

# Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

X. Mitteilung

## Über das Pinoresinol aus dem Überwallungsharz der Fichte

Von

Alois Zinke, Anna Erben und Friedl Jele

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1923)

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen führten zur Vermutung, daß das von Bamberger<sup>1</sup> im Überwallungsharz der Fichte und Schwarzföhre aufgefundene Pinoresinol in bezug auf seinen chemischen Bau in enger Beziehung steht zu einem Bestandteil der Siambenzoe, dem Lubanolbenzoat.<sup>2</sup> Der eine von uns hat ermittelt, daß letztgenannte Substanz eine Benzoylverbindung des Koniferylalkohols ist. Aus den Untersuchungen Bambergers ist zu entnehmen, daß auch das Pinoresinol Spaltprodukte liefert, die die Annahme rechtfertigen, daß in dieser Verbindung der Eugenol- oder Isoeugenolkomplex enthalten ist. In den Produkten der trockenen Destillation des Pinoresinols konnte nämlich Bamberger<sup>3</sup> neben Guajacol auch Eugenol oder Isoeugenol nachweisen; die Einwirkung von Salpetersäure führte zu Dinitroguajacol.

Der exakte Nachweis der von uns vermuteten Verwandtschaft dieser Substanzen wäre für die Harzchemie sicherlich von großer Bedeutung. Wie aus schon vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, sind auch in anderen Harzen Verbindungen von ähnlichem chemischen Bau enthalten. Abgesehen davon, daß in verschiedenen Harzen Verbindungen wie Zimmtalkohol, Zimmsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure usw., nachgewiesen wurden, gibt es auch noch kompliziertere Harzbestandteile, die zu den genannten Substanzen in enge Beziehung treten.

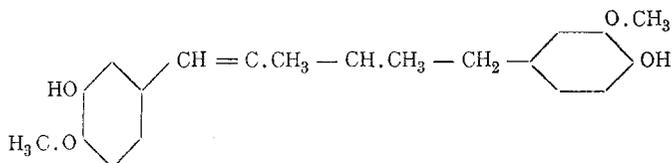
---

<sup>1</sup> M. Bamberger, M., 12, 441 (1891); 15, 505 (1894); 18, 481 (1897); 21, 949 (1900).

<sup>2</sup> A. Zinke und J. Derimal, M., 41, 423 (1920).

<sup>3</sup> M., 21, 949 (1900).

Hierher gehört z. B. das Guajacresinol,<sup>1</sup> ein Bestandteil des Guajac-Harzes von folgender Konstitution:



Bei der trockenen Destillation des Guajacresinols entsteht Pyroguajacin, ein Produkt, das unter gleichen Bedingungen auch aus dem Lariciresinol<sup>2</sup> des Lärchenharzes gebildet wird. Auch das Olivil aus dem Olivenharz, dessen Untersuchung nach einer Privatmitteilung Herr Prof. Fr. Reinitzer in Angriff genommen hat, dürfte in diese Gruppe gehören, denn es spaltet bei der trockenen Destillation ebenfalls Eugenol<sup>3</sup> ab.

Es ist sicherlich kein Zufall, daß in verschiedenen Harzen Verbindungen enthalten sind, die wahrscheinlich einen gemeinsamen oder ähnlichen Stamm besitzen. Die Aufklärung dieser Beziehungen dürfte für den Harzchemiker eine lohnende Aufgabe sein, da sie geeignet wäre, unsere Kenntnis vom Chemismus der Harzbildung zu bereichern.

Das Pinoresinol entspricht nach Bamberger der Formel  $C_{19}H_{20}O_6$ . Es enthält zwei freie Hydroxylgruppen und zwei Methoxyle. Außer dem Kaliumsalz beschreiben Bamberger und seine Mitarbeiter auch eine Diacetylverbindung, ein Dibenzoylderivat, sowie den Dimethyl- und den Diäthyläther des Pinoresinols. Die Einwirkung von Brom führte zu einem Dibrompinoresinoldibromid, jedoch zeigen die Analysen dieser Verbindung keine gute Übereinstimmung mit der angenommenen Formel.

Um die Richtigkeit der von Bamberger angenommenen Formel zu prüfen, haben wir zunächst das Pinoresinol und die Dibenzoylverbindung analysiert. Die von uns gefundenen Werte lieferten aber kein sicheres Resultat. Deshalb wollten wir die Entscheidung durch die Analyse eines Bromderivates herbeiführen. Direkte Bromierung des Pinoresinols und seiner Dibenzoylverbindung führte aber zu keinen einwandfreien Produkten. Um aber zu einer Entscheidung zu gelangen, stellten wir das Di(-*p*-brombenzoyl)-pinoresinol her. Die Analyse dieser schön krystallisierten Verbindung bestätigte die Richtigkeit der von Bamberger vorgeschlagenen Formel. Die *p*-Brombenzoylverbindung erwies sich auch für den Abbau als sehr wertvoll.

