

Untersuchungen über den Tolubalsam

Über Harze und Harzsubstanzen (VII. Mitteilung¹)

Von

Alexander Rollett

(Nach Versuchen von Oskar Schneider)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In einer großen Zahl von Harzen sind nach Angaben von Tschirch² und Mitarbeiter Körper vorhanden, die, isoliert, bräunliche Pulver vorstellen, welche phenolischen Charakter besitzen und Ähnlichkeit mit den Gerbstoffen aufweisen sollen. Nach diesen Befunden bezeichnet er diese Substanzen als Resinotannole bzw. Resinotannolester und Harze, die solche in größerer Menge als Bestandteile aufweisen, mit Resinotannolresine. In einer späteren Abhandlung über „Resinole und Resinotannole“³ ändert Tschirch seine Ansicht in der Weise, daß er die Tannole als Einwirkungsprodukte von Luftsauerstoff auf Resinole bzw. deren Ester ansieht, ohne jedoch, trotz den Befunden Reinitzers⁴, seinen Arbeitsmethoden die Schuld an der Entstehung dieser Körper zu geben.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über Siambenzoe konnte Reinitzer eine empfindliche Substanz, die er Lubanbolbenzoat benennt, isolieren, welche nachgewiesenermaßen die Muttersubstanz von Tschirchs Siaresinotannol vorstellt. Durch Untersuchungen von Zinke⁵ und Mitarbeiter fand diese Tatsache ihre Bestätigung, gleichzeitig wurde die chemische Natur als Benzoesäureester des Koniferylalkohols erkannt.

Damit war die Existenz der Resinotannole, die ja von chemischer Seite immer als verdächtig zu bezeichnen war, vollkommen erschüttert, um so mehr, als in fast allen derartigen Harzen Vanillin wenigstens von einzelnen Autoren nachgewiesen werden konnte. Die von Tschirch und Mitarbeiter angewandte Arbeitsweise, die Harze mit Laugen, überhitztem Wasserdampf oder beiden zugleich zu behandeln, war bei den

¹ Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 413; 43, 1922, S. 685; 45, 1924, S. 519; 47, 1926, S. 437; 50, 1928, S. 1; 53 und 54, 1929, S. 231, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 413; 131, 1922, S. 635; 133, 1924, S. 519; 135, 1926, S. 437; 137, 1928, S. 477. ² Tschirch, Harze und Harzbehälter. ³ Chem. Centr. 1919, II, S. 673. ⁴ Arch. Pharmaz. 252, 1914, S. 341; 259, 1921, S. 1; 259, 1921, S. 60 (Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 5). ⁵ Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 423; 42, 1921, S. 447, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 423; 130, 1921, S. 447.

leicht zersetzlichen Körpern natürlich nicht geeignet, primär vorkommende Produkte zu isolieren.

Die zahlreichen früheren Untersuchungen des Tolubalsams reichen zum Teil weit zurück und gehen in ihren Ergebnissen stark auseinander, weshalb bereits Busse⁶ den Grund hiezu in den angewandten Methoden vermutete, die eine Zersetzung ursprünglicher Produkte herbeiführten.

Nach Tschirch⁷ ist der Hauptbestandteil des Tolubalsams der Benzoesäureester eines Resinotannols (Toluresinotannol), in welchem er phenolisches Hydroxyl und Methoxyl nachweisen konnte und dem er die Formel $C_{10}H_{14}O_3(OCH_3)(OH)$ zuschreibt. Weiters finden sich noch Benzoesäure und Zimtsäure sowohl frei als auch in Form ihrer Benzylester, außerdem noch geringe Mengen von Vanillin und ätherisches Öl.

Die bisherigen Untersuchungen wurden wegen der vorwiegend sauren Natur des Balsams fast durchwegs unter Verwendung mehr oder minder starker Laugen vorgenommen und war es natürlich von vornherein klar, daß Versuche bei ausschließlicher Anwendung indifferenten Lösungsmittel ein sehr mühevolleres Unternehmen vorstellen mußten und auch keine scharfe Trennung saurer und indifferenten Bestandteile zuließ, wie sie mit Laugen möglich ist. Außerdem war mit der großen Aufnahmefähigkeit der Harze für verschiedene Lösungsmittel, welche doch zum Teil den Harzcharakter bedingt, zu rechnen, die sich im Verlaufe der Versuche denn auch als ungemein erschwerend erwies.

Zur Verwendung gelangte erhärtetes Handelsprodukt, welches die typischen Eigenschaften besaß, u. zw. wurde sowohl eine frisch bezogene als auch eine alte Droge, die schon jahrelang dem Luftzutritte ausgesetzt war, der Untersuchung unterzogen. Diese letztere unterschied sich durch ihre größere Härte, als auch durch einen stärkeren Vanillingeruch und die dunklere, mehr rotbraune Farbe der gepulverten Substanz.

