

Zur Kenntnis der Überwallungsharze

(VIII. Abhandlung)

von

Max Bamberger und **Heinrich Renezeder**.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Februar 1903.)

Oxydation von Lariciresinol.

Um die Einwirkung von Chromsäure auf das Lariciresinol $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ zu studieren, schien es aussichtsvoller, von dessen Tetraacetylverbindung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_2CO)_4$ auszugehen und wurde letztere von Eisessig aufgenommen und mit dem gleichen Gewichte von Chromsäure, in Eisessig gelöst, in kleinen Partien unter Vermeidung jeder Erwärmung versetzt. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erwärmte man eine Stunde am Wasserbade, bei welcher Operation eine gelinde Gasentwicklung zu beobachten war. Die abgekühlte Flüssigkeit ließ dann, mit so viel Wasser versetzt, daß sich die entstehende Trübung gerade wieder löste, nach zweitägigem Stehen reichliche Mengen eines krystallisierten, grauweißen Körpers ausfallen, der abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen wurde.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, in welchem das so gewonnene Produkt ziemlich schwer löslich ist, erhielt man sehr schöne, weiße Nadeln, die bei 140 bis 141° schmelzen und in kalter Kalilauge unlöslich

¹ Monatshefte für Chemie, 20, (1899), S. 648.

sind. Beim Kochen mit konzentrierter heißer Lauge tritt Lösung unter starker Gelbfärbung der Flüssigkeit ein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, die das Acetylderivat eines Oxydationsproduktes darstellt, ergab nachstehende Resultate:

- I. 0·3028 g Substanz gaben 0·6680 g Kohlensäure und 0·1572 g Wasser.
 II. 0·3159 g Substanz gaben 0·6898 g Kohlensäure und 0·1586 g Wasser.
 III. 0·3130 g Substanz gaben 0·6893 g Kohlensäure und 0·1443 g Wasser.
 IV. 0·2986 g Substanz gaben nach Zeisel 0·2543 g Jodsilber.
 V. 0·3840 g Substanz gaben nach Zeisel 0·3235 g Jodsilber.
 VI. 0·2915 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 14·3 *cm*³ Natronlauge vom Titer 0·005852 g zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	60·16	59·5	60·06	—	—	—
H	5·76	5·6	5·12	—	—	—
OCH ₃	—	—	—	11·23	11·28	—
CH ₃ CO	—	—	—	—	—	30·80

Aus diesen Zahlen läßt sich die Formel C₂₇H₃₀O₁₂, welche sich durch einen Mehrgehalt von zwei Sauerstoffatomen vom Tetraacetylhariciresinol C₂₇H₃₀O₁₀ unterscheidet, berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für C ₂₇ H ₃₀ O ₁₂
C	59·90	59·37
H	5·49	5·49
OCH ₃	11·25	11·34
CH ₃ CO	30·80	31·50

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Konstante = 25·3), Siedemethode.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{27}H_{30}O_{12}$
1	19·37	0·2029	1·048	0·050°	530	546
	19·37	0·4034	2·603	0·099°	533	—
2	20·52	0·2873	1·400	0·068°	521	—

Die analysierte Substanz stellt daher ein Oxydationsprodukt des Tetraacetylliciresinols dar und es ist zu bemerken, daß bei der Oxydation des letzteren mit geringeren Quantitäten Chromsäure als den eingangs erwähnten, Produkte erhalten wurden, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigten.

Zur Verseifung des oxydierten Acetylkörpers wurde derselbe kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, hierauf der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und in diese Lösung, welche stark fluoreszierte, Kohlensäure eingeleitet, worauf sich nach einiger Zeit eine reichliche Menge einer schwach gelb gefärbten Substanz ausschied, die abgesaugt, mit sehr verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und hierauf mit absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es ist unbedingt nötig, dieses Umkrystallisieren sehr oft und zwar wegen der großen Licht- und Luftempfindlichkeit der alkoholischen Lösung des Verseifungsproduktes bei Ausschluß von Licht und Luft vorzunehmen, zu welchem Behufe das zu genannter Operation verwendete Kölbchen, mit Kohlensäure gefüllt, in einen dunklen Raum gestellt wurde. Auch durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit so viel Wasser, daß sich die gebildete Trübung gerade wieder löste, kann der Körper rein erhalten werden.

Das Verseifungsprodukt, das wir mit *A* bezeichnen wollen, wird so in sehr schönen, oft wohlausgebildeten, bei 180 bis 181° schmelzenden Krystallen erhalten, löst sich in den

gewöhnlichen Solventien und wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid rot, von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure intensiv blutrot gefärbt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reduziert.

Von verdünnter Kalilauge wird es sehr leicht aufgenommen; bei Zugabe von festem Ätzkali scheidet sich das Kalisalz als weiße krystallisierte Masse aus und es ist besonders hervorzuheben, daß dieses Solvens bei Luftzutritt sehr verändernd auf dasselbe einwirkt; so färbt sich schon nach ganz kurzer Zeit die anfangs farblose Lösung bläulichviolett, welche Farbe dann in Dunkelbraun übergeht. Beim Schütteln mit Luft gehen diese Farbenwandlungen, welche vielleicht durch Autoxydationsprozesse hervorgerufen werden, besonders schnell vor sich.