Versuche, das freie Pinoresinol oxydativ abzubauen, zeitigten bisher kein brauchbares Resultat. Es ist uns aber gelungen, das

<sup>1</sup> G. Schroeter, Lichtenstadt und Ireneu, B., 51, 1587 (1918).

<sup>2</sup> M. Bamberger und E. Vischner, M. 21, 564 (1900).

<sup>3</sup> Beilstein, 3. Aufl., III., 638.

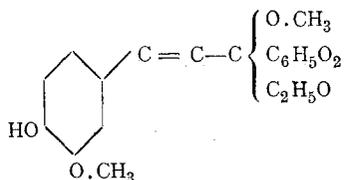
Dibenzoat und die *p*-Brombenzoylverbindung mit Chromsäure zu krystallisierten Produkten zu spalten.

Die Oxydation wurde in essigsaurer Lösung vorgenommen und führte zu zwei Verbindungen. Die höher schmelzende entspricht der Formel  $C_{32}H_{24}O_{10}$ . Sie unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial durch ein Plus von zwei Sauerstoffatomen und ein Minus von  $CH_4$ . Offenbar wurde eine Methylgruppe abgespalten unter gleichzeitiger Bildung einer Karboxylgruppe. Es müssen aber auch noch andere Umsetzungen stattgefunden haben, denn das Produkt zeigt ein eigenartiges Verhalten: es ist in Natriumkarbonatlösung unlöslich, von Natronlauge wird es mit intensiv roter Farbe leicht gelöst. Durch Ansäuern der roten alkalischen Lösung erhält man wieder die ursprüngliche gelbe Verbindung. Die beiden Benzoyle sind jedenfalls erhalten geblieben, was auch durch die Oxydation des Di(*p*-brombenzoyl-)pinoresinols, die zu analogen Verbindungen führt, bestätigt wird.

Das tiefer schmelzende Oxydationsprodukt ist weitgehender abgebaut. Die Analysen dieser Verbindung führten zur Formel  $C_{20}H_{18}O_5$ , sie enthält also um  $C_{13}H_{10}O_3$  weniger als das Dibenzoylpinoresinol. Aus der Mutterlauge der Oxydation läßt sich freie Benzoesäure gewinnen. Der abgespaltene Teil  $C_{13}H_{10}O_3$  setzt sich also zusammen aus einer Benzoylgruppe ( $C_6H_5CO-$ ) und dem restlichen Teil  $C_6H_5O_2$ , der jedenfalls einer phenolischen Gruppe entspricht.

Beide Oxydationsprodukte des Dibenzoylpinoresinols liefern bei der trockenen Destillation in der Eprouvette stark nach Gewürznelken riechende Destillate. In beiden Verbindungen dürfte also der Eugenol- oder Isoeugenolkomplex enthalten sein. Zu einer weiteren Charakterisierung reichten die bisher gewonnenen Mengen leider nicht aus.

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse kann man bezüglich der Struktur des Pinoresinols ( $C_{19}H_{20}O_6$ ) folgende Schlüsse ziehen: Im Pinoresinol ist der Eugenol- oder Isoeugenolkomplex enthalten. Da auch das tiefer schmelzende Oxydationsprodukt diesen Stamm noch enthalten dürfte, so ist jedenfalls der durch die Oxydation abgesprengte phenolische Rest an die Seitenkette gebunden. Die Formel des Pinoresinols kann demnach in folgende aufgelöst werden:



Vorliegende Angaben sind leider in manchen Punkten lückenhaft, da wir aber gegenwärtig mit anderen Untersuchungen beschäftigt sind, so müssen wir die notwendigen Ergänzungen einer späteren Zeit vorbehalten.

## Experimenteller Teil.

### Aufarbeitung des Harzes.

M. Bamberger<sup>1</sup> benützte zur Isolierung des Pinoresinols das in Alkohol schwer lösliche Kalisalz. Das Harz wurde zunächst durch Behandlung mit Äther in zwei Teile geschieden, das lösliche  $\alpha$ -Harz und das unlösliche  $\beta$ -Harz. Das  $\alpha$ -Harz wurde durch Umfällen aus Alkohol gereinigt, dann in verdünnter Kalilauge gelöst und das Pinoresinolkalium durch Konzentrieren der Lauge abgeschieden. Die Reinigung der Kaliverbindung erfolgte durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Kalilauge. Das auf diesem Wege gewonnene Salz bildet weiße Nadeln, aus denen durch Salzsäure das freie Pinoresinol abgeschieden werden kann.

