

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

1. Mitteilung

Über das Siarésinol aus Siambenzoecharz

Von

Alois Zinke und Hans Lieb

Aus dem Chemischen und dem Medizinisch-chemischen Institut der
Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1917)

Über Siambenzoe sind in der Literatur der letzten Zeit zwei Untersuchungen erschienen, nämlich eine von F. Lüdy aus dem Jahre 1893¹ und eine von Fr. Reinitzer aus dem Jahre 1914.²

Lüdy isolierte aus dem Siambenzoecharz als typische Harzbestandteile zwei von ihm als Benzoresinol und Siarésinotannol bezeichnete Harzalkohole, die nach ihm in der Benzoe als Benzoate vorkommen.

Lüdy nimmt an, daß das Benzoresinol auch in der Sumatrabenzoe vorkommt und identisch ist mit dem von ihm aus letzterer dargestellten und näher untersuchten Benzoresinol.³ Für das Benzoresinol, dessen Schmelzpunkt er mit 272° (unkorr.) angibt, stellt er die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ auf. Er beschreibt ein krystallisiertes Kalisalz, einen Methyl-, Äthyl-

¹ Arch. d. Pharm., 231 (1893), 461; Tschirch, Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., Leipzig 1906, Bd. I.

² Ibidem, 252 (1914), 341.

³ Ibidem, 231 (1893), 61.

und Isobuthyläther. Es ist ihm aber nicht gelungen, das Benzoresinol zu benzoyleieren und zu acetylieren.

Reinitzer wies nach, daß das rohe Harz der Hauptsache nach krystallinische Struktur hat, was in Widerspruch steht mit dem Befund von Lüdy, der als Hauptbestandteil das amorphe Siaresinotannol isolierte. Reinitzer zeigte außerdem, daß das Benzoresinol frei im Harze vorkommt und in seinen Eigenschaften mit dem von Lüdy aus der Sumatrabenzoe dargestellten Benzoresinol nicht übereinstimmt. Er nennt den Körper deshalb Siaresinol. Dann hat Reinitzer einen neuen krystallisierten Bestandteil aus der Siambenzoe isoliert: das Lubanolbenzoat.

Über Anregung Prof. Reinitzer's begann der Eine von uns die Untersuchung des Siaresinols. Prof. Reinitzer hatte die Liebenswürdigkeit, uns die Bearbeitung des Körpers zu überlassen. Wir sprechen ihm an dieser Stelle hierfür und für seine uns übermittelten und für uns besonders wertvollen reichen Erfahrungen auf diesem Gebiete, sowie für die Überlassung von Material unseren wärmsten Dank aus.

Unsere Untersuchung ergab zunächst für das Siaresinol als einfachste Formel $C_{15}H_{24}O_2$. Auch Lüdy's Analysen seines Benzoresinols stimmen auf diese Formel viel besser als auf die von ihm aufgestellte. Als Beweis seien folgende zwei von ihm mitgeteilte Analysen angeführt.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I ¹	II ²	$C_{16}H_{26}O_2$	$C_{15}H_{24}O_2$
C	76·2	76·2	76·73	76·21
H	10·2	10·3	10·48	10·24

Lüdy findet für seine Verbindung das der Formel $C_{16}H_{26}O_2$ entsprechende Molekulargewicht, wozu jedoch zu bemerken ist, daß er für die Bestimmung das aus der Sumatrabenzoe gewonnene Resinol verwendete. Wir konnten sowohl durch Molekulargewichtsbestimmungen, wie durch die Analyse zweier

¹ Arch. d. Pharm., 231 (1893), 472.

² Ibidem, 231 (1893), 478.

weiter unten zu beschreibender Verbindungen feststellen, daß dem von uns untersuchten Körper das doppelte Molekulargewicht unserer einfachen Formel, also $C_{30}H_{48}O_4$ zukommt.

Aus den von uns festgestellten Eigenschaften des Siaresinols geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das Benzoresinol Lüdy's identisch ist mit dem Siaresinol Reinitzer's. Eine sichere Entscheidung konnte deshalb nicht getroffen werden, da sich unsere Untersuchung noch nicht auf die Sumatrabenzoe erstreckt. Sollte sich dabei ergeben, daß Lüdy's Molekulargewichtsbestimmung des Sumatrabenzoresinols nicht richtig ist und die abweichenden Eigenschaften (z. B. die Löslichkeit in Kalilauge und Ammoniak nach Lüdy) auf falscher Beobachtung beruhen, so kann mit Sicherheit die Identität der fraglichen Produkte gefolgert werden.

