

Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(VII. 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 12. Juli 1909.)

Trockene Destillation des Pinoresinols.

Das aus dem Überwallungsharze der Schwarzföhre oder Fichte gewonnene Pinoresinol¹ wurde in der gleichen Weise wie das Lariciresinol² der trockenen Destillation unterworfen, zu dieser Operation circa 323 g in Verwendung genommen und circa 151 g Rohdestillat erhalten, das aus einem wässerigen und öligen Antheile bestand, von welchem ersterer durch Abgießen von letzterem getrennt wurde.

Die wässerige Flüssigkeit gab sehr kräftige Aldehydreactionen, ammoniakalische Silberlösung wurde sofort unter Spiegelbildung reduciert und fuchsinschwefelige Säure nach kürzester Zeit intensiv blauviolett gefärbt. Ferner schieden sich bei Zugabe von Kaliumbicarbonat braune ölige Tropfen aus, die einen eigenthümlichen penetranten, an Methylamin erinnernden Geruch besaßen.

Durch Destillation der wässerigen Flüssigkeit im Vacuum wurde eine Substanz erhalten, die einen äußerst stechenden Geruch hatte, und es hinterließ im Fractionierkolben eine weiße feste Masse, die wahrscheinlich eine polymere Modification des fraglichen Aldehydes sein dürfte. Die Menge des letzteren

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

² Monatshefte für Chemie, 21 (1900).

war aber zu gering, um schon jetzt über die Natur desselben näheres mittheilen zu können, und wir werden das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen, sobald wir im Besitze einer größeren Menge von Pinoresinol sein werden.

Die bei der trockenen Destillation des Pinoresinols in reichlicher Menge entstehenden Gase besaßen einen an Leuchtgas erinnernden Geruch und enthielten circa 9% Kohlensäure, circa 0·5% durch Kupferchlorür und circa 0·6% durch Bromwasser absorbierbare Bestandtheile.

In einer durch Kohläensäureschnee gekühlten U-Röhre, welche nach der Destillationsvorlage eingeschaltet wurde, hatte sich eine geringe Menge einer hellbraunen Flüssigkeit angesammelt, deren Geruch dem der Gase ähnlich war und die sehr intensive Aldehydreactionen gab; so wurde fuchsinschwefelige Säure sofort blauviolett gefärbt.

Der ölige Antheil des Rohdestillates wurde der gebrochenen Destillation im Vacuum (circa 18 *mm*) unterworfen und hiebei folgende Fractionen erhalten:

Fraction A	0— 45°	geringe Mengen einer wässerigen Flüssigkeit
» B	45—135	circa 25 g
» C	135—160	18
» D	160—200	24
» E	200—300	45
Rückstand im Kolben . . .		20

Es gelang zunächst, aus dem Antheile *B* eine größere Menge von Guajacol abzuscheiden, das den Siedepunkt von 208° besaß und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Verbindung ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·167 g Substanz gaben 0·411 g Kohlensäure und 0·115 g Wasser.
- II. 0·462 g Substanz gaben 1·1400 g Kohlensäure und 0·280 g Wasser.
- III. 0·4015 g Substanz gaben nach Zeisel 0·725 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OCH_3)OH$
	I.	II.	III.	
C.....	67·13	67·29	—	67·74
H	7·63	6·73	—	6·45
OCH ₃	—	—	23·8	25·00

Die Identität dieser Fraction mit Guajacol wurde weiters durch Darstellung des Benzoylproductes desselben erwiesen, welches wir nach der Methode von Einhorn und Hollandt¹ durch Vermischen der Substanz mit Benzoylchlorid und Pyridin erhielten, und das den von Peratoner und Ortoleva² für das Benzoylguajacol angegebenen Schmelzpunkt von 55 bis 56° zeigte.

Auch das nach der Vorschrift von Goedike³ gewonnene Pikrat besaß den Schmelzpunkt von 86°.

Aus der Fraction *B* konnte weiters eine ziemlich beträchtliche Menge von Kreosol isoliert werden, das den Siedepunkt von 218 bis 222° aufwies und dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schön grün gefärbt wurde.

Die Analyse der Flüssigkeit ergab folgende Werte:

- I. 0·4057 g Substanz gaben 1·0353 g Kohlensäure und 0·2664 g Wasser.
- II. 0·3320 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5285 g Jodsilber.
- III. 0·4366 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7200 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$
	I.	II.	III.	
C.....	69·59	—	—	69·57
H	7·29	—	—	7·25
OCH ₃	—	20·9	21·76	22·4

¹ Liebigs Annalen, 301 (1898), 103.

² Chemisches Centralblatt, 69 (1898 I.), 1054.

³ Berliner Berichte, 26 (1893), 3044.

