

Zur Kenntnis des Lariciresinols

von

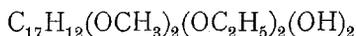
Hugo Hermann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Es wurde bereits in einer früheren Abhandlung¹ mitgeteilt, dass das aus dem Überwallungsharz der Lärche dargestellte Lariciresinol $C_{17}H_{16}O_4(OCH_3)_2$ vier freie Hydroxylgruppen enthält, von denen zwei phenolischen, zwei alkoholischen Charakter besitzen. So lässt sich aus genannter Substanz ein Tetraacetyl Lariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ gewinnen.

Um einen weiteren Beweis für diese Thatsache zu erbringen, wurde versucht, die im Diäthyllariciresinol



vorhandenen zwei freien Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu ersetzen, wobei zu bemerken kommt, dass genannter Äther in Alkali vollständig unlöslich ist.

Zur Aufhellung der Constitution des Lariciresinols, das in zwei isomeren Modificationen existiert,² war es weiter von Interesse, die Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf diesen Körper zu studieren, und habe ich entsprechend dem E. Fischer'schen Esterificierungsverfahren³ zunächst mit 3⁰/₀ methyl- und äthylalkoholischer Salzsäure gearbeitet.

¹ Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 658.

² Bamberger und Landsiedl, ebenda, XX (1899), 755.

³ E. Fischer, Ber., XXVIII (1895), 3252.

Bei sechsständiger Einwirkung erhielt ich aus dem niedrig schmelzenden Lariciresinol in beiden Fällen, aus dem höher schmelzenden Isomeren jedoch nur mit äthylalkoholischer Salzsäure einen inneren Äther des Resinols, das Anhydrolariciresinol. Außer diesem Körper enthielt das Reactionsproduct nur das niedrig schmelzende Isomere, gleichgiltig, von welchem ausgegangen worden war. Auch bei jenem Versuch, welcher keine isolierbaren Mengen des Anhydroproductes lieferte, war nur Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104° nachzuweisen.

Es scheint also, dass der Bildung des Anhydroproductes aus dem höher schmelzenden Isomeren die Umwandlung in das niedrig schmelzende vorangeht.

Das Anhydroproduct wurde methyliert und acetyliert. Es entstanden so ein Dimethyläther und ein Diacetylproduct. Der erstere war nicht acetylierbar, woraus folgt, dass von den ursprünglich vorhandenen vier freien Hydroxylgruppen des Lariciresinols nur zwei übrig geblieben waren, dass also hauptsächlich ein innerer Äther vorlag.

Nachdem das Anhydroproduct in Kalilauge löslich ist, war von vorneherein auf den Wasseraustritt aus den alkoholischen Hydroxylgruppen zu schließen. Diese Folgerung wurde bestätigt durch Überführung des in Kalilauge unlöslichen Lariciresinoldimethyläthers¹ in Anhydrolariciresinoldimethyläther mittels alkoholischer Salzsäure.

Einer früheren Beobachtung Bamberger's folgend, nach welcher sich das Lariciresinol in rauchender Jodwasserstoffsäure löst, habe ich hierauf die Einwirkung concentrirter wässriger Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf genannten Körper studiert.

Es ergab sich hiebei, dass das höher schmelzende Isomere sich bei weitem leichter löst als das niedrig schmelzende. Aus der Solution erhält man jedoch als einziges Reactionsproduct stets Lariciresinol, Schmelzpunkt 104 bis 108° .

¹ Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 760.

Die Erscheinungen bei der Lösung machen es wahrscheinlich, dass sich zunächst ein Halogenwasserstoffadditionsproduct bildet, das jedoch beim Versuch, es zu isolieren, sofort in das niedrig schmelzende Isomere übergeht.

