©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz

Von

Bortolo L. Vanzetti

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. April 1929)

Vor einer Reihe von Jahren wurden von W. Körner und B. L. Vanzetti einige Abhandlungen über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz veröffentlicht[1]. Leider sind Referate darüber an leicht zugänglichen Stellen der chemischen Fachliteratur nicht erschienen, so daß diese für die Chemie des Olivenharzes grundlegenden Arbeiten weiteren Kreisen der chemischen Forschung unbekannt geblieben sind. So mußte Reinitzer in einer vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift[2] erschienenen Abhandlung über Olivenharz annehmen, daß „sich seit dem Jahre 1888 niemand mehr mit dem Harz und dem Olivil beschäftigt hat."

Mit Rücksicht auf das Andenken meines verehrten Lehrers habe ich mich entschlossen, das Studium dieser interessanten Körperklasse wieder aufzunehmen. Die oben genannten Abhandlungen sind hier zusammenfassend und durch Hinzufügen einiger neuer Abschnitte erweitert wiedergegeben. Eine in nächster Zeit erscheinende Mitteilung wird sich insbesondere mit der Oxydation des isomeren Isolivils befassen.

Aus einem Olivenharz guter Qualität erhält man durch Extraktion mit siedendem Äthyl- oder Methylalkohol das kristallisierte Olivil in einer Ausbeute von mehr als 50%. Das Olivil verbindet sich beim Kristallisieren mit dem Alkohol in molarem Verhältnis. Die entstandenen Produkte sind alle weiß und gut kristallisiert, beständig und charakteristisch. Aus Wasser, worin es weniger löslich ist, kristallisiert es ebenfalls als Hydrat mit einem Mol Kristallwasser.

Diese Verbindungen geben bei vorsichtigem Erwärmen in einem indifferenten Gasstrom (Kohlendioxyd, Wasserstoff) das Kristallsolvens ab und man erhält das reine Olivil in glasigamorpher Form. Dieses wird nach einiger Zeit durch langsame Kristallisation undurchsichtig und ähnelt dann dem Harze, aus dem es stammt. Aus Azeton, Trimethylkarbinol oder Benzylalkohol kristallisiert es ohne Addition des Lösungsmittels.

Alle diese Produkte wurden wiederholt möglichst genauen Elementaranalysen unterworfen, wobei wir bemerkten, daß bei

[1] Körner und Carnelutti, Rend. R. Inst. Lomb. Sci. *15*, II, 1882, S. 654. Körner und Vanzetti, Rend. R. Accad. Lincei, Sc. fis. XII, I, 1903, S. 122. Körner und Vanzetti, Mem. R. Accad. Lincei, Anno CCCVIII, 1911.

[2] Monatsh. Chem. *45*, 1924, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *133*, 1924, S. 87.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Verbrennung einige Schwierigkeiten zu überwinden sind, insbesondere häufig schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. Die erhaltenen Ergebnisse berechtigten uns, dem Olivil die Formel $C_{20}H_{24}O_7$ zuzuschreiben.

Die analysierten Produkte zeigen folgende charakteristische Eigenschaften:

Olivil wasserfrei, amorph, erweicht zwischen 66—70°.

Olivil wasserfrei, sphärokristalline, harte Masse, Schmelzpunkt 142·5°.

Olivil-hydrat, prismatische, strahlenförmige Kristalle, Schmelzpunkt zirka 105°.

Olivil-methylalkoholat, prismatische, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 97°.

Olivil-äthylalkoholat, schneeweiße, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 120°.

Olivil-propylalkoholat, prismatische, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 104°.

Olivil-isopropylalkoholat, konzentrische, kleine Nadeln, Schmelzpunkt zirka 101·5°.

Olivil-allylalkoholat, prismatische, strahlenförmige Nadeln, Schmelzpunkt 100—105°.

Es wurden außerdem Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die erhaltenen Werte entsprachen den vorausgesehenen.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in wässeriger und alkoholischer Lösung ergab ziemlich hohe Werte; das Olivil und seine direkten Abkömmlinge erwiesen sich als linksdrehend. In gesättigter wässeriger Lösung (c. 0·314, 12°) wurde für Olivil erhalten:

$$[\alpha]_D^{12} = -127^0.$$

In starken Alkalien löst sich das Olivil leicht auf und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Es enthält auf eine Molekel zwei phenolische Hydroxylgruppen, die sich leicht azylieren und veräthern lassen (siehe weiter unten). Es enthält zwei Methoxylgruppen, die durch die Methode nach Zeisel leicht zu bestimmen sind.

Die trockene Destillation des Olivils liefert Kreosol.

Mit Alkalihydroxyd in konzentrierter Lösung, bei höherer Temperatur, entsteht Vanillin.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rotbrauner Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst violett wird, schließlich fällt das Olivil wieder aus.

Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren (2 : 1000) erfolgt rasche Verharzung.

Mit verdünnten organischen Säuren, insbesondere Essigsäure und Ameisensäure, erfolgt in der Wärme eine vollständige Umwandlung in das isomere Isolivil.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kochender Essigsäure läßt sich Olivil fast vollständig zu Azetvanillinsäure abbauen.