Reinitzer konnte durch Behandeln des rohen Siambenzoeharzes mit Natronlauge eine Natriumverbindung¹ erhalten, die, wie unsere Untersuchung ergab, aus verdünntem Alkohol mit 8 Molekülen Krystallwasser krystallisiert. Die Verbindung wird durch kochendes Wasser leicht hydrolysiert. Aus der Analyse dieses Salzes geht unzweifelhaft hervor, daß ihm mindestens die Formel $C_{30}H_{47}O_4Na + 8H_2O$ zuzuschreiben ist. Der etwas zu hohe Gewichtsverlust, der beim Trocknen der lufttrockenen Substanz ermittelt wurde, dürfte auf Einschlüsse von Lösungsmitteln zurückzuführen sein.

Aus dem Natriumsalz wurde durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das freie Siaresinol erhalten, das in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Reinitzer auf anderem Wege² aus dem Rohharz dargestellten Resinol übereinstimmte. Dasselbe wird durch Kochen mit Eisessig leicht in eine in prismatischen Nadeln krystallisierende Essigsäureadditionsverbindung übergeführt. Die Analysen dieses Körpers lassen wieder als einfachste Formel für das Siaresinol nur die Formel $C_{30}H_{48}O_4$ zu.

Durch Behandeln des Natriumsalzes mit Benzoylchlorid gelang die Darstellung eines Benzoates, das sehr schön

¹ Privatmitteilung.

² A. a. O., p. 348.

krystallisiert erhalten wurde. Die leichte Löslichkeit dieses Körpers gestattete die Bestimmung seines Molekulargewichtes nach der Siedepunktmethode. Sie ergab die Richtigkeit des oben von uns aufgestellten Molekulargewichtes. Die Bestimmung machte insofern Schwierigkeiten, als in einigen der verwendeten Lösungsmittel keine merkliche Erhöhung eintrat (Alkohol, Aceton), offenbar da die Substanz leicht zur Bildung von Molekülkomplexen neigt. Als geeigneteres Lösungsmittel erwies sich Benzol, obwohl auch hier mit steigender Konzentration die Erhöhungen stark abnahmen, beziehungsweise das Molekulargewicht eine starke Zunahme erfuhr, weshalb das wahre Molekulargewicht nur durch graphische Extrapolation ermittelt werden konnte. Ganz richtige Werte wurden in Chloroform als Lösungsmittel erhalten.

Beim Verseifen des Benzoates wurde wiederum das freie Siarasinol erhalten, was durch die Eigenschaften der Essigsäure-Doppelverbindung festgestellt wurde. Ob das durch das Natriumsalz festgestellte saure Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe angehört, kann nach den bisherigen Ergebnissen nicht einwandfrei entschieden werden, da das Benzoat seiner Darstellung gemäß auch ein gemischtes Anhydrid zwischen Benzoesäure und Harzsäure sein könnte. Die leichte Hydrolysierbarkeit spricht allerdings für die Alkoholnatur des Körpers.

Die Salzbildung durch Erhitzen mit Natriumcarbonatlösung läßt jedoch auf die ziemlich stark saure Natur des Wasserstoffatoms schließen, so daß es zumindest einer phenolischen Hydroxylgruppe angehören dürfte.

Versuche zur Darstellung eines Acetats führten bisher noch nicht zu einem krystallisierten Produkte.

Sämtliche von uns untersuchten Verbindungen sind optisch aktiv. Die ermittelten Werte sind im experimentellen Teil mitgeteilt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Sumatrabenzoe ausgedehnt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Natriumsalzes.