Nachdem durch Halogenwasserstoffsäuren der Übergang des einen Isomeren in das andere so leicht bewirkt wird, halte ich für wahrscheinlich, dass das aus beiden, durch Acetylchlorid entstehende Tetraacetylproduct dem niedrig schmelzenden zugehört, da anzunehmen ist, dass der auftretende Chlorwasserstoff das Lariciresinol umlagert.

Anschließend an diese Versuche habe ich die Nitrierung des Lariciresinols studiert und hiebei das bereits bekannte Dinitroguajacol erhalten¹ und es erscheint somit im Lariciresinol ebenso wie im Pinoresinol der Guajacolkern nachgewiesen.

Diacetyldiäthylariciresinol.

Zur Gewinnung dieses Derivates wurde der Lariciresinoldiäthyläther mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, das Reactionsproduct in Wasser gegossen und der ausgeschiedene feste Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet weiße Nadeln, die bei 113° schmelzen und in Kalilauge vollständig unlöslich sind. Bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge wurde der Alkyläther vom Schmelzpunkt 169° zurückgewonnen.

Die Analyse des bei 90° getrockneten Acetylproductes ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·3450 g Substanz gaben 0·8319 g Kohlensäure und 0·2179 g Wasser.
- II. 0·2560 g Substanz gaben 0·6350 g Kohlensäure und 0·1535 g Wasser.

¹ Herzig, Monatshefte für Chemie, III (1882), 822 und 825. Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 488.

- III. 0·4130 g Substanz gaben nach Zeisel 0·7685 g Jodsilber.
 IV. 0·2955 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure,
 welche 8·5 cm^3 Natronlauge vom Titer 0·047520 zur
 Neutralisation brauchte.¹

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OCH_2CO)_2$
C	65·80	66·74	—	—	66·66
H	7·01	7·35	—	—	7·00
$CH_3 + C_2H_5$..	—	—	17·42	—	18·10
C_2H_5O	—	—	—	17·3	17·69

Methylierung des Lariciresinols mit Dimethylsulfat.

Lariciresinol wurde in Kalilauge gelöst, mit Dimethylsulfat geschüttelt, und wurden auf diese Weise aus den beiden Isomeren die bereits bekannten Lariciresinoldimethyläther erhalten.²

Zu erwähnen wäre, dass die hiebei aus Lariciresinol, Schmelzpunkt 169°, entstehende butterartige Masse nach monatelangem Stehen erstarrt und dann nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 167° zeigt. Es geht also der Dimethyläther des höher schmelzenden in den des niedriger schmelzenden Isomeren über.

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf das Lariciresinol.

Die Vorversuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, so dass sie unter einem besprochen werden mögen.

3 g Lariciresinol wurden mit 24 cm^3 3% methyl-, beziehungsweise äthyalkoholischer Salzsäure durch 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

¹ Die Acetylgruppenbestimmung wurde nach der Methode von Wenzel vorgenommen.

² Bamberger und Landsiedl, Monatshefte für Chemie, XX (1899), 656 und 760.

Nach 1 bis 2 Tagen hatte sich eine krystallinische Abscheidung gebildet, die abgesaugt, mit wenig warmen Alkohol ausgelaugt und endlich aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert wurde.

Der so gewonnene Körper schmilzt bei 207° . Er ist in heißem Alkohol ziemlich, in kaltem nur schwer löslich und scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung hauptsächlich am Boden in Form körnig krystallinischer Krusten ab.

Die Analyse der Substanz ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·1874 g Substanz gaben 0·4798 g Kohlensäure und 0·1064 g Wasser.
- II. 0·2023 g Substanz gaben 0·5156 g Kohlensäure und 0·1122 g Wasser.
- III. 0·2547 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3342 g Jod-silber.
- IV. 0·2616 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3471 g Jod-silber.

In 100 Theilen.