Es dürfte in dem Gesagten auch der Grund für die unbefriedigende Ausbeute an krystallisierbarem Verseifungsprodukt liegen, da bei der Verseifung durch das alkoholische Kali jedenfalls Sekundärreaktionen bewirkt werden, was durch die Anwesenheit beträchtlicher Quantitäten eines nicht krystallisierbaren Körpers bewiesen erscheint. Jedenfalls geht mit der Verseifung eine tiefergehende Zersetzung des Oxytetraacetylliciresinols parallel. Bei Anwendung von Borax und Trinatriumphosphat als Verseifungsmittel konnte aus den Reaktionsprodukten nicht die bei 180° schmelzende Substanz isoliert werden.

Tropft man die farblose alkoholische Lösung des Verseifungsproduktes A auf Filtrierpapier, so färbt sich dasselbe an der benetzten Stelle schon nach ganz kurzer Exposition am Sonnenlicht dunkelrot, so daß, wie schon früher erwähnt wurde, es immer nötig war, das Umkrystallisieren im Dunkeln vorzunehmen. Geringe Mengen der alkoholischen Lösung von Filtrierpapier, in der Dunkelkammer aufgesaugt und in derselben liegen gelassen, färben sich absolut nicht, während die parallel angestellte Probe bei Licht intensive Rotfärbung erkennen ließ.

Erhitzt man den bei 180° schmelzenden Körper auf 100° , so tritt leichte Rotfärbung ein und es wurde deshalb die zur Elementaranalyse zu verwendende Substanz durch 14stündiges Stehen über Phosphorpentoxyd getrocknet und ließen sich bei der Analyse nachstehende Zahlen ermitteln:

- I. 0·2758 g Substanz gaben 0·7135 g Kohlensäure und 0·1290 g Wasser.
 II. 0·3005 g Substanz gaben 0·7706 g Kohlensäure und 0·1478 g Wasser.
 III. 0·3037 g Substanz gaben 0·7756 g Kohlensäure und 0·1424 g Wasser.
 IV. 0·3253 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4740 g Jodsilber.
 V. 0·328 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4985 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	70·56	69·94	69·65	—	—
H	5·2	5·46	5·21	—	—
OCH ₃	—	—	—	19·2	18·8

Aus diesen Zahlen läßt sich die Formel C₁₉H₁₈O₅, welche sich durch einen Mindergehalt von einem Sauerstoffatom und vier Wasserstoffatomen vom Lariciresinol C₁₉H₂₂O₆ unterscheidet, berechnen:

	Gefunden im Mittel	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₅
C	70·05	69·93
H	5·30	5·52
OCH ₃	19·0	19·0

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Konstante = 26·1), Siedemethode.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für C ₁₉ H ₁₈ O ₅
1	14·46	0·1839	1·272	0·101°	328	326
		0·3191	2·208	0·180°	320	—
		0·5439	3·762	0·304°	323	—

Bei der früher besprochenen Verseifung wäre die Bildung des Körpers von der Zusammensetzung C₁₉H₂₂O₈ zu erwarten

gewesen; nachdem nun die viel sauerstoffärmere Substanz $C_{19}H_{18}O_5$ erhalten wurde, müssen bei der Bildung derselben jedenfalls die schon früher erwähnten secundären Reaktionen eine Rolle gespielt haben.

Es wurde bereits früher erwähnt, dass zur Abscheidung des Verseifungsproduktes *A* in die kalische Lösung Kohlensäure eingeleitet wurde und daß sich bei dieser Operation erstgenannter Körper in gelben Flocken ausschied, die abfiltriert wurden. Durch Versetzen des dunkelbraun gefärbten Filtrates mit verdünnter Salzsäure entstand eine reichliche Fällung einer braun gefärbten Substanz, die sich überaus leicht in Alkohol löste und bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Der Gehalt an Methoxyl beträgt zirka 16·5%. Eisenchlorid und Salzsäure geben damit ähnliche Farbenreaktionen wie das Verseifungsprodukt *A*.

Um zu ermitteln, ob im Verseifungsprodukt *A* freie Hydroxylgruppen vorhanden sind, wurde zunächst versucht, ein Acetylderivat desselben herzustellen.

Acetylprodukt von Substanz *A*.

Das Verseifungsprodukt *A* wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einige Zeit gekocht, die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, der herausgefallene Körper mit absolutem Alkohol aufgenommen und auf diese Weise sehr schöne, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 168° erhalten, welche in kalter Kalilauge vollständig unlöslich sind; mit alkoholischer heißer Lauge wird das Acetylprodukt unter Bildung des bei 180° schmelzenden Körpers verseift.