100 g fein gepulvertes Siambenzoeharz¹ wurden mit 1 l sechsprozentiger Natronlauge 1 Stunde lang am siedenden Wasserbade behandelt. Das Harz löst sich bis auf einen weißen, käsigen Niederschlag mit brauner Farbe. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, der Rückstand mit wenig Natronlauge und dann gut mit Wasser gewaschen und noch feucht am Filter in heißem Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Stehen das Siaresinolnatrium in weißen Nadeln ab, die Krystallwasser enthalten. Ausbeute 4 bis 5 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in absolutem Alkohol gelöst, der filtrierten Lösung etwas Wasser zugefügt und dann mehrere Stunden stehen gelassen. Auf diesem Wege wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren die Natriumverbindung in reinem Zustand erhalten. Sie schmilzt bei 335° bis 336° (unkorr.), indem schon bei 331° schwaches Sintern eintritt.

Das Siaresinolnatrium ist in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton schon in der Kälte löslich. Die alkoholische Lösung reagiert gegenüber Lackmus schwach alkalisch. In Wasser ist die Verbindung unlöslich. Beim Kochen mit Wasser nimmt letzteres stark alkalische Reaktion an. Beim Trocknen bei 110° verliert das Siaresinolnatrium sein Krystallwasser und verwittert. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

A. Analysen des lufttrockenen Präparats:

- I. 3·948 mg Substanz gaben 8·13 mg CO₂ und 3·58 mg H₂O.
- II. 4·137 mg Substanz gaben 8·495 mg CO₂ und 3·67 mg H₂O.
- III. 5·458 mg Substanz gaben 0·601 mg Na₂SO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{30}H_{47}O_4Na + 8 H_2O$ (638·5)
C	56·16	56·00	56·38
H	10·15	9·93	9·94
Na		3·57	3·61

¹ Verwendet wurde Siambenzoe amygdaloides extra, von der Firma G. u. R. Fritz-Petzold & Süß, A.-G. in Wien.

Es verloren beim Trocknen bei 110–120°:

IV. 5·298 mg Substanz... 1·342 mg H₂O, das sind 25·33%.

V. 6·708 mg Substanz... 1·668 mg H₂O, das sind 24·87%.

VI. 8·512 mg Substanz... 2·13 mg H₂O, das sind 25·02%.

Berechnet für C₃₀H₄₇O₄Na+8H₂O... 22·57%.

B. Analysen der bei 110 bis 120° getrockneten Substanz:

I. 3·956 mg Substanz gaben 10·445 mg CO₂ und 3·48 mg H₂O.

II. 5·040 mg Substanz gaben 13·22 mg CO₂ und 4·36 mg H₂O.

III. 6·382 mg Substanz gaben 0·900 mg Na₂SO₄

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₃₀ H ₄₇ O ₄ Na (494·4)
C	72·01	71·54	72·82
H	9·84	9·68	9·58
Na	4·57		4·66

Die etwas zu niedrigen Kohlenstoffwerte sind bedingt durch die große Hygroskopizität der getrockneten Substanz.

C. Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens im Mikropolarisationsapparat nach Emil Fischer:

Lösungsmittel: Absoluter Äthylalkohol.

$$d = 0·7978$$

$$p = 2·832$$

$$c = 2·260$$

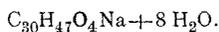
$$l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{21^\circ} = +0·79^\circ$$

$$[\alpha]_D^{21^\circ} = +34·97^\circ$$

D. Titration:

1·1445 g lufttrockenes Salz wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit 1/10-norm. Salzsäure auf 100 cm³ aufgefüllt, vom ausgefallenen Siarésinol filtriert und vom Filtrate in einem aliquoten Anteil mit 1/10-norm. Natronlauge die überschüssige Salzsäure unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert. Die abgewogene Menge verbrauchte 16·03 cm³ 1/10-norm. Salzsäure. Daraus berechnen sich 3·23% Natrium gegen 3·61% Na für die Formel



Darstellung und Eigenschaften des freien Siaresinols.

Die alkoholische Lösung eines zweimal durch Krystallisation gereinigten Natriumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das freie Siaresinol in weißen, amorphen Flocken ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gut gewaschen und bei 110° getrocknet. Das amorphe getrocknete Siaresinol ist ein weißes, leichtes Pulver, das in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Von kaltem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol wird es wenig aufgenommen; Ligroin löst es nicht auf. Es schmilzt noch sehr unscharf bei 260 bis 270°, indem es bei 178° zu sintern beginnt. Das Siaresinol krystallisiert aus verdünntem Alkohol bei längerem Stehen und aus Äther und Essigäther beim teilweisen Eindunsten der Lösung. Die Krystalle sind seltener tafelförmig, meist zu warzenförmigen Drusen angeordnete, kurze, prismatische Gebilde, was offenbar von der Art des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung abhängt.