Diese Befunde lassen in der Olivilmolekel die Gegenwart von zwei vanillinartigen Gruppen erkennen. Ein schärferer Einblick in die Konstitution des Olivils war aber vom systematischen Studium der Esterifizierungsprodukte des Olivils zu erwarten, wo der störende Einfluß der phenolischen Hydroxylgruppen ausgeschaltet ist.

Das Olivil läßt sich, wie schon erwähnt, auf einfache Weise azetylieren oder alkylieren. Die Azetylierung wirkt außer auf die zwei phenolischen Hydroxyle auch auf die alkoholischen OH-Gruppen der Seitenketten und es sind die azetylierten Produkte nicht so leicht kristallisierbar wie die Stammkörper. Dagegen findet die Veresterung der Phenolhydroxyle leicht statt, die entstandenen Produkte sind wohlbestimmt und kristallisieren in deutlichen Formen; sie sind leicht zu reinigen und stabiler als das Olivil selbst. Bei diesen Körpern findet die Umsetzung in die isomere Reihe des Isolivils nicht mehr statt.

Folgende Präparate wurden dargestellt und studiert:

Dimethyl-olivil, kleine weiße Nadeln, Schmelzpunkt 156°.

Diäthyl-olivil, glänzende, strahlenförmig gruppierte kleine Nadeln, Schmelzpunkt 182°.

Dipropyl-olivil, lange, feine Nadeln, Schmelzpunkt 135·5°.

Dibenzyl-olivil, lange, feine, seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt unter 150°.

Es gelang uns auch die Darstellung partiell alkylierter Olivilderivate:

Monomethyl-olivil, wollige, strahlenförmig verteilte Nadeln, Schmelzpunkt 238°.

Monoäthyl-olivil, glänzende, strahlenförmig vereinte Nadeln, Schmelzpunkt 145°.

Daß es uns nie möglich war, zwei verschiedene monoalkylierte Produkte zu erhalten, deutet auf den sehr wichtigen Umstand hin, daß der Olivilmolekel eine symmetrische Struktur zukommt. Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab die Darstellung des gemischten Äthers, indem wir das Monomethyl-olivil äthylierten und das Monoäthyl-olivil methylierten. Beide Präparate erwiesen sich als identisch. (Kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.)

Durch Oxydation des Dimethyl-olivils mit Kaliumpermanganat (11—12 Sauerstoffatome) in alkalischer Lösung am Wasserbad erhält man in fast gleichen, zirka 50%igen Mengen Veratrumsäure und Veratroylkarbonsäure (Veratroylameisensäure[3] neben etwas Oxalsäure.

[3] B. L. Vanzetti, Rend. R. Accad. Lincei, Sc. fis. XII, II, 1903, S. 627.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Befunde bestätigen die Annahme, daß in der Molekel des Olivils zwei Vanillinreste miteinander durch eine sechsatomige Kohlenstoffkette ($C_6H_{10}O_3$) verbunden sind. In der Seitenkette befinden sich keine Doppelbindungen, sondern es scheint die Molekel gesättigt zu sein. So wirkt z. B. Brom auf das Dimethylolivil nicht durch Addition, sondern durch Substitution, was durch die beiden folgenden Präparate bewiesen ist.

Monobrom-dimethylolivil, schneeweiße, kristalline Stäbchen, Schmelzpunkt 128°.

Dibrom-dimethylolivil, strahlenförmig verteilte prismatische Nadeln, Schmelzpunkt 132°.

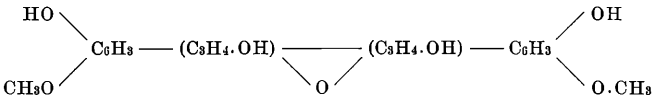
Mit $KMnO_4$ oxydiert, liefert das Dibrom-dimethylolivil die 3-Monobrom-veratrumsäure und die 3-Monobrom-veratroyl-ameisensäure.

Ozon wirkt unter gewöhnlichen Umständen auf Dimethylisolivil überhaupt nicht ein.

Mit Merkuriaazetat in konzentrierter Lösung, über 30°, lassen sich an eine Molekel Dimethyl-olivil zwei Hg-Atome fixieren, die noch zwei Essigsäurereste zurückhalten. Diese letzteren sind leicht durch zwei Chloratome mittels Natriumchlorids zu ersetzen, doch handelt es sich auch hier nicht um eine Addition, sondern um eine Substitution; es scheiden sich zwei Molekel Essigsäure ab.

In der Seitenkette entdeckt man leicht zwei alkoholische Hydroxylgruppen, da das Dimethyl- wie auch das Diäthyl- und das Methyl-äthylolivil sich mit Essigsäureanhydrid bei zirka 145° ohne Schwierigkeit azetylieren lassen. In allen Estern des Olivils bleibt die optische Aktivität erhalten. Sie sind ebenfalls linksdrehend.

