

# Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(IV. Abhandlung)

von

**Max Bamberger und Anton Landsiedl.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1899.)

## Das Überwallungsharz der Lärche.

Es wurde bereits von uns in einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> mitgetheilt, dass sich aus dem Überwallungsharz der Lärche durch Auflösen desselben in Alkohol und Zugabe von Ätzkali die Kaliumverbindung eines Resinols darstellen lässt, aus dessen wässriger Lösung eine Säure das freie Lariciresinol abscheidet.

Wir haben nun versucht, letzteren Körper, dessen Schmelzpunkt wir in der oben citirten Abhandlung mit 164° angaben, noch weiter zu reinigen, indem wir denselben zuerst aus absolutem Alkohol mehreremal umkrystallisirten und dann das so erhaltene, schon sehr reine Resinol in dem genannten Lösungsmittel wiederlösten und Petroleumäther bis zur Trübung zufügten. Es wurden auf diesem Wege blendend weisse Krystalle erhalten, die nach erfolgtem Absaugen und Trocknen einen constanten Schmelzpunkt von 169° zeigten.

Löst man Lariciresinol in heissem Alkohol und setzt hierauf bis zur bleibenden Trübung heisses Wasser zu, so

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.

scheidet sich dasselbe in Form von prachtvollen weissen Nadeln aus, die ebenfalls den früher genannten Schmelzpunkt von  $169^{\circ}$  C. haben.

Aus Benzol erhält man die Verbindung in Form kugeliger Aggregate und in Paraxylol löst sie sich sehr schwer auf, scheidet sich aber aus diesem Solvens in schönen Krystallen aus. Im Vacuum lässt sich das Larociresinol nicht unzersetzt destilliren.

Die zur Elementaranalyse verwendeten Producte rühren von verschiedenen Darstellungen her und gaben, bei  $110^{\circ}$  getrocknet, nachstehende Resultate:

- I. 0·2780 g Substanz gaben 0·6748 g Kohlensäure und 0·1656 g Wasser.  
 II. 0·3506 g Substanz gaben 0·8493 g Kohlensäure und 0·2057 g Wasser.  
 III. 0·3089 g Substanz gaben 0·7473 g Kohlensäure und 0·1821 g Wasser.  
 IV. 0·2204 g Substanz gaben 0·5353 g Kohlensäure und 0·1252 g Wasser.  
 V. 0·3393 g Substanz gaben 0·8196 g Kohlensäure und 0·1881 g Wssser.

In 100 Theilen:

|         | Gefunden |       |       |       |       |
|---------|----------|-------|-------|-------|-------|
|         | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C ..... | 66·20    | 66·06 | 65·98 | 66·23 | 65·88 |
| H ..... | 6·61     | 6·46  | 6·55  | 6·31  | 6·16  |

Aus dem Mittel dieser Zahlen lässt sich die Formel  $C_{19}H_{22}O_6$  berechnen.

|         | Gefunden<br>im Mittel | Berechnet für<br>$C_{19}H_{22}O_6$ |
|---------|-----------------------|------------------------------------|
| C ..... | 66·07                 | 65·90                              |
| H ..... | 6·42                  | 6·36                               |

Wir haben in der eingangs erwähnten (III.) Abhandlung eine von der eben genannten verschiedene Formel für das

Lariciresinol aufgestellt, von der wir damals wohl wussten, dass sie nicht einwurfsfrei ist, worauf bereits in der betreffenden Arbeit hingewiesen wurde,<sup>1</sup> allein wir glaubten, durch die Ergebnisse der Verbrennung und der Moleculargewichtsbestimmung (Gefrierpunktmethode) hiezu veranlasst, immerhin diesen Resultaten schon damals durch die Aufstellung einer Formel Ausdruck geben zu sollen.

