

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(VI. Abhandlung)

von

Max Bamberger und Emil Vischner.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1900.)

Trockene Destillation des Lariciresinols.

Die vorliegende Abhandlung betrifft die Resultate, welche bei der trockenen Destillation des Lariciresinols erhalten wurden, eine Arbeit, welche einer von uns bereits in einer früheren Publication¹ über die Überwallungsharze in Aussicht gestellt hat, und welche Untersuchung uns zur Aufhellung der Constitution des genannten Resinols nothwendig zu sein schien. Wir unternahmen es daher, vorerst eine Menge von circa 0·5 kg des reinen Lariciresinols aus dem Überwallungsharze der Lärche darzustellen, wobei sich zeigte, dass bei Ausführung dieser Operation fast ausschließlich die bei 97° schmelzende Modification erhalten wird, während der den höheren Schmelzpunkt von 169° zeigende Körper nur in kleinen Mengen resultierte, welcher Umstand seine Erklärung wohl darin findet, dass durch das zur Reindarstellung nöthige wiederholte Umkrystallisieren des Productes aus alkoholischer Kalilauge diese moleculare Umlagerung der Substanz bedingt wird.

Von diesem Materiale standen uns zu den weiteren Versuchen 427 g in wohlgetrocknetem Zustande zur Verfügung, und diese Menge wurde, in mehrere Retorten vertheilt, der trockenen Destillation unterworfen, wobei jede Retorte mit

¹ Monatshefte für Chemie. 20 (1899), 755.

einem Kühler in Verbindung stand, an den sich ein Fractionierkolben und eine U-Röhre als Vorlagen schlossen, von denen ersterer durch eine Kältemischung auf -20° , letztere durch feste Kohlensäure gekühlt war, und die bei der Destillation reichlich auftretenden Gase in einen Ehrenberg'schen Gasometer geleitet wurden.

Das Lariciresinol schmilzt beim Erhitzen zu einer lichtgelben Flüssigkeit und kommt unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung zum ruhigen Kochen, wobei anfangs ein hell gefärbtes, dünnflüssiges Öl übergeht. Am weiteren Verlaufe der Destillation bilden sich dickflüssige Fractionen von kreosotartigem Geruche, und gegen Schluss der Operation scheiden sich unter gleichzeitiger Bildung weißer Dämpfe und Abspaltung von Wasser, sowie unter Zurücklassung glänzender Kohle in der Retorte, im Kühlrohre so bedeutende Mengen eines dunkel gefärbten, krystallisierten Körpers aus, dass man, um das Verstopfen zu vermeiden, genöthigt war, an Stelle des Kühlwassers einen Strom von heißem Wasser durch den Apparat fließen zu lassen.

Die bei der Destillation gewonnenen Gase enthalten Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe.

Das Destillat, das in einer Gesamtmenge von circa 257 g erhalten wurde, bestand aus einem wässerigen und einem öligen Theile, welch ersterer sich leicht durch Abgießen von letzterem trennen ließ.

Diese wässerige Lösung war schwach sauer und gab sehr intensive Aldehydreactionen,¹ indem fuchsinschweiflige Säure stark blauviolett gefärbt und eine ammoniakalische Silbernitratlösung durch einige Tropfen sofort unter Spiegelbildung reduciert wurde.

Die gesammte Menge der Flüssigkeit wurde mit Kaliumbicarbonat zum Abstumpfen der Säure versetzt, der Aldehyd mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumbisulfit geschüttelt und die so erhaltene Doppelverbindung mit Soda zerlegt, allein die Menge des auf diese Weise erhaltenen

¹ Schon bei der trockenen Destillation konnte man die Anwesenheit eines Gases beobachten, das einen äußerst stechenden Geruch besaß, der an die ungesättigten Aldehyde erinnert.

