

Zur Kenntniss der Überwallungsharze

(V. 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 13. Juli 1899.)

Isomerisation der Lariciresinols.

Es fiel bereits bei der Darstellung des Lariciresinols auf, dass beim öfteren Umkrystallisiren seiner Kaliumverbindung aus alkoholischer Kalilauge und nachheriger Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure Fractionen erhalten werden, die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt haben als das Lariciresinol.

Beim Zerlegen des Lariciresinolkaliums in wässriger Lösung mit einer Säure scheidet sich die grösste Menge des Resinols zunächst in massigen Klumpen aus, welche abfiltrirt wurden. Aus dem Filtrate liessen sich nach längerem Stehen sehr schöne Krystalle gewinnen, die nicht den Schmelzpunkt des ursprünglichen Resinols zeigten.

Nachdem sich bei der trockenen Destillation des Lariciresinols eugenolähnliche Substanzen bilden und Eugenol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Isoeugenol übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass eine ähnliche Isomerisation auch beim Lariciresinol stattfindet.

Die Eingangs erwähnten Fractionen hatten einen Schmelzpunkt von circa 130—140° und wurden behufs Gewinnung einer einheitlichen Substanz längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann der Weingeist abdestillirt und die wässrige Lösung mit Salzsäure zersetzt, durch welche Opera-

tion sich ein Product gewinnen liess, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde und sich aus diesem Lösungsmittel in sehr schönen Blättchen ausschied, die den Schmelzpunkt von 95—97° zeigten.

Nachdem nun Tiemann¹ angibt, dass bei der Isomerisation des Eugenols mit Kalilauge hauptsächlich die hohe Temperatur eine Rolle spielt, glaubten wir die Versuche des genannten Forschers in dieser Richtung auf das Lariciresinol übertragen zu dürfen.

Um nun die Umwandlung² in das isomere Product zu beschleunigen, wurde das Resinol in Amylalkohol gelöst und in die kochende Solution Natrium eingetragen, worauf nach achtstündigem Kochen schon ziemlich viel von der niedriger schmelzenden Substanz gebildet war. Bei zu langem Kochen verharzt jedoch das Resinol.

Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in der Weise, dass der Amylalkohol mit Wasser geschüttelt wurde, wodurch das sehr leicht lösliche Natriumsalz des isomeren Productes in Lösung ging. Letztere, mit Salzsäure versetzt, ergab den freien Körper, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt von 95—97° zeigte.

Besonders rasch erfolgte die Isomerisation beim Kochen der alkoholischen Lösung des Lariciresinols mit Natriumalkoholat; die Umwandlung war in einigen Stunden vollzogen.

Einhorn und Frey³ haben das Isoeugenol aus dem Eugenol durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat hergestellt und dadurch die Zeitdauer der Umwandlung auf wenige Minuten eingeschränkt. Wir versuchten, diese Methode auf das Lariciresinol anzuwenden, allein mit negativem Erfolg.

Wir haben bereits in der IV. Abhandlung⁴ über diesen Gegenstand mitgetheilt, dass sich beim Verseifen der Acetyl-derivate des Lariciresinols mit alkoholischer Kalilauge nicht das ursprüngliche Ausgangsmaterial, sondern ein bei 95—97° schmelzendes Product bildet. Letztgenannte Substanz ist iden-

¹ Berl. Ber., 24, 2871.

² Chemisches Centralblatt, 1897, I, 384.

³ Berl. Ber., 27, 2455.

⁴ Monatshefte für Chemie, 1899

tisch mit dem direct aus Lariciresinol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Körper.

Das isomerisirte Resinol löst sich sehr leicht in Alkohol und kann daraus durch Petroleumäther gefällt werden; auch aus verdünntem Alkohol erhält man es in sehr gut ausgebildeten, plattenförmigen Krystallen.

Erwähnenswerth ist, dass aus der verdünnten kalischen Lösung des isomerisirten Lariciresinols bei weiterer Zugabe von festem Kalihydrat die Ausscheidung seiner Kaliumverbindung viel schwerer vor sich geht, während dies beim Lariciresinol in kürzester Zeit geschieht.

Es scheint also das Phenolsalz der isomerisirten Substanz viel leichter in Wasser löslich zu sein als das des Lariciresinols, welche Beobachtung auch von Tiemann¹ bei den entsprechenden Verbindungen des Eugenols und Isoeugenols gemacht wurde.

Behufs Ausführung der Elementaranalyse wurde das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product bei circa 85—90° getrocknet, und es darf diese Operation nicht zu lange ausgedehnt werden, da sonst leicht eine Zersetzung der Substanz stattfindet.

Die Verbrennung ergab folgende Resultate:

- I. 0·3598 g Substanz gaben 0·8732 g Kohlensäure und 0·2199 g Wasser.
 II. 0·4410 g Substanz gaben 1·0105 g Kohlensäure und 0·2394 g Wasser.
 III. 0·3754 g Substanz gaben 0·9053 g Kohlensäure und 0·2134 g Wasser.
 IV. 0·540 g Substanz gaben nach Zeisel 0·763 g Jodsilber.
 V. 0·2828 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3608 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	66·19	65·72	65·77	—	—
H	6·79	6·34	6·31	—	—
OCH ₃	—	—	—	18·63	16·81

¹ Berl. Ber., 24, 2872.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$
C.....	65·89	65·90
H.....	6·48	6·36
OCH_3	17·72	17·91

Das isomerisirte Lariciresinol zersetzt sich bei circa 115 bis 120° unter ziemlich lebhafter Gasentwicklung, und die Untersuchung des Gases ergab, dass selbes brennbar, aber weder Wasserstoff, noch Kohlenoxyd oder Methan ist. Um nun die Natur des entweichenden Körpers festzustellen, wurden circa 5 g der isomeren Substanz in einer weiten Glasröhre erhitzt und die übergelassenen Gase in eine Vorlage geleitet, die durch eine Kältemischung auf -20° abgekühlt wurde. An diese schloss sich ein mit Kalilauge gefülltes Endiometerrohr, um etwa vorhandene nicht condensirte Gase aufzufangen. Durch den ganzen Apparat ging ein langsamer Strom von Kohlensäure.