Von der großen Zahl der ausgeführten Versuche sollen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Zur Trennung wurde zuerst die unvollständige Löslichkeit des Balsams in einzelnen Solventien, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff, zu benutzen versucht. Das ungelöste bzw. nach Abkühlen ausgefallene Produkt wurde mehrmals mit Benzol behandelt, begann schließlich bei 98° zu sintern und gab ein Schmelzintervall von 125—160°.

Da diese Versuchsreihe keine für die Trennung verwertbaren Ergebnisse zeitigte, wurde das zerriebene Harz im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, wobei es sich mit der

⁶ B. 9, 1876, S. 833. ⁷ Arch. Pharmaz. 232, 1894, S. 559; Tschirch, Harze und Harzbehälter.

Zeit als zweckmäßig herausstellte, Substanzmengen von jeweils etwa 30 g nicht zu überschreiten, da sonst ein zu starkes Zusammenbacken in der Hülse auftrat.

Der verhältnismäßig geringe Rückstand, der außer Harzsubstanz noch Rindenteile und Sand enthielt, wurde nach verschiedenen Fehlschlägen mit stark verdünntem Azeton (1 Teil Azeton, 4 Teile Wasser) ausgekocht. Nach teilweisem Abdunsten erschienen in der Flüssigkeit Kristalle, die nach Reinigen einen Schmelzpunkt von 121° zeigten und sich nach Reaktionen und Mischschmelzpunkt als Benzoesäure erwiesen.

Der Rückstand wurde weiters derselben Behandlung, jedoch mit gleichen Teilen Azeton und Wasser, unterzogen. Bei Verwendung des lange gelagerten Versuchsmaterials schied sich aus diesen Auszügen nach einigen Wochen Stehen eine größere Menge Vanillin ab, dessen Identifizierung nach weiterer Reinigung außer aus dem Schmelzpunkt (80°), Geruch und den Reaktionen mit Eisenchlorid und Bleiessig infolge der guten Ausbeute auch durch die Elementaranalyse ermöglicht wurde.

1: 4·410 mg Substanz (exsikkatortrocken) gaben 10·280 mg CO₂ und 2·060 mg H₂O
 2: 4·510 mg „ „ „ „ 10·520 mg CO₂ „ 2·050 mg H₂O.

Ber. für C₈H₈O₃: C 63·16 und H 5·26%.

Gef. 1: C 63·57 und H 5·23%

2: C 63·62 „ H 5·08%.

Bei Verwendung des neueren Materials ließ sich Vanillin wohl an dieser Stelle, jedoch nur durch den Geruch feststellen. Der Rückstand dieser Azetonauszüge enthielt noch geringe Harzanteile, doch konnten diese nicht weiter verarbeitet werden.

Der in Äther lösliche Anteil wurde dem freiwilligen Verdunsten bei Zimmertemperatur überlassen, wodurch er nach geraumer Zeit Sirupkonsistenz annahm. In einigen Fällen schieden sich darin Kristalle ab, die jedoch zufolge der Konsistenz der Masse nicht abtrennbar waren. Auch hier wurde zuerst die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff versucht. Bei Umlösen der Auszüge aus diesem Lösungsmittel zeigte sich stets ein neuer unlöslicher Rückstand, der nach Waschen mit Petroläther als gelbbraunes Pulver zurückblieb. Nach sorgfältigem Trocknen angestellte Kontrollanalysen lieferten einen relativ niederen Kohlenstoffwert.

4·533 mg Substanz gaben 10·19 mg CO₂ und 2·73 mg H₂O.

Gef.: C 61·31 und H 5·85%.

Bei Verwendung von Chloroform an Stelle des obigen Lösungsmittels trat ein ähnlicher, wenn auch nicht so weitgehender Abfall auf (70·77% C). Weitere Versuche zeigten bereits qualitativ einen beträchtlichen Halogengehalt, der nur auf eine Kondensation mit dem Lösungsmittel zurückzuführen

war, weshalb dieses bei weiteren Arbeiten ausgeschaltet werden mußte.

Da sich der aus der Ätherlösung ausgefallene Körper in allen hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln sehr leicht löslich erwies, wurde nach dem Beispiele des Extraktionsrückstandes verdünntes Azeton (1:4) zu Hilfe genommen. Die Auszüge bildeten eine milchig getrübe Lösung, die nach einigem Stehen Kristalle abschied. Diese erreichten durch abwechselndes Umkristallisieren aus verdünntem Azeton und 20%igem Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 133°. Sie gaben mit Mangansulfat, Kobaltnitrat, Eisenchlorid und Bleiazetat die Reaktionen der Zimtsäure. Dieser Befund fand weiters durch den Ausfall der B a e y e r s c h e n Reaktion und des Mischschmelzpunktes mit reiner Zimtsäure (133°) seine Bestätigung. Durch weiteres Ausziehen mit 20%igem Alkohol ließen sich weitere Anteile dieser Säure gewinnen.