Aldehydes war zu gering, um über die Eigenschaften desselben jetzt schon bestimmtere Angaben machen zu können, wobei noch zu bemerken kommt, dass sich auch bei der trockenen Destillation des aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre und Fichte gewonnenen Pinoresinols¹ ein Aldehyd, und zwar in größerer Menge als bei dem Lariciresinol bildet.

Nach zwölfstündigem Stehen der öligen Fraction zeigte sich diese fast erstarrt und vollständig durchsetzt von Krystallen, welche abgesaugt und mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen wurden.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Weingeist wurde eine in sehr schönen glänzenden Plättchen krystallisierende Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt von 180° zeigte und sich leicht sublimieren ließ.

Der so gewonnene Körper zeigte alle Eigenschaften des bereits bekannten, aus dem Guajakharze dargestellten Pyroguajacins; es löste sich mit dunkelblauer Farbe in Vitriolöl und gab auch die von Doebner und Lückner¹ angegebenen Reactionen, nach welchen die alkoholische Lösung des Pyroguajacins, mit Chlorkalklösung vermengt, roth wird. Kocht man den Körper mit Schwefelsäure, so wird eine braune Lösung erhalten, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein gefärbtes Krystallmehl abscheidet, das sich in Weingeist mit blauer Farbe unter starker Fluorescenz löst.

Nachdem Herzig und Schiff² bei der Elementaranalyse des Pyroguajacins große Vorsicht empfehlen, wurde dasselbe nach deren Vorschrift im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat vermengt und bei der Analyse nachstehende Resultate erhalten:

- I. 0·3390 g Substanz gaben 0·9585 g Kohlensäure und 0·2083 g Wasser.
- II. 0·4020 g Substanz gaben 1·1380 g Kohlensäure und 0·247 g Wasser.
- III. 0·2820 g Substanz gaben nach Zeisel 0·316 g Jodsilber.

¹ Monatshefte für Chemie, 15 (1894), 505 und 18 (1897), 481.

² Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.

³ Monatshefte für Chemie 19 (1898), 97.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H_{10}(OCH_3)OH$
C	77·11	77·18	—	77·22
H	6·82	6·81	—	6·96
OCH_3	—	—	14·80	15·30

Behufs weiterer Identificirung des Pyroguajacins wurde noch das Acetylderivat durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, welches sich beim Eingießen der Lösung sofort ausscheidet, mehreremale aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 122 bis 123° erhalten wurde.

Die Analyse¹ ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·2840 g Substanz gaben 0·762 g Kohlensäure und 0·168 g Wasser.
- II. 0·2633 g Substanz gaben nach Zeisel 0·241 g Jodsilber.
- III. 0·2666 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 13·9 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 g zur Neutralisation brauchte.
- IV. 0·3384 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 17·3 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004830 g zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{12}H_{10}(OCH_3)OCH_2CO$
C	73·17	—	—	—	73·77
H	6·57	—	—	—	6·56
OCH_3	—	12·07	—	—	12·70
C_2H_3O . . .	—	—	19·32	18·92	17·59

Die Analysenresultate des Pyroguajacins und seines Acetylderivates lassen sich gut mit den von Herzig und Schiff² für dieselben aufgestellten Formeln in Einklang bringen.

¹ Die Acetylbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel vorgenommen.

² Monatshefte für Chemie 10 (1898), 95.

Es hat sich somit das Überwallungsharz der Lärche, aus welchem das Lariciresinol bereitet wurde, neben dem Guajakharz als ein weiteres Rohmaterial zur Gewinnung des Pyroguajacins erwiesen, welches letzterer Körper bereits von Pelletier und Deville¹ aus dem Guajakharz isoliert wurde.

Hlasiwetz² fand ihn regelmässig in den höchstsiedenden Theilen des Destillates des Guajakharzes, erhielt ihn auch bei der pyrogenen Zersetzung der Guajakharzsäure, und Doebner und Lücker³ wiesen das Pyroguajacin auch in den Producten der trockenen Destillation von Guajakonsäure nach.