Zur weiteren Identificierung wurde noch das Pikrat¹ hergestellt, das den verlangten Schmelzpunkt von 96° zeigte.

Durch Kochen der Fraction 218 bis 222° mit Jodwasserstoffsäure gelang es, ein Reactionsproduct zu erhalten, aus dem sich eine in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht lösliche Substanz gewinnen ließ, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde, welche Färbung durch Ammoniak- oder Sodalösung in rothviolett übergieng. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort in der Kälte reduciert. Diese Reactionen weisen auf die Gegenwart von Homobrenzcatechin $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ hin.

Die Fraction C, die nach der Destillation fast geruchlos war, besaß nach kurzem Stehen an der Luft einen intensiven Geruch² nach Eugenol oder Isoeugenol und bei weiterer Fractionierung derselben wurde eine stark lichtbrechende, in Kalilauge lösliche, Flüssigkeit gewonnen, die den Siedepunkt von circa 262° besaß und die ammoniakalische Silberlösung sofort unter Spiegelbildung reducierte. Eisenchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung der Substanz eine olivengrüne Färbung, die durch Ammoniakzusatz in violett umgewandelt wird, welche Reaction auf die Anwesenheit von Isoeugenol³ schließen läßt. (Eugenol gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak roth wird.⁴)

Der Geruch des Isoeugenols ist nach Tiemann⁵ milder als der des Eugenols, was wir auch bei unserem Producte beobachten konnten. Besonders stark war derselbe bei Fractionen, die durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben wurden.

Leider verminderte sich durch das oftmalige Fractionieren unsere Quantität Eugenol derart, dass diese Menge zu gering war, um noch eine Verbrennung ausführen zu können.

¹ Berliner Berichte, 26 (1893), 3045.

² Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43, beobachtete auch, dass das im Vacuum destillierte Eugenol anfangs nur einen sehr schwachen Nelkengeruch besitzt, der bei längerer Berührung desselben mit Luft viel stärker wird.

³ Pinosesinol in alkoholischer Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung.

⁴ Woy, Archiv der Pharmacie, 228 (1890), 43.

⁵ Berliner Berichte, 24 (1891), 2872.

Die Bestimmung des Methoxylgehaltes ergab nachstehende Werte:

- I. 1·0185 g Substanz gaben nach Zeisel 1·5248 g Jodsilber.
 II. 0·4515 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6815 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
$\begin{array}{cc} \text{I.} & \text{II.} \\ \text{OCH}_3 & \dots \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array} \right. \\ \hline 18\cdot8 \end{array}$
$\begin{array}{cc} \text{I.} & \text{II.} \\ 19\cdot4 & 19\cdot6 \end{array}$	$18\cdot8$

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in der Fraction *C* entweder Eugenol oder Isoeugenol¹ enthalten ist. Die mitgetheilten Reactionen weisen auf letzteres, allein da uns kein Material mehr zur Verfügung steht, um die charakteristischen Benzoylderivate dieser Körper darzustellen, wollen wir diese Verhältnisse als noch nicht völlig geklärt hinstellen.

Die Fractionen *D* und *E* wurden einer weiteren Destillation im Vacuum unterworfen und drei Antheile isoliert, welche bei gewöhnlichem Drucke nachstehende Siedepunkte hatten (I. 270 bis 285°; II. 285 bis 310°; III. 310 bis 340°). Die beiden erstgenannten Producte sind gelbe ölige Flüssigkeiten, von ziemlich zäher Consistenz, welche sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid schön grün färben; die dritte Fraction ist dunkelgelb, wird durch Eisenchlorid nicht mehr verändert und zeigt sich gegen Luftzutritt sehr empfindlich, wobei sie sich immer dunkler färbt.

Sämmtliche Fractionen werden sehr leicht von Alkohol, Äther, Benzol gelöst; durch Kalilauge lassen sich aus der ätherischen Lösung die Phenole fast vollständig ausschütteln, wobei sich erstere tiefbraun färbt. Ammoniakalische Silberlösung wird sofort unter Spiegelbildung reducirt.

¹ Es mag vielleicht hier angezeigt sein, auf Folgendes hinzuweisen. Wenn man versucht, mit Acetylchlorid aus Pinoresinol ein Acetylderivat herzustellen, so erhält man ein Product, das sich bis jetzt nicht krystallisiert erhalten ließ, während es sehr leicht gelingt, mit Essigsäureanhydrid ein gut krystallisierendes Acetylproduct zu gewinnen. Vielleicht wirkt die im ersteren Falle frei werdende Salzsäure polymerisierend auf den Isoeugenolcomplex im Pinoresinol (Tiemann, Berliner Berichte, 24 [1891], 2873).