Nachdem aber nunmehr durch neuerliche, nach mehreren verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen der Moleculargröße des Lariciresinols, sowie seiner beiden Acetyl-derivate, diese Größe mit Sicherheit festgestellt werden konnte, kamen wir zu dem Schlusse, dem Resinol die Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}O_6$  zu geben, eine Formel, welche sich sehr nahe an die des Pinoresinols  $C_{19}H_{20}O_6$  anschliesst.

Nimmt man absoluten Alkohol als Lösungsmittel, so fallen die Zahlen, wie wir uns zu überzeugen Gelegenheit hatten, für das Moleculargewicht zu hoch aus, was wohl mit der geringen dissociirenden Kraft dieses Solvens in Einklang zu bringen ist. Wir erhielten z. B. bei zwei verschiedenen Concentrationen einmal die Zahl 526, ein andermal 504.

Bei Anwendung von Eisessig sind die Bestimmungen bei geringer Concentration wohl zu gebrauchen, bei stärkerer jedoch tritt eine sehr rasche Steigerung der Moleculargröße ein, da der Eisessig bei längerem Kochen offenbar acetylirend auf das Resinol einwirkt.

Nur bei kurz andauernder Einwirkung desselben gelang es, die Substanz unverändert aus der Lösung zurückzugewinnen.

Um die Action des Eisessigs auf das Lariciresinol näher zu studiren, wurde letzteres einige Stunden mit demselben gekocht und ersterer unter der Luftpumpe über Kalk entfernt, wobei sich eine syropöse Masse bildete, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Verseift man dieses Product mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man Krystalle, die den Schmelzpunkt von  $97^\circ$  zeigten und identisch mit einer später zu beschreibenden Substanz sind.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.

## Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3), Siedemethode.

|   | Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnetes Moleculargewicht für $C_{19}H_{22}O_6$ |
|---|----------------------------|----------------------|---------------|----------|-----------------------------|--|
| 1 | 23·07                      | 0·0795               | 0·340         | 0·026°   | 330                         | 346  |
|   | 23·07                      | 0·1655               | 0·717         | 0·048    | 378                         |  |
|   | 23·07                      | 0·4435               | 1·922         | 0·131    | 371                         |  |
| 2 | 20·80                      | 0·7395               | 3·555         | 0·274    | 328                         |  |
|   | 20·80                      | 1·0530               | 5·062         | 0·357    | 358                         |  |
| 3 | 23·34                      | 0·3050               | 1·306         | 0·089    | 371                         |  |
| 4 | 20·98                      | 0·2595               | 1·2369        | 0·091    | 304                         |  |

Durch die vorstehenden Zahlen glauben wir die Formel  $C_{19}H_{22}O_6$  für das Lariciresinol sehr wahrscheinlich gemacht zu haben, und stützen uns noch bei Annahme dieser Zusammensetzung besonders auf die Bestimmung der Moleculargröße des Tetraacetylresinols, welche sowohl nach dem Siedepunktverfahren, als nach der von O. Bleier und L. Kohn angegebenen Methode ermittelt wurde und in beiden Fällen gut übereinstimmende Resultate ergab.

Wir versuchten auch, das Moleculargewicht nach der Gefrierpunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel zu bestimmen, allein hiebei wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Bei Annahme der Formel  $C_{19}H_{22}O_6$  gestalten sich auch die Werthe für den Gehalt an Methoxyl viel besser. Zwei Bestimmungen, welche mit sehr reinem Lariciresinol ausgeführt wurden, ergaben nachstehende Zahlen:

- I. 0·719 g Substanz gaben nach Zeisel 0·925 g Jod-silber.
- II. 0·3896 g Substanz gaben nach Zeisel 0·5060 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

|                          | I.                    | II.   |
|--------------------------|-----------------------|---|
| $\text{OCH}_3$ . . . . . | 17·00                 | 17·14   |
|                          | Gefunden<br>im Mittel | Berechnet für<br>$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2$ |
| $\text{OCH}_3$ . . . . . | 17·07                 | 17·91   |

### Acetylderivate des Lariciresinols.

Es wurde in der Eingangs erwähnten Abhandlung<sup>1</sup> erwähnt, dass wir die Verhältnisse bei den Acetylproducten als noch nicht völlig geklärt hinstellen wollten, und haben deshalb das Studium dieser Substanzen wieder aufgenommen, da zu hoffen schien, dass die Bestimmung der Moleculargewichte und besonders der Acetylgruppen nach der vortrefflichen Methode von Wenzel<sup>2</sup> uns in den Stand setzen würde, mit Sicherheit die Anzahl der Hydroxylgruppen im freien Lariciresinol angeben zu können.