Wir haben anfänglich denselben Weg beschritten, dabei aber immer schlechte Ausbeuten erzielt, da die Verluste beim Reinigen des Pinoresinolkaliums erhebliche sind. Deshalb haben wir später die leicht krystallisierbare Benzoylverbindung zur Gewinnung des Pinoresinols benützt.

### Pinoresinolbenzoat.

Die alkoholische Lösung des ätherlöslichen Anteiles des Rohharzes wurde mit einigen Stücken festem Kaliumhydroxyd und etwas Wasser versetzt und einige Zeit unter Rückfluß gekocht, um eventuell vorhandene Ester des Pinorinols zu verseifen. Die anfangs rotbraune Lösung wird sehr dunkel. Durch Zufügen von Kalilauge wurde schließlich das Pinoresinolkalium in Form eines dicken, breiigen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages abgeschieden. Das abfiltrierte, gut mit Alkohol gewaschene Salz wurde in Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und dann mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das abgeschiedene Benzoat wurde zunächst mit Äther gewaschen und dann aus Aceton durch Zufügen von etwas Wasser zur siedenden Lösung umkrystallisiert. Glänzende weiße Blättchen vom Fp. 159° (unk.). Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte löslich, in siedendem Eisessig, Äther und Essigsäureäthylester löst sie sich ebenfalls leicht.

4·950 mg gaben 13·065 mg CO<sub>2</sub> und 2·375 mg H<sub>2</sub>O.

4·786 mg   >  12·635 mg CO<sub>2</sub>   >  2·250 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>: C 71·72%, H 5·11%;

gef. C 71·98, 72·00%; H 5·37, 5·26.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel Chloroform 38 g.

s = 0·3094 g,

$\Delta = 0·06^\circ$ ,

gef. M 501·5,

Ber. für M 552·4.

<sup>1</sup> a. a. O.

### Pinoresinol.

Zur Verseifung wurde 1 g Benzoat mit 20 cm<sup>3</sup> zehnprozentiger alkoholischer Kalilauge eine Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Die abgeschiedenen Krystalle wurden in wenig kaltem Wasser gelöst und durch Zufügen von eisgekühlter verdünnter Salzsäure das Pinoresinol in Freiheit gesetzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man durchsichtige, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 120 bis 121° (unk.). Längere Zeit an der Luft aufbewahrtes Pinoresinol riecht merklich nach Vanillin.

4.269 mg gaben 10.435 mg CO<sub>2</sub> und 2.285 mg H<sub>2</sub>O.

4.316 mg > 10.590 mg CO<sub>2</sub> > 2.295 mg H<sub>2</sub>O.

3.932 mg > 4.810 mg AgJ.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (344.2): C 66.27<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5.86<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, O.CH<sub>3</sub> 18.01<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
gef. C 66.66<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; 66.92<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 5.99<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; 5.95<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, O CH<sub>3</sub> 16.16.

### Di-(*p*-Brombenzoyl-)pinoresinol.

Eine alkalische Lösung von Pinoresinol wurde mit einer ätherischen Lösung von *p*-Brombenzoylchlorid geschüttelt. Die *p*-Brombenzoylverbindung scheidet sich als weißer, krümeliger Niederschlag aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus Aceton oder Eisessig um, indem man zur siedenden Lösung bis zur beginnenden Trübung Wasser zufügt. Nadelförmige oder eisblumenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 231 bis 232°. Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff wenig löslich, ziemlich leicht löst sie sich in siedendem Aceton, Eisessig, Essigsäureäthylester und Benzol. Schwach erwärmte konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe auf.

4.249 mg gaben 8.700 mg CO<sub>2</sub> und 1.590 mg H<sub>2</sub>O.

4.815 mg > 2.515 mg AgBr.

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>: C 55.79<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 3.69<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Br 22.50<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
gef. C 55.84<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, H 4.19<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, Br 22.23<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Oxydation des Dibenzoylpinoresinols mit Chromsäure.

0.5 g Benzoat, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Essigsäure, wurde anteilweise mit 1.5 g Chromsäure versetzt. Anfänglich tritt eine lebhaftere Reaktion ein und die Lösung erwärmt sich. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten, wobei sich eine gelbgefärbte Substanz (A) abscheidet. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zufügen von Wasser ein zweites Oxydationsprodukt (B) gewinnen. Durch Ausschütteln mit Äther wurden schließlich aus der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit schöne weiße Nadeln erhalten, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Benzoësäure identifiziert werden konnten.