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3(OCH_3)_2$
	I	II	III	IV	
C.....	69·79	69·51	—	—	69·51
H.....	6·30	6·16	—	—	6·09
CH ₃	—	—	8·38	8·48	9·15

Diese Analysenresultate berechtigen, für das in Frage stehende Product die Formel $C_{17}H_{14}O_3(OCH_3)_2$ anzunehmen, und stellt dasselbe somit ein Anhydrolariciresinol dar.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten so, dass man Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104° mit der sechs- bis siebenfachen Menge circa 20% äthylalkoholischer Salzsäure durch vier Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Anhydrolariciresinol abfiltriert.

Nachdem das so erhaltene Product häufig Spuren einer in Kalilauge unlöslichen Verunreinigung enthält, löst man es

vorteilhaft in diesem Solvens unter Erwärmen auf, filtriert, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt 78% vom Gewicht des angewandten Resinols.

Zur Ermittlung der Zahl der freien Hydroxylgruppen, wurde versucht, ein Acetylproduct und einen Methyläther des Anhydrolariciresinols zu gewinnen.

Diacetylanhydrolariciresinol.

2 g Anhydrolariciresinol wurden durch 15 Minuten mit 15 g Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwas Natriumacetat gekocht und hierauf die Reaktionsmasse in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Diacetylanhydrolariciresinol bildet seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 140° und ist in Kalilauge unlöslich.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0·2677 g Substanz gaben 0·6565 g Kohlensäure und 0·1399 g Wasser.
- II. 0·2516 g Substanz gaben 0·6155 g Kohlensäure und 0·1354 g Wasser.
- III. 0·2722 g Substanz gaben 0·6693 g Kohlensäure und 0·1458 g Wasser.
- IV. 0·2784 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3020 g Jodsilber.
- V. 0·2648 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2876 g Jodsilber.
- VI. 0·2270 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 10·6 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 g Acetyl zur Neutralisation brauchte.
- VII. 0·3872 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 17·68 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 g Acetyl zur Neutralisation verbrauchte.
- VIII. 0·5472 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 25·88 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·004157 g Acetyl zur Neutralisation brauchte.

In 100 Theilen:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	66·98	66·79	67·04	—	—	—	—	—
H	5·81	5·98	5·95	—	—	—	—	—
CH ₃	—	—	—	6·93	6·93	—	—	—
C ₂ H ₅ O	—	—	—	—	—	19·42	19·00	19·67

	Gefunden	Berechnet für
	im Mittel	C ₁₇ H ₁₂ O(OCH ₃) ₂ (OC ₂ H ₅ O) ₂
C	66·93	66·99
H	5·91	5·83
CH ₃	6·93	7·28
C ₂ H ₅ O	19·36	20·87

Dimethylanhydrolariciresinol.

Anhydrolariciresinol wurde in Kalilauge gelöst und mit Dimethylsulfat geschüttelt. Der ausgeschiedene Äther wurde abgesaugt und mehrmals aus Weingeist und hierauf aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Er bildet spießige Krystalle vom Schmelzpunkt 148·5°.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

- I. 0·2360 g Substanz gaben 0·6045 g Kohlensäure und 0·1465 g Wasser.
- II. 0·2205 g Substanz gaben 0·5672 g Kohlensäure und 0·1367 g Wasser.
- III. 0·2094 g Substanz gaben 0·5376 g Kohlensäure und 0·1298 g Wasser.
- IV. 0·3320 g Substanz gaben nach Zeisel 0·8145 g Jodsilber.
- V. 0·2406 g Substanz gaben nach Zeisel 0·6002 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	C ₁₇ H ₁₂ O(OCH ₃) ₄
C	69·86	70·15	70·02	—	—	70·79
H	6·90	6·89	6·89	—	—	6·74
CH ₃	—	—	—	15·66	15·92	16·85

Denselben Körper erhält man aus Lariciresinoldimethyläther, Schmelzpunkt 167°, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure.

Einwirkung concentrirter wässriger Halogenwasserstoffsäuren auf Lariciresinol.