#### A. Tetraacetyllariciresinol.

Wir haben bereits in einer früheren Abhandlung mitgetheilt, dass sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol sehr leicht ein Acetylderivat darstellen lässt. Die Reaction ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig und wird am Wasserbade zu Ende geführt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird das Product in sehr schönen, langen Nadeln erhalten, die völlig chlorfrei waren und den Schmelzpunkt von 160° zeigten. Die Verbindung lässt sich im Vacuum unzersetzt destilliren.

Die Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·3682 g Substanz gaben 0·8427 g Kohlensäure und 0·1933 g Wasser.  
 II. 0·2839 g Substanz gaben 0·6541 g Kohlensäure und 0·1488 g Wasser.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 481.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

- III. 0·2278 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 22·9  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.
- IV. 0·273 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 24·4  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·0047 zur Neutralisation brauchte.
- V. 0·2747 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 28·6  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.
- VI. 0·2105 g Substanz gaben nach Zeisel 0·1815 g Jod-silber.

In 100 Theilen:

|                                       | Gefunden |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                       | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.   |
| C .....                               | 63·10    | 62·83 | —     | —     | —     | —     |
| H .....                               | 5·89     | 5·82  | —     | —     | —     | —     |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O ..... | —        | —     | 33·43 | 32·25 | 34·62 | —     |
| OCH <sub>3</sub> .....                | —        | —     | —     | —     | —     | 11·36 |

|                                      | Gefunden  | Berechnet für   |
|--------------------------------------|-----------|---|
|                                      | im Mittel | C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> CO) <sub>4</sub> |
| C .....                              | 62·96     | 63·03   |
| H .....                              | 5·85      | 5·83  |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O .... | 33·43     | 33·46   |
| OCH <sub>3</sub> ....                | 11·36     | 12·06   |

Zur weiteren Controle für die Zusammensetzung des letztgenannten Körpers wurde noch das Moleculargewicht nach der Siedepunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel bestimmt, wobei zu bemerken kommt, dass die Zahlen, welche bei geringer Concentration gefunden wurden, gut einem Tetraacetyl-derivat entsprechen; bei grösserer Concentration ist aber eine bedeutende Abnahme des Moleculargewichtes zu constatiren.

Die Substanz liess sich aus dem Eisessig unverändert zurückgewinnen, es konnte also nicht an eine Verseifung durch das Lösungsmittel gedacht werden.

## Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Constante = 25·3), Siedemethode.

|   | Gewicht des Lösungsmittels | Gewicht der Substanz | Concentration | Erhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnetes Moleculargewicht für $C_{27}H_{30}O_{10}$ |
|---|----------------------------|----------------------|---------------|----------|-----------------------------|---|
| 1 | 21·64                      | 0·1030               | 0·476         | 0·024°   | 502                         | 514   |
|   | 21·64                      | 0·3112               | 1·438         | 0·069    | 527                         |   |
|   | 21·64                      | 0·4500               | 2·079         | 0·108    | 487                         |   |
| 2 | 22·59                      | 0·1892               | 0·837         | 0·041    | 516                         |   |
| 3 | 21·54                      | 0·558                | 2·590         | 0·120    | 546                         |   |
|   | 21·54                      | 1·418                | 6·583         | 0·313    | 532                         |   |

Herr Assistent Dr. L. Kohn hatte die Güte, die Moleculargewichtsbestimmung des Tetraacetylliciresinols nach einer neuen, erst kürzlich der kaiserl. Akademie der Wissenschaften mitgetheilten Methode von O. Bleier und L. Kohn auszuführen, und theilt darüber nachfolgendes mit:

- I. 0·0373 g Substanz gaben 8·6 mm Erhöhung (Constante = 120).  
 II. 0·011 g Substanz gaben 25 mm Erhöhung (Constante = 1300).<sup>1</sup>

| Gefundenes Moleculargewicht |     | Berechnet für $C_{27}H_{30}O_{10}$ |
|-----------------------------|-----|------------------------------------|
| I.                          | II. |                                    |
| 520                         | 570 | 514                                |

Es sei uns bereits an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. L. Kohn den besten Dank für seine freundlichen Beiträge auszusprechen.

<sup>1</sup> Die zweite Bestimmung, bei der eine geringe Zersetzung der Substanz beobachtet wurde, ist nach einer von obigen Autoren neu ausgearbeiteten Modification ihrer Methode ausgeführt und betrug das Vacuum 5mm.

Zur Verdampfung der Substanz wurde in beiden Fällen siedendes Diphenylamin verwendet.

Nachdem, wie wir demnächst in einer weiteren Abhandlung mittheilen werden, bei der trockenen Destillation von Pinoresinol Guajacol und Isoeugenol entsteht, und dieselben Producte auch, wie ein Vorversuch ergab, durch die gleiche Operation beim Lariciresinol erhalten werden, lag der Gedanke nahe, dass die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lariciresinol frei werdende Salzsäure condensirend auf letzteres wirkt, und zwar in der Weise, dass ein Acetylderivat eines doppelt so grossen Moleküls entstünde, wie dies von Tiemann<sup>1</sup> beim Isoeugenol nachgewiesen wurde.

Die Zahlen, die wir für das Moleculargewicht des Acetylproductes erhielten, sprechen aber für ein monomoleculares Derivat.

Um die etwaige Wirkung der Salzsäure zu paralysiren, wurde nach der Methode von Einhorn und Hollandt<sup>2</sup> acetylirt und zu diesem Zwecke das Lariciresinol in Pyridin gelöst und dann zur gut gekühlten Lösung das Säurechlorid hinzugefügt und nach einigem Stehen die Masse in verdünnte Säure hältiges Wasser gegossen. Es wurde nach diesem Verfahren aber dasselbe bei 160° schmelzende Acetylproduct erhalten, so dass also die Salzsäure keine condensirende Wirkung geäussert haben konnte.

Es dürfte nun nach den mitgetheilten Analysenresultaten keinem Zweifel mehr unterliegen, dass bei der Acetylierung des Lariciresinols mit Acetylchlorid ein Tetraacetylderivat entsteht, und dass also im erstgenannten Körper vier freie Hydroxylgruppen anzunehmen sind.

Das Acetylproduct ist vollständig unlöslich in verdünnter wässriger Kalilauge, lässt sich aber sehr leicht durch alkoholische Lauge verseifen. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Eingiessen der kalischen Lösung in mit Salzsäure versetztes Wasser schied sich ein Product ab, das sich zu Fäden ausziehen liess und das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Aus der Lösung erhielt man sehr schöne, plattenförmige Krystalle, die bei circa 97° schmolzen.

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. XXIV, 2870.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 301, 95.



Die Verbrennung der bei 90° getrockneten Substanz ergab nachstehende Resultate:

0·2134 g Substanz gaben 0·5154 g Kohlensäure und 0·1216 g Wasser.

In 100 Theilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{19}H_{22}O_6$ |
|---------|----------|------------------------------------|
| C ..... | 65·61    | 65·90                              |
| H ..... | 6·33     | 6·57                               |

Es wurde also bei der Verseifung des Tetraacetylliciresinols nicht der Ausgangskörper regenerirt, sondern ein Isomeres derselben, auf das wir in einer demnächst erscheinenden Arbeit noch eingehend zurückkommen werden.