Die Analyse der Fraction II ergab nachstehende Werte:

- I. 0·342 g Substanz gaben 0·8255 g Kohlensäure und 0·2095 g Wasser.
- II. 0·334 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4125 g Jodsilber.
- III. 0·3170 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3905 g Jodsilber.

Die Analyse der Fraction III (310 bis 340°) lieferte folgende Zahlen:

- I. 0·5047 g Substanz gaben 1·2452 g Kohlensäure und 0·3018 g Wasser.
- II. 0·5670 g Substanz gaben nach Zeisel 0·700 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden Fraction (285 bis 310)			Gefunden, Fraction (310 bis 340)	
	I.	II.	III.	I.	II.
C.....	65·83	—	—	67·28	—
H.....	6·81	—	—	6·64	—
OCH ₃	—	16·29	16·25	—	16·29

Beide Fractionen zeigen nach diesen Zahlen untereinander eine ziemliche Übereinstimmung in ihrer Zusammensetzung; auch die Formel des Pinoresinols C₁₉H₂₀O₆ erfordert ähnliche Werte, und wir glaubten daher, in denselben polymere Modificationen des Pinoresinols zu haben, welche Annahme sich auf die Gegenwart eines Isoeugenolcomplexes im Pinoresinol stützte. Das Anethol z. B., das dem Isoeugenol analog zusammengesetzt ist, liefert mehrere polymere Substanzen, von denen das Isanethol sehr dem bei 310 bis 340° siedenden Körper ähnlich ist.

Wir beobachteten auch, dass bei der Destillation der hochsiedenden Körper manchmal eine Wasserabspaltung auftrat; es war daher auch die Möglichkeit der Anwesenheit von Eugenolanhydrid C₂₀H₂₂O₃ vorhanden.

Zur Aufhellung dieser Verhältnisse wurde versucht, das Moleculargewicht der zwei Fractionen nach der Beckmann-

schen Siedemethode zu bestimmen und hiebei nachstehende Resultate erhalten:

Moleculargewicht.

	Fraction 285 bis 310° mit Benzol als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Eisessig als Lösungsmittel	Fraction 310 bis 340° mit Benzol als Lösungsmittel
M. G. . .	187	181	214
	191	195	215

Wenn auch die genannten Bestimmungen nicht mit völlig reinen Substanzen angestellt wurden, so lassen sie doch den Schluss zu, dass diese hoch siedenden Fractionen nicht polymere Verbindungen darstellen.

Vielleicht liegen in diesen Antheilen Methyläther des Propylpyrogallols vor; es würden die früher genannten Zahlen

gut auf die Formel $C_6H_2(C_3H_7) \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ stimmen (C 65·93; H 7·6; OCH₃ 17·0; Moleculargewicht 182).

Es wurde versucht, durch Erhitzen der Fraction (285 bis 310°) mit Jodwasserstoff zu einem Propylpyrogallol zu kommen und hiebei ein Körper gewonnen, der sich leicht in Wasser löst und mit Eisenvitriol eine bläuliche Färbung gibt.

Wir wollen die Constitution dieser hoch siedenden Fractionen als noch durchaus nicht geklärt hinstellen und werden uns weiters mit dem Studium dieser Substanzen befassen, sowie wir wieder über eine beträchtliche Menge von Pinoresinol verfügen.¹

¹ Herr Dr. C. Pomeranz machte mich, nachdem bei der Destillation des Pinoresinols eugenolähnliche Substanzen entstehen, auf das Olivil aufmerksam, das nach Sobrero (Liebig's Annalen, 54 [1845], 67) ebenfalls bei der pyrogenen Spaltung genannte Körper liefert.

Das Olivil, C₁₄H₁₈O₅, wird aus einem harzartigen Saft, der dem Olivenbaume entquillt und im Handel unter dem Namen »Gummi des Olivenbaumes« vorkommt, dargestellt und zeigt in manchen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Pinoresinol.

Herr Hofrath Dr. A. Vogl hatte die große Güte, mir circa 60 g dieser seltenen Drogue zur Verfügung zu stellen, leider gelang es mir aber bis jetzt

Herrn F. Böck, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sagen wir den besten Dank.

nicht, daraus das Olivil zu gewinnen; ich erhielt wohl amorphe Producte, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wurde. Das Gummi löst sich leicht in verdünnter Kalilauge, und wird aus dieser Lösung durch festes Kalihydrat ein nicht krystallinisches Kalisalz abgeschieden, das in Alkohol sehr schwer löslich ist.

Der Methoxylgehalt OCH_3 beträgt für das Rohgummi 16·00; sobald wir im Besitze einer größeren Quantität desselben sind, werden wir diese Versuche fortsetzen.