Eisenchlorid und Salzsäure geben nicht die Farbenreaktionen, die beim Verseifungsprodukt *A* beschrieben wurden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

- I. 0·3290 g Substanz gaben 0·8161 g Kohlensäure und 0·1572 g Wasser.
- II. 0·2785 g Substanz gaben 0·6855 g Kohlensäure und 0·1275 g Wasser.
- III. 0·3470 g Substanz gaben nach Zeisel 0·4187 g Jodsilber.

IV. 0·3504 g Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 16·4 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·005701 g zur Neutralisation brauchte.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{19}H_{16}O_5 (C_2H_5O)_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	67·65	67·13	—	—	67·31
H	5·31	5·09	—	—	5·36
OCH ₃	—	—	15·9	—	15·1
CH ₃ CO ...	—	—	—	20·51	20·97

Methylierung von Substanz A.

Behufs Gewinnung eines Methylderivates wurde das Verseifungsprodukt in wenig verdünnter Kalilauge gelöst, Dimethylsulfat hinzugefügt, erwärmt und kräftig geschüttelt, worauf sich das Reaktionsprodukt nach ganz kurzer Zeit als eine gelbe Masse ausschied, die mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Eprouvette, in der obige Reaktion vorgenommen wurde, mit Leuchtgas zu füllen um der Sauerstoffaufnahme durch die kalische Lösung der Substanz A vorzubeugen.

Zur weiteren Reinigung des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Methylderivates wurde es in absolutem Alkohol gelöst und so viel niedrig siedender Petroleumäther dazugegeben, daß sich die eintretende Trübung gerade wieder löste. Es ließ sich auf diese Weise ein sehr schöner, in glänzenden, irisierenden Nadeln krystallisierender Körper gewinnen, der bei 131° schmilzt. Beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge, die sich bei längerem Stehen violett färbte, schieden sich noch sehr wohlausgebildete, große Krystalle des Methylderivates aus und ist letzteres in kalter wie in heißer Kalilauge unlöslich; konzentrierte Salzsäure färbt deren alkoholische Lösung intensiv rot.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·2700 g Substanz¹ gaben 0·7097 g Kohlensäure und 0·1552 g Wasser.

¹ Die Substanz wurde durch zwei Stunden bei 100° getrocknet.

- II. 0·2743 g Substanz¹ gaben 0·7159 g Kohlensäure und 0·1469 g Wasser.
 III. 0·3775 g Substanz gaben nach Zeisel 1·050 g Jodsilber.
 IV. 0·2732 g Substanz gaben nach Zeisel 0·770 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{10}O_5(CH_3)_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	71·68	71·18	—	—	71·18
H	6·38	5·95	—	—	6·21
OCH ₃	—	—	36·5	36·9	35·0

Die Existenz des Acetylderivates sowie des Dimethyläthers des Verseifungsproduktes *A* lassen wohl die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß in letzterem zwei freie Hydroxylgruppen vorhanden sind. Man kann sich das Oxydationsprodukt $C_{19}H_{18}O_5$ durch Austritt von einem Molekül Wasser sowie durch Wegoxydation von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6$ entstanden denken. Über die Rolle, welche das fünfte Sauerstoffatom spielt, können wir noch nichts Bestimmtes mitteilen. Vielleicht deutet die Rotfärbung der alkoholischen Lösung des Verseifungsproduktes *A* durch Eisenchlorid auf die Anwesenheit der Atomgruppierung² $—CO—CH=C(OH)—$, doch gelang bis jetzt der experimentelle Nachweis von Ketonsauerstoff nicht. Wir wollen diese Verhältnisse sowie die Formel des bei 180° schmelzenden Körpers wegen seiner großen Veränderlichkeit als noch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt hinstellen und werden, sowie wir wieder im Besitze einer größeren Menge von Überwallungsharz der Lärche sind, das Studium dieses so interessanten Körpers fortsetzen.

Diese Arbeit hat kurz zusammengefaßt nachfolgende Resultate ergeben:

Das aus dem Überwallungsharz der Lärche isolierte Lariciresinol, $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OH)_4$ beziehungsweise dessen

¹ Die Substanz wurde im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

² Claisen, Liebigs Annalen, 277 (1893), 172.

Tetraacetylverbindung $C_{17}H_{12}(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$ gibt bei der Behandlung mit Chromsäure ein Oxydationsprodukt $C_{17}H_{12}O_2(OCH_3)_2(OCH_3CO)_4$, das bei der Verseifung einen Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2(OH)_2$ liefert, der bei 180 bis 181° schmilzt und dessen Diacetylderivat $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2(OCH_3CO)_2$ und Dimethyläther $C_{17}H_{10}O(OCH_3)_2(OCH_3)_2$ dargestellt wurden.

Zum Schlusse sei es nun noch gestattet, Herrn Assistenten Dr. F. Böck, der uns bei dieser Arbeit unterstützte, sowie den Herren k. k. Forstmeister Hering in Gusswerk und D. Fink, Gutsbesitzer im Pitzthal, für die Beschaffung des Überwallungsharzes der Lärche den wärmsten Dank auszusprechen.