### B. Triacetylliciresinol.

Dieses Derivat, das den Schmelzpunkt von 92° zeigt, bildet sich, wie bereits mitgetheilt wurde, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Liciresinolkalium. Die Substanz, die nochmals ganz rein hergestellt wurde, lässt sich sehr gut aus absolutem Alkohol oder auch aus verdünntem Eisessig umkrystallisiren und bildet dann schöne weisse Nadeln, die sich nicht im Vacuum unzersetzt destilliren lassen.

Die Analyse der zuerst im Vacuum und dann bei 60° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0·3899 g Substanz gaben 0·9110 g Kohlensäure und 0·2110 g Wasser.
- II. 0·3621 g Substanz gaben 0·8424 g Kohlensäure und 0·1941 g Wasser.
- III. 0·2792 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 23·5  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·0043311 zur Neutralisation brauchte.
- IV. 0·2973 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 25  $cm^3$  Kalilauge vom Titer 0·004331 zur Neutralisation brauchte.
- V. 0·378 g Substanz gaben nach Zeisel 0·356 g Jodsilber.

|   | Gefunden |       |       |       |       |
|---|----------|-------|-------|-------|-------|
|   | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C .....   | 63·72    | 63·43 | —     | —     | —     |
| H .....   | 6·01     | 5·95  | —     | —     | —     |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O .....   | —        | —     | 28·02 | 28·02 | —     |
| OCH <sub>3</sub> .....  | —        | —     | —     | —     | 12·42 |
| Berechnet für   |          |       |       |       |       |
| <u>C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>CO)<sub>3</sub>OH</u> |          |       |       |       |       |
| C .....   | 63·55    |       |       |       |       |
| H .....   | 5·93     |       |       |       |       |
| C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O .....   | 27·33    |       |       |       |       |
| OCH <sub>3</sub> .....  | 12·97    |       |       |       |       |

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig (Con-  
stante = 25·3), Siedemethode.

|   | Gewicht<br>des<br>Lösungs-<br>mittels | Gewicht<br>der<br>Substanz | Concen-<br>tration | Erhöhung | Gefundenes<br>Molecular-<br>gewicht | Berechnetes<br>Molecular-<br>gewicht für<br>C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub> |
|---|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|----------|-------------------------------------|--|
| 1 | 22·63                                 | 0·425                      | 1·878              | 0·100°   | 475                                 | 472  |
| 2 | 23·06                                 | 0·500                      | 2·168              | 0·117    | 469                                 |  |
| 3 | 21·14                                 | 0·659                      | 3·119              | 0·165    | 478                                 |  |

Es liegt also nach den mitgetheilten Analysen ein Triacetylliciresinol vor. Dasselbe löst sich, obwohl es noch eine freie Hydroxylgruppe enthält, nicht in verdünnter Kalilauge. Die Versuche, den Wasserstoff des Hydroxyls durch die Methyl- oder Äthylgruppe zu ersetzen, ergaben bis jetzt ein negatives Resultat.

Bei der Verseifung des Acetylproductes mit alkoholischer Kalilauge erhält man eine bei 95—97° schmelzende Substanz, die identisch ist mit der bei der Verseifung des Tetraacetylliciresinols erhaltenen.

### Dimethylliciresinol.

Die Darstellung des genannten Methyläthers, die beim Pinoresinol sehr leicht gelingt, begegnet beim Resinol aus der

Lärche einigen Schwierigkeiten. Das Lariciresinol wurde in Methylalkohol gelöst und die berechnete Menge von Kalihydrat und Jodmethyl zugefügt und längere Zeit am Wasserbade erwärmt.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Methylalkohol nicht abzudestilliren, sondern das Reactionsproduct direct in Wasser zu giessen, worauf sich nach einigen Tagen sehr schöne weisse Nadeln ausschieden, die zur Reinigung abfiltrirt, in Alkohol gelöst und dieser mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wurde.

Die genannte Operation wurde mehrmals wiederholt und so der Dimethyläther in Nadeln erhalten, die schon nach ganz kurzer Zeit zusammenpackten, so dass der Schmelzpunkt dieses Körpers nicht angegeben werden kann.