Die hier beschriebenen Ergebnisse gestatten, sich von der Konstitution des Olivils ein Bild zu machen, das vorläufig im Einklang mit unserem schon früher vorgeschlagenen Konstitutionsschema steht. Hiebei wird die oben vermutete Symmetrie zu berücksichtigen sein, welche wie bei den aktiven Weinsäuren zwei asymmetrische C-Atome vorsieht. Das letzte Sauerstoffatom nehmen wir in ätherartiger Bindung an, da es keine irgendwie spezifischen Reaktionen zeigt.



Obige Formulierung berechtigt zu der Auffassung, daß das Olivil durch Kondensation von zwei Molekeln Coniferylalkohol[4], die sich an der Stelle der Äthylenbindung vereinigt haben, unter gleichzeitiger partieller Oxydation entstanden ist.

[4] Siehe z. B. Vanzetti, ibid. XVIII, 1903, S. 188.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bruttoformel des Olivils ist tatsächlich das Doppelte der Molekel des Koniferylalkohols plus einem Sauerstoffatom. Eine weitergehende Diskussion über diesen Punkt beabsichtige ich in einer folgenden Mitteilung durchzuführen, nachdem ich die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen über die Derivate des Isolivils und seiner Ester dargelegt haben werde.

Wie schon erwähnt, entsteht durch Einwirkung von verdünnten organischen Säuren (Essig- oder Ameisensäure, Konzentration 1 : 4) bei Siedetemperatur auf das Olivil quantitativ das Isolivil. (Stark lichtbrechende Prismen, Schmelzpunkt 167°.)

Auch das Isolivil kristallisiert aus seinen Lösungen, Azeton und Äther einbegriffen, unter Addition des Lösungsmittels. Im Isolivil finden wir die zwei Phenolhydroxyle und die zwei Methoxyle des Olivils wieder. Aus der Analyse geht auch das Vorhandensein der zwei Vanillinreste der Muttersubstanz hervor. Die hexakarbonische Kette dagegen, die die zwei aromatischen Reste verbindet, zeigt eine sehr verschiedene Konfiguration von derjenigen der ursprünglichen Kette.

Isolivil ist rechtsdrehend. Für die wässerige gesättigte Lösung bei 12° (c. 0·397%) findet man

$$[\alpha]_D^{12} = + 352^0.$$

Durch Alkylierung der zwei Phenolhydroxyle erhält man:

Dimethyl-isolivil, weiße, sehr kleine seidige Nadeln, Schmelzpunkt 184·5°.

Diäthyl-isolivil, glänzende kleine Nadeln, Schmelzpunkt 179·5°.

Monomethyl-isolivil, Prismen mit viereckiger Basis und zwei Endpyramiden. Mit 2 H_2O, Schmelzpunkt zirka 150°, aus Methylalkohol zirka 150°, dann 207°.

Monoäthyl-isolivil, 2 H_2O, Schmelzpunkt zirka 150°, sehr hygroskopisch, entzieht Wasser selbst dem 98%igen Alkohol.

Zum Unterschied vom Olivil konnten wir hier zwei verschiedene gemischte Äther erhalten, je nachdem wir den Monomethylkörper äthylierten oder den Äthylkörper methylierten.

Äthyl-methylisolivil, strahlenförmig gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt 192°.

Methyl-äthylisolivil, id., Schmelzpunkt 168°.

Damit ist die Annahme berechtigt, daß in der Seitenkette die oben erwähnte Symmetrie verlorengegangen ist. Die Phenolhydroxyle lassen sich auch benzylieren. Man erhält so z. B. ein Benzyl-methylisolivil. (Atlasglänzende kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.)

Von allen diesen Verbindungen wurde die genaue Zusammensetzung durch wiederholte Elementaranalysen kontrolliert und von den meisten auch das Molargewicht in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, ebenso die Zahl der Methoxyle nach Zeisel, die Löslichkeit, das Drehungsvermögen usw.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine Rückverwandlung des Isolivils oder seiner Ester in Olivil und seine Derivate fand im Laufe unserer Untersuchungen nie statt. Diese merkwürdige noch unaufgeklärte Umwandlung erinnert in mancher Hinsicht an die Pinakon-Pinakolin-Umlagerung. Sicher ist, daß auch das Isolivil keine Doppelbindung enthält. Merkuriazetat tritt damit nicht in Verbindung.

Einige Aufschlüsse über diese Frage hoffe ich durch Oxydation der Isolivilester zu erhalten. Bisher haben wir drei Oxydationsprodukte isoliert: einen sehr beständigen, gegen die meisten Reaktionsmittel ganz indifferenten Körper, eine schwer lösliche Säure, die mit ihm in enger Beziehung steht, schließlich eine zweite Säure, deren wässerige Lösungen mit Leichtigkeit quellen.

Über diese eigenartigen Körper, deren Studium ich nunmehr nach langer Unterbrechung weiterführe, werde ich in den nächsten Mitteilungen berichten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Vanzetti Bortolo L.

Artikel/Article: Über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz. 331-336