzsäure bestimmt nachzuweisen und weiterhin die Natur derselben als Hydroderivat sicherzustellen. Ist dies einmal gelungen, dann ist mit der Constitution des Guajens auch die der Guajakharzsäure gegeben.

Mit der Reindarstellung und dem Studium der anderen Bestandtheile des Guajakharzes sind wir unausgesetzt beschäftigt, doch sind unsere Versuche noch nicht derart abgeschlossen, dass sie sich zu einer Publication eignen.

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 714.