In der Vorlage hatte sich etwa 1 cm^3 einer farblosen Flüssigkeit angesammelt, deren Zusammensetzung wir jedoch noch nicht mit Sicherheit ermitteln konnten.

Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte isomere Product löst sich nicht unschwer in siedendem Benzol, scheidet sich aber während des Kochens plötzlich in sehr feinen Nadeln ab, die dann den Schmelzpunkt von $152-155^\circ$ zeigten.

Die bei 110° getrocknete Substanz liefert bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0·3201 g Substanz gaben 0·7768 g Kohlensäure und 0·1837 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_6$
C.....	66·18	65·90
H	6·38	6·35

Es ist nicht einmal nöthig, dass sich die ganze Menge der isomeren Substanz in Benzol löst, auch das darin suspendirte wird durch das Kochen in die höher schmelzende Modification umgewandelt.

Wird letztere aus absolutem Alkohol oder einem Gemische von Alkohol und Petroleumäther umkrystallisirt, so erhält man wieder die Substanz vom Schmelzpunkt 95° .

Vermengt man das isomerisirte Lariciresinol mit Spuren der bei 152° schmelzenden Substanz, so wird ersteres in das höher schmelzende Product umgewandelt.

Es liegt vorläufig kein Grund vor, die bei 95 und 152° schmelzenden Substanzen für structurisomer zu halten, vielmehr steht ihr ganzes Verhalten mit der Annahme einer physikalischen Isomerie in Einklang.

Acetylderivate des isomerisirten Lariciresinols.

Wir haben in der letzten Abhandlung¹ mitgetheilt, dass das Lariciresinol zwei verschiedene Acetylproducte liefert, je nachdem man dasselbe mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid kocht.

Beim isomerisirten Resinol ist es gleichgiltig, mit welchem Reagens man acetylirt; in beiden Fällen entsteht das bei 160° schmelzende Tetraacetyl-lariciresinol. Die Darstellung des genannten Körpers erfolgt in derselben Weise wie dies bereits mitgetheilt wurde.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab nachfolgende Resultate:

- I. 0.3076 g Substanz gaben 0.7115 g Kohlensäure und 0.1668 g Wasser.
 II. 0.515 g Substanz gaben nach Zeisel 0.433 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{19}(OCH_3)_2(OCH_2CO)_4$
C	63.09	—	63.06
H	6.02	—	5.83
OCH_3	—	11.07	12.03

Die Moleculargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode ausgeführt wurde, ergab die Zahl 543.

¹ Monatshefte für Chemie 1899.

Methyläther der isomeren Substanz.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt durch Lösen der Substanz in Methylalkohol und Zugabe der berechneten Menge von Ätzkali und Jodmethyl. Es wurde einige Zeit gekocht und hierauf das Reactionsproduct in Wasser gegossen, worauf sich der Methyläther sehr bald flockig abschied. Die Reinigung desselben war bedeutend einfacher als bei der betreffenden Verbindung des Lariciresinols und geschah durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, durch welche Operation schöne Nadeln erhalten wurden, die bei 165° schmolzen. Der Dimethyläther der isomerisirten Substanz unterscheidet sich auch dem äusseren Aussehen nach wesentlich von der entsprechenden Verbindung des Lariciresinols, die wir in der IV. Abhandlung¹ beschrieben haben.

Die Analysenresultate sind folgende:

- I. 0·2810 g Substanz gaben 0·691 g Kohlensäure und 0·1718 g Wasser.
 II. 0·3964 g Substanz gaben nach Zeisel 0·9055 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3)_2(OH)_2$
C	67·06	—	67·37
H	6·80	—	6·95
OCH ₃	—	30·16	33·15

Diäthyläther der isomeren Substanz.

Dieser Äther wurde genau so wie das Diäthyllariciresinol bereitet, bildet schöne Nadeln, die den Schmelzpunkt von 169° zeigen, scheint also mit genanntem Diäthyllariciresinol identisch zu sein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte nachstehende Resultate.

¹ Monatshefte für Chemie, 1899.

I. 0·314 g Substanz gaben 0·7920 g Kohlensäure und 0·2143 g Wasser.

II. 0·3400 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7445 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$
C	68·79	—	68·65
H	7·59	—	7·46
OC_2H_5	—	19·54	22·38

Über die Producte der trockenen Destillation von Pino- und Lariciresinol, sowie über eine auf diesen Studien fussende Stucturformel der genannten Resinole werden wir uns erlauben, demnächst zu berichten.

Kurz zusammengefasst, hat diese Arbeit nachstehende Resultate ergeben:

1. Das Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6$ vom Schmelzpunkte 169° geht bei anhaltendem Kochen mit alkoholischer Kalilauge in eine isomere, bei 95° schmelzende Substanz über.

2. Beim Erhitzen der letzteren mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird in beiden Fällen dasselbe bei 169° schmelzende Tetraacetylproduct $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ gewonnen.

3. Der Dimethyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_4(OH)_2$ des isomeren Productes ist verschieden von der entsprechenden Verbindung des Lariciresinols; der Diäthyläther $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OH)_2$ scheint identisch mit dem Diäthyllariciresinol zu sein.

4. Beim Kochen der isomerisirten Substanz mit Benzol erhält man ein bei 152° schmelzendes Product, das in das niedriger schmelzende zurückverwandelt werden kann.