Substanz A. Zur Entfernung niedrig schmelzender Anteile wurde A zunächst mit Alkohol ausgekocht und dann aus Essigsäure-äthylester umkrystallisiert. Gelbstichige, zu Büscheln angeordnete Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei  $219^{\circ}$  schmolzen. In den tiefer siedenden Lösungsmitteln ist die Substanz in der Kälte schwer löslich, leicht löst sie sich hingegen in siedendem Eisessig, Aceton und Toluol. In Lauge löst sich die Substanz sehr leicht mit roter Farbe auf, beim Neutralisieren wird die Lösung gelb. Natriumkarbonatlösung löst nur in der Siedehitze geringe Mengen der Substanz mit schwach roter Farbe. Erhitzt man die Verbindung in einem Proberöhrchen, so sublimiert zuerst Benzoesäure weg und dann erhält man neben einem kohligen Rückstand geringe Mengen öligen Destillates, das intensiv nach Eugenol riecht.

4·068 mg Substanz gaben 10·04 mg  $\text{CO}_2$  und 1·465 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 4·706 mg            »            »   11·70 mg  $\text{CO}_2$    » {1·770 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ : C 67·61 $\%$ , H 4·29 $\%$ ;  
 gef. C 67·32 $\%$ ; 67·75, H 4·03 $\%$ ; 4·21 $\%$ .

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

Kampher: 0·0691 g;    Substanz: 0·067;     $\Delta = 9^{\circ}$ .

Ber. M = 568,        gef. M = 469.

Substanz B. Das mit Wasser ausgefällte Oxydationsprodukt wurde zur Reinigung in Aceton gelöst und die siedende Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Substanz wurde auf diesem Wege in Form gelber Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei  $148^{\circ}$  schmolzen. Die Verbindung ist in Lauge, Wasser und Äther unlöslich, leicht löst sie sich in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Toluol und siedendem Alkohol. Die Lösungen in Alkohol oder Aceton nehmen auf Wasserzusatz eine rötliche Färbung an.

4·380 mg Substanz gaben 11·320 mg  $\text{CO}_2$  und 2·055 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 15·60 mg            »            »   40·57 mg  $\text{CO}_2$    »   7·40 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ : C 70·99 $\%$ , H 5·36 $\%$ ;  
 gef. C 70·49 $\%$ ; 71·05, H 5·25 $\%$ ; 5·30 $\%$ .

### Einwirkung von Brom auf die Substanz B.

Eine Lösung der Substanz B in Eisessig wurde mit einer Brom-Eisessiglösung versetzt. Schon nach kurzer Zeit trat eine Trübung ein und nach Reiben mit dem Glasstabe krystallisierte das Bromderivat aus. Aus Aceton wurde die Verbindung in Blättchen erhalten, die einen schwach rötlichen Stich aufweisen und bei  $155^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser und Lauge unlöslich, in Alkohol, Aceton, Toluol und siedendem Eisessig löst sie sich leicht.

4·415 mg Substanz gaben 8·975 mg  $\text{CO}_2$  und 1·770 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ : C 57·54 $\%$ , H 4·11 $\%$ ;  
 gef. C 57·41 $\%$ , H 4·64 $\%$ .

### Oxydation des Di(-*p*-brombenzoyl-)pinoresinols.

Die Oxydation wurde in der früher geschilderten Weise in einer Lösung in Eisessig mit der eineinhalbfachen Menge Chromsäure vorgenommen. Auch hier fiel der höher schmelzende Anteil des Oxydationsproduktes sofort aus (Substanz A<sub>Br</sub>), während der tiefer schmelzende Teil (Substanz B<sub>Br</sub>) erst durch Fällen mit Wasser erhalten werden konnte.

Substanz A<sub>Br</sub>. Dieses Oxydationsprodukt ist in allen tiefer siedenden Lösungsmitteln schwer löslich. Zur Reinigung eignet sich am besten Nitrobenzol. Beim Versetzen der nitrobenzolischen Lösung mit wenig Alkohol fällt die Verbindung in gelben Blättchen aus, die bei 245° schmelzen. Die Substanz ist in Natronlauge unlöslich, färbt sich aber durch diese tiefrot.

13·62 mg Substanz gaben 26·50 mg CO<sub>2</sub> und 4·18 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>: C 52·89%, H 3·06%;

gef. C 53·18%, H 3·43%.

Substanz B<sub>Br</sub>. Das mit Wasser ausgefällte Oxydationsprodukt ist in allen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich. Aus Aceton erhält man es auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung in schwach rötlichen Kryställchen, die bei 169 bis 171° schmelzen. In Natronlauge ist die Substanz unlöslich, die Lösung in Aceton oder Alkohol nimmt auf Wasserzusatz eine rötliche Färbung an. Die Beilsteinprobe ergab die Anwesenheit von Halogen.

---