Um den Rückstand, der den gesuchten Urkörper von T s c h i r c h s Toluresinotannol enthalten mußte, weitgehendst von den noch darin enthaltenen freien Säuren zu befreien, wurde er in Azeton gelöst und noch heiß unter heftigem Rühren tropfenweise in Wasser eingegossen. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung ließ er sich von den noch darin enthaltenen Säuren soweit als möglich befreien, die, aus der wässerigen Lösung gewonnen, nur Zimtsäure nachweisen ließen.

Die ausgefällte Substanz war hellbraun und halbfest und bestand aus einer wasserhaltigen Lösung von Azeton im Harzkörper, die sich an den dem Luftinflusse ausgesetzten Teilen dunkel färbt. Trotz einer Unzahl sorgfältig ausgeführter Versuche konnte weder durch indifferente Lösungsmittel und deren Gemische noch durch Fällung mit Petroläther verschiedener Siedegrenzen eine weitere Trennung durchgeführt werden.

Aus dem Vorkommen von Vanillin war eine dem Lubanolbenzoat (Benzoat des Koniferylalkohols) entsprechende Substanz vorauszusehen und aus den in dem Balsame vorhandenen Säuren entweder auf dieses selbst oder auf die entsprechende Zimtsäureverbindung zu schließen, und mußten die Versuche diese Voraussetzung stützen, was im folgenden gelungen erscheint.

Zu diesen Versuchen wurde die Masse durch längeres Behandeln am Wasserbade vom anhaftenden Wasser und Lösungsmittel befreit und stellte sonach einen harten Kuchen vor, welcher unter anderem nachstehendes Verhalten zeigte:

1. Bei trockenem Erhitzen bildet sich ein öliges Destillat, welches intensiv nach Nelkenöl riecht.

2. Bei der Behandlung mit Natronlauge, nachträgliches Ansäuern mit Essigsäure und Reduzieren mit Zinkstaub tritt deutlicher Eugenolgeruch auf.

3. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Vanillin gebildet, welches sich durch seinen Geruch zu erkennen gibt.

4. Bei Kochen mit 5%iger Kalilauge geht alles in Lösung. Nachträgliches Ansäuern mit verdünnten Säuren fällt ein Öl aus, das nach kurzem Stehen fest wird und dann bei 60—75° schmilzt. Die feste Masse besitzt die in der Literatur für den polymeren Koniferylalkohol angegebenen Eigenschaften und liefert: bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin, in schwach alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam reduziert, Eugenol, in alkoholischer Lösung mit Bleizucker und Ammoniak ein amorphes Bleisalz.

Die saure, abgetrennte Lösung wurde zur Trockene eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Bei Abdunsten des Lösungsmittels schieden sich Kristalle von Zimtsäure (F. P. 133°) in einer Menge ab, wie sie in dem angewandten Versuchsmaterial in keinem Falle mehr frei vorkommen konnte.

5. Bei der Elementaranalyse des scharf getrockneten Körpers lieferten

4·860 mg Einwaage 13·040 mg CO₂ und 3·450 mg H₂O.

Gef.: C 73·18 und H 7·94%.

Nach mehrmaligem Trocknen, wobei die Oberfläche des Körpers eine dunkelbraune Farbe annahm, trat noch ein Ansteigen des Kohlenstoffgehaltes ein; es ließ sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob nicht bereits teilweise Zersetzung eingetreten sei. In diesem Falle gaben:

4·412 mg Substanz 12·02 mg CO₂ und 3·125 mg H₂O.