Lariciresinol vom Schmelzpunkt 169° wurde in kalte rauchende Jodwasserstoffsäure portionenweise eingetragen. Die ersten Partien zerfließen förmlich in der Säure, die späteren lösen sich langsamer auf. Dabei wird die Flüssigkeit dickflüssig und gelatinös. Fährt man mit dem Eintragen fort, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt endlich vollkommen. Der entstandene Körper ist Lariciresinol vom Schmelzpunkt 104 bis 106° .

Auch das niedrig schmelzende Isomere löst sich in rauchender Jodwasserstoffsäure, obgleich schwieriger und in geringerer Menge.

Beim Eintragen des Resinols in kalte rauchende Salzsäure treten dieselben Erscheinungen zutage.

Ich habe mich vergeblich bemüht, ein etwa intermediär auftretendes Halogenwasserstoffadditionsproduct zu isolieren.

Bei den oben angeführten Versuchen war ein kreosotartiger Geruch zu beobachten.

Ich habe deshalb versucht, durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure in der Wärme eine Spaltung des Lariciresinols zu erzielen, und habe dasselbe (Isomeres, Schmelzpunkt 104°) mit concentrirter Salzsäure durch 2, bei anderen Versuchen durch $\frac{1}{2}$, beziehungsweise 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht und hierauf im Dampfstrom destillirt. Aus dem Destillat konnte durch Extraction mit Äther eine kleine Menge einer intensiv nach Guajacol riechenden Flüssigkeit erhalten werden, die auch mit Eisenchlorid die Farbenreactionen dieses Körpers gab.

Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Auskochen mit Wasser unter Zugabe von etwas ³Alkohol Anhydrolariciresinol isolirt.

Nitrierung des Lariciresinols.

Concentrirte Salpetersäure verbrennt das Lariciresinol, selbst wenn die Reaction bei -15° geführt wird.

Es wurde deshalb dieser Körper unter Kühlung in eine Mischung von drei Theilen Eisessig und ein Theil Salpeter-

säure (Dichte = 1·41) eingetragen, bei welcher Operation sich das Resinöl anfangs in der Säure ohne merkliche Gasentwicklung auflöst. Später erstarrt die Masse. Nach dem Absaugen krystallisiert man aus Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, um und erhält so ein in sehr schönen gelben Nadeln krystallisierendes Product vom Schmelzpunkt 122°, welches identisch mit dem zuerst von Herzig dargestellten, später auch von Bamberger und Landsiedl aus Pinoresinöl erhaltenen Dinitroquajacol ist.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

- I. 0·5000 g Substanz gaben 0·7219 g Kohlensäure und 0·1361 g Wasser.
 II. 0·2014 g Substanz gaben 24 cm^3 Stickstoff bei 19° und 746 mm.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_8O_2(NO_2)_2$
	I	II	
C	39·38	—	39·25
H	3·02	—	2·80
N	—	13·41	13·09

Über die im Filtrate vom Nitroproduct enthaltenen Körper wird in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

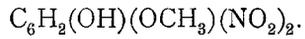
Diese Arbeit hat kurz zusammengefasst nachfolgende Resultate ergeben:

Aus Diäthyllariciresinöl lässt sich durch Acetylierung ein Diacetyldiäthyllariciresinöl $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2(OC_2H_3O)_2$ gewinnen.

Lariciresinöl (Schmelzpunkt 104°) gibt bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure in der Wärme ein Anhydroproduct, das die Formel $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OH)_2$ besitzt und von dem das Diacetylproduct $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_2(OC_2H_3O)_2$ und der Dimethyläther $C_{17}H_{12}O(OCH_3)_4$ hergestellt wurden.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Lariciresinöl werden sehr leicht zersetzliche Additionsproducte gebildet.

Lariciresinol gibt mit durch Eisessig verdünnter Salpetersäure ein Nitroproduct, das Dinitroguajacol



Herrn Prof. M. Bamberger, sage ich für seine freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank.