Sehr schön krystallisiert es aus Eisessig, jedoch sind die Krystalle eine Essigsäureadditionsverbindung. Der Schmelzpunkt einer mehrmals aus Äther und Methylalkohol umkrystallisierten Substanz lag bei 274 bis 275° (unkorr.), indem bei 250° ganz schwaches Sintern eintritt. Die krystallisierte Substanz ist in den verschiedenen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als die amorphe.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Siaresinol in der Kälte schwer mit kanariengelber Farbe auf, erwärmt man schwach, so ändert sich die Farbe nach Rot mit gelbgrüner Fluoreszenz. Bei der Salkowsky-Hesse'schen Cholesterinprobe färbt sich die Schwefelsäure zuerst gelb, dann gelbrot und rot, während das Chloroform schwach violette Färbung annimmt. Gießt man das Chloroform in eine flache Schale, so verblaßt die Farbe rasch.

Von kalter Natronlauge und Natriumcarbonatlösung wird das Siaresinol nicht sichtbar angegriffen, die heißen Lösungen verwandeln es bei längerem Erhitzen ohne es zu lösen in das Siaresinolnatrium.

Von Ammoniak und Kalilauge wird es nicht merklich gelöst.

Aus Äther krystallisiert:

- I. 4·855 mg Substanz gaben 13·56 mg CO₂ und 4·385 mg H₂O.
 II. 4·508 mg Substanz gaben 12·63 mg CO₂ und 4·13 mg H₂O.

Aus Essigäther krystallisiert:

- III. 4·295 mg Substanz gaben 11·99 mg CO₂ und 3·95 mg H₂O.
 IV. 4·214 mg Substanz gaben 11·80 mg CO₂ und 3·92 mg H₂O.

Aus Methylalkohol krystallisiert:

- V. 4·377 mg Substanz gaben 12·22 mg CO₂ und 3·92 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	C ₃₀ H ₄₈ O ₄ (472·4)
C	76·18	76·41	76·14	76·37	76·14	76·21
H	10·11	10·25	10·29	10·41	10·02	10·24

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:

Lösungsmittel: Methylalkohol.

$$\begin{array}{ll}
 d = 0\cdot7943 & \alpha_D^{22^\circ} = +0\cdot60^\circ \\
 p = 1\cdot844 & \\
 c = 1\cdot465 & [\alpha]_D^{22^\circ} = +27\cdot31^\circ \\
 l = 100 \text{ mm} &
 \end{array}$$

Siaresinol-Essigsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung krystallisiert man das amorphe Siaresinol aus Eisessig um. Man erhält farblose, prismatische Nadeln, die nach öfterem Umkrystallisieren konstant bei 280 bis 281·5° (unkorr.) schmelzen, indem sie bei 255° ganz schwach zusammensintern. Die Essigsäure entweicht erst beim Trocknen im Vakuum bei 160 bis 170°. Von Wasser wird die Doppelverbindung nicht angegriffen, durch Lösen in organischen Lösungsmitteln wird sie jedoch in ihre Bestandteile zerlegt. Die Analysen einer im Vakuum über Calciumchlorid und Kalk bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

- I. 4·062 mg Substanz gaben 10·74 mg CO₂ und 3·56 mg H₂O.
 II. 4·374 mg Substanz gaben 11·55 mg CO₂ und 3·87 mg H₂O.
 III. 3·813 mg Substanz gaben 0·450 mg Essigsäure beim Trocknen im Vakuum bei 160 bis 170°.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₃₀ H ₄₈ O ₄ ·C ₂ H ₄ O ₂ (532·4)
C	72·11	72·02	72·12
H	9·81	9·90	9·84
C ₂ H ₄ O ₂	11·80	—	11·27

Analyse der im Vakuum bei 160 bis 170° getrockneten Substanz Nr. III (oben):

3·363 mg Substanz gaben 9·375 mg CO₂ und 3·06 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₃₀ H ₄₈ O ₄ (472·4)
C	76·03	76·21
H	10·18	10·24

Benzoylierung des Siaresinols.