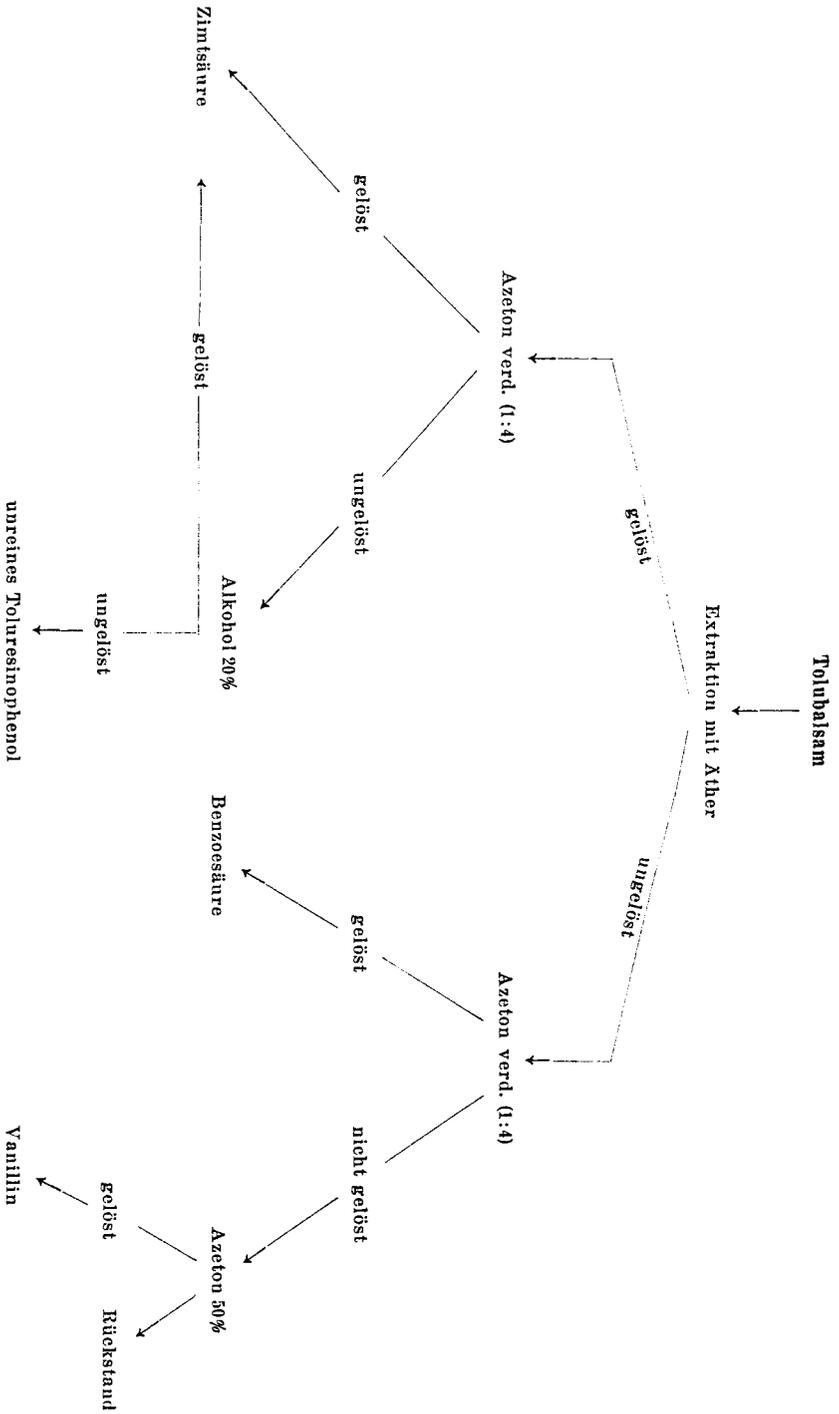
Gef.: C 74·30 und H 7·92%.

Die Masse begann bei 62° zu sintern und schmolz zwischen 68 und 75°. Da die für den Zimtsäureester des Koniferylalkohols berechneten Werte 73·55% C und 5·85% H betragen, ist zu vermuten, daß die neben dem Ester noch vorhandene und durch Behandeln mit Lösungsmittel nicht abtrennbare Substanz ein Resen oder Terpen vorstellen dürfte.

Weitere Versuche, die Trennung doch vielleicht unter Verwendung ganz schwacher Laugen zu erreichen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnisse, sondern gaben stets Produkte, die dem polymeren Koniferylalkohol entsprachen.

Die beigeschlossene Tafel soll den Überblick über die wichtigste Versuchsreihe erleichtern.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß auch in diesem Falle Tschirchs Resinotannol kein primär im Harze vorgebildeter Körper ist, sondern erst durch die Laugenbehandlung aus einem solchen entsteht. Für diesen kommt als Bestandteil einerseits Zimtsäure, andererseits das Kohlenstoffgerüst des Koniferylalkohols in Betracht, doch konnte bisher keine sichere Entscheidung getroffen werden, ob es sich, was ja am



wahrscheinlichsten ist, um den Zimtsäureester des Koniferylalkohols selbst oder um einen entsprechend gebauten Körper mit eventuell längerer Seitenkette handle.

Jedenfalls ist es bezeichnend, daß in einer Reihe von Harzen aromatische bzw. gemischt aromatisch-aliphatische Körper vorkommen, die keine Ähnlichkeit mit den im allgemeinen für Harze typisch angesehenen hydroaromatischen Substanzen aufweisen. Das Vorkommen von Vanillin in vielen Harzen ist auf den oxydativen Einfluß der Luft auf derartige Körper zurückzuführen.

Ich möchte demnach zum Unterschiede von den Resinotannolen Tschirchs für die ursprünglich in den Harzen vorkommenden Körper den ihrer Natur nach weit eher zutreffenden Namen *Resinophenole* vorschlagen.