Aus den alkoholischen, von der Gewinnung des Pyroguajacins resultierenden Mutterlaugen ließ sich eine ebenfalls sehr schöne, dem genannten Körper ähnliche Substanz gewinnen, die aber nicht die glänzenden Krystallflächen desselben sondern ein mattes Aussehen zeigte. Der Schmelzpunkt liegt bei circa 140°, und ist dieses Product auch in Alkohol viel leichter löslich als das Pyroguajacin und haftet letzterem sehr hartnäckig an, weshalb es nöthig ist, dieses sehr oft umzukrystallisieren, um ein Product von constantem Schmelzpunkte zu erhalten.

Die Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz ist aber zu gering, um schon jetzt über dieselbe eingehend berichten zu können; es wird nöthig sein, eine ziemlich große Menge von Lariciresinol zu destillieren, um eine genügende Quantität des Körpers zum Studium zu erhalten.

Die vom ausgeschiedenen Pyroguajacin abgeseugte ölige Flüssigkeit wurde der fractionierten Destillation im Vacuum (33 bis 35 *mm*) unterworfen.

Bei Beginn der Operation konnte das Übergehen von Wasser beobachtet werden, aufgefangen wurden die Fractionen von 90 bis 110° und 200 bis 230°, von denen erstere eine fast farblose Flüssigkeit von guajacolähnlichem Geruche, letztere ein Öl von dickflüssiger Consistenz darstellt, das im Kühlrohre sofort krystallinisch erstarrte und hauptsächlich aus Pyro-

¹ Liebigs Annalen, 52 (1844), 402.

² Liebigs Annalen, 106 (1858), 381 und 119 (1861), 277.

³ Archiv der Pharmacie, 234 (1896), 603.

guajacin bestand, das in der niedriger siedenden Fraction früher gelöst war.

Der im Vacuum von 90 bis 110° siedende Theil wurde wiederholt destilliert und schließlich eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 200 bis 202° gewonnen, welche alle Eigenschaften des Guajacols besaß, so z. B. wird dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön smaragdgrün gefärbt, und ammoniakalische Silbernitratlösung wird sofort unter Spiegelbildung reducirt.

Die Analyse des Körpers lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0·2560 g Substanz gaben 0·6350 g Kohlensäure und 0·1535 g Wasser.
 II. 0·3366 g Substanz gaben 0·834 g Kohlensäure und 0·2050 g Wasser.
 III. 0·5975 g Substanz gaben nach Zeisel 1·1060 g Jod-silber.
 IV. 0·7075 g Substanz gaben nach Zeisel 1·3410 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)OH$
	I	II	III	IV	
C	67·64	67·62	—	—	67·74
H	6·66	6·76	—	—	6·45
OCH_3	—	—	24·44	24·98	25·00

Die höchstsiedenden Theile der Öle enthielten außer dem Pyroguajacin noch Körper von Phenolcharakter, lösen sich sehr leicht in Kalilauge unter sofortiger Bräunung, geben mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und reducieren sofort ammoniakalische Silbernitratlösung unter Spiegelbildung, und es ist daher immerhin wahrscheinlich, dass sich in diesen hochsiedenden Fractionen Pyrogalloläther befinden.¹

¹ In einer bei circa 265° siedenden Fraction wurde nachstehender Methoxyl-gehalt gefunden: Gef. $OCH_3 = 21·9\%$, Ber. für $C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ OCH_3 \end{cases} = 22·1\%$.

Aus vorstehender Arbeit geht hervor, dass bei trockener Destillation des Lariciresinols nachstehende Producte erhalten wurden, und zwar in der Gesamtmenge des Destillates von circa 257 g:

Wässrige Flüssigkeit	circa 80 g
Rohguajacol	» 40
Fraction von 200 bis 230° (Vacuum)	» 30
Pyroguajacin	» 25
Undestillierbarer Rückstand	» 40
Verluste	» 42

Herrn A. Landsiedl, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.