1 g Siaresinolnatrium wurde in 4 cm³ Benzoylchlorid durch schwaches Erwärmen gelöst. Aus der Lösung schied sich fast augenblicklich eine weiße Substanz (Natriumchlorid) aus. Die erkaltete Lösung wurde dann mit 15-prozentiger Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches geschüttelt, wobei sich das Benzoat bereits krystallinisch abschied.

Die weiße krystallinische Abscheidung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Zur Krystallisation wurde das rohe Benzoat in Schwefelkohlenstoff gelöst. Aus der Lösung schieden sich sehr rasch durchsichtige prismatische Krystalle ab, die an der Luft verwittern. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man die Benzoylverbindung einige Male aus ihrer benzolischen Lösung durch Zufügen von tiefsiedendem Petroläther um. Anfänglich erhält man hierbei auch prismatische Krystalle, die Krystallbenzol enthalten. Nach

zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren scheidet sich die Verbindung in feinen Nadelbüscheln aus. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 182 bis 183°, indem bei 170° schwaches Sintern eintritt.

Die Benzoylverbindung ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, nur von Petroläther wird sie nicht aufgelöst. Die Farbenreaktionen stimmen mit denen des freien Resinols überein.

Analysen des viermal aus Benzol-Petroläther krystallisierten, im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrockneten Präparats:

- I. 4·310 *mg* Substanz gaben 12·19 *mg* CO₂ und 3·62 *mg* H₂O.
 II. 4·192 *mg* Substanz gaben 11·87 *mg* CO₂ und 3·49 *mg* H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₂₇ H ₅₂ O ₅ (576·42)
C	77·14	77·22	77·03
H	9·40	9·32	9·09

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:

I. Lösungsmittel: Äthylalkohol.

$$\begin{aligned}
 d &= 0\cdot8095 & \alpha_D^{21^\circ} &= +0\cdot48^\circ \\
 p &= 1\cdot979 \\
 c &= 1\cdot602 & [\alpha]_D^{21^\circ} &= +29\cdot97^\circ \\
 l &= 100 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

II. Lösungsmittel: Äthylalkohol.

$$\begin{aligned}
 d &= 0\cdot795 & \alpha_D^{20^\circ} &= +0\cdot50^\circ \\
 p &= 2\cdot081 \\
 c &= 1\cdot653 & [\alpha]_D^{20^\circ} &= +30\cdot24^\circ \\
 l &= 100 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktmethode auf mikroanalytischem Wege:

I. Lösungsmittel: Absoluter Äthylalkohol keine Erhöhung.

II. Lösungsmittel: Aceton keine Erhöhung.

III. Lösungsmittel: Benzol 1·34 *g*

$$\begin{aligned}
 1. \quad s_1 &= 18\cdot62 \text{ mg} & \Delta_1 &= 0\cdot053^\circ & M_1 &= 711 \\
 2. \quad s_2 &= 28\cdot66 \text{ mg} & \Delta_2 &= 0\cdot073^\circ & M_2 &= 794
 \end{aligned}$$

Die graphische Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt das Molekulargewicht von 555 gegen 576 berechnet. Mehrere weitere Bestimmungen in Benzol als Lösungsmittel ergaben mittels graphischer Extrapolation annähernd dieselben Werte.

IV. Lösungsmittel: Chloroform 2·25 g

$$\begin{array}{lll} 1. & s_1 = 8\cdot76 \text{ mg} & \Delta_1 = 0\cdot026^\circ & M_1 = 548 \\ 2. & s_2 = 17\cdot26 \text{ mg} & \Delta_2 = 0\cdot048^\circ & M_2 = 585 \end{array}$$

Berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_5 \dots M = 576$

Verseifung des Siaresinolbenzoats.

Eine kleine Menge des reinen Benzoats wurde mit einprozentiger methylalkoholischer Natronlauge 1 Stunde lang am siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die weißen amorphen Flocken wurden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde aus Essigsäure umkristallisiert. Die in prismatischen Nadeln erhaltene Substanz schmilzt bei 280 bis 281°. Der Mischschmelzpunkt mit der Essigsäureadditionsverbindung ergab keine Depression, wodurch die Identität der beiden Substanzen erwiesen ist.