In Kalilauge ist die Substanz unlöslich.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Äthers ergab folgende Resultate:

- I. 0·2556 g Substanz gaben 0·6258 g Kohlensäure und 0·1504 g Wasser.  
 II. 0·2413 g Substanz gaben 0·5897 g Kohlensäure und 0·1466 g Wasser.  
 III. 0·4035 g Substanz gaben nach Zeisel 0·9240 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

|                          | Gefunden |       |       | Berechnet für                          |
|--------------------------|----------|-------|-------|--|
|                          | I.       | II.   | III.  | $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_2)_2(OH)_2$ |
| C . . . . .              | 66·80    | 66·65 | —     | 67·37                                  |
| H . . . . .              | 6·54     | 6·75  | —     | 6·95                                   |
| OCH <sub>3</sub> . . . . | —        | —     | 30·17 | 33·15                                  |

### Diäthyllariciresinol.

Dieses Derivat wurde durch Kochen einer Lösung von Lariciresinol in Alkohol unter Zugabe von Kalihydrat und Äthyljodid gewonnen.

Die Aufarbeitung des Reactionsproductes erfolgte in derselben Weise wie beim Dimethyläther, und krystallisirt die Substanz aus absolutem Alkohol in schönen weissen Nadeln,

die bei 169° schmelzen. Das Diäthyllariciresinol ist ebenfalls in verdünnter Kalilauge unlöslich.

Die Analysenresultate der bei 100° getrockneten Substanz sind durch folgende Zahlen gegeben:

- I. 0·3522 g Substanz gaben 0·890 g Kohlensäure und 0·2404 g Wasser.  
 II. 0·3799 g Substanz gaben nach Zeisel 0·8615 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

|                       | Gefunden |       | Berechnet für                           |
|-----------------------|----------|-------|---|
|                       | I.       | II.   | $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(O_2H_5)_2(OH)_2$ |
| C . . . . .           | 68·61    | —     | 68·65                                   |
| H . . . . .           | 7·55     | —     | 7·46                                    |
| $OC_2H_5^1$ . . . . . | —        | 21·39 | 22·38                                   |

### Benzoyllariciresinol.

Die Darstellung eines Benzoylproductes wurde sowohl nach der Schotten-Baumann'schen Methode, als nach der von Einhorn und Hollandt<sup>2</sup> versucht und wohl in beiden Fällen Benzoylderivate gewonnen, die aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Über die Oxydation des Lariciresinols, sowie über die Einwirkung von Brom, Jodwasserstoffsäure und Salpetersäure auf dasselbe werden wir uns erlauben später zu berichten.

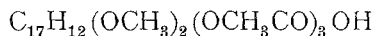
Diese Arbeit hat, kurz zusammengefasst, nachfolgende Resultate ergeben:

1. Das aus dem Überwallungsharze der Lärche isolirte Resinol hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ . Von den vier Hydroxylgruppen dürften zwei phenolischen und zwei alkoholischen Charakter haben.

<sup>1</sup> Diese Zahl gilt nach Subtraction der für die Methoxygruppen erforderlichen Menge von Jodsilber.

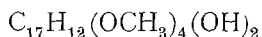
<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 301, 95.

2. Beim Kochen von Lariciresinol mit Acetylchlorid erhält man ein Tetraacetylderivat  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ , das bei  $160^\circ$ , und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lariciresinolkalium lässt sich ein Triacetylproduct



gewinnen, das bei  $92^\circ$  schmilzt.

3. Ausserdem wurde noch der Dimethyläther



und der Diäthyläther  $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$  hergestellt.

---

Zum Schlusse sei es uns noch gestattet, dem Herrn Oberforstrath A. Rossipal im k. k. Ackerbauministerium, sowie dem Herrn k. k. Forstassistenten G. Mutschlechner in Wildalpe den wärmsten Dank für die Beschaffung des Überwallungsharzes der Lärche auszusprechen.

---