

228. J. R. Hosking und C. W. Brandt: Über die Diterpenoxyde des Harzes von *Dacrydium Colensoi* (I. Mitteil.).

[Aus d. Dept. of Scientif. and Industr. Research, Wellington, New Zealand.]

(Eingegangen am 22. Februar 1934.)

Dacrydium Colensoi oder „silver pine“ ist ein in Neu-Seeland beheimateter, häufig vorkommender Waldbaum. Er liefert ein weiches, sehr dauerhaftes Nutzholz, das oft ganz mit einer weißen, pulverigen Ablagerung bedeckt ist, die aus einer Masse von gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen, vermischt mit geringen Mengen öli-ger Bestandteile, besteht.

Die Extraktion des Holzes zwecks Isolierung der krystallinen Substanz führte zur Gewinnung eines Harzes, das bisher noch nicht untersucht worden zu sein scheint. Das Holz liefert beim Ausziehen mit Benzol 7 % eines braun gefärbten Harzes, das in 10 % saure, hauptsächlich aus Harzsäuren bestehende, und 90 % neutrale, mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanzen zerlegt werden kann. Es wurde nur der neutrale Anteil untersucht, aus dem drei bisher unbekannte, sauerstoff-haltige Diterpen-Derivate in krystalliner Form isoliert wurden, nämlich:

I. Ein Diterpenoxyd, $C_{20}H_{34}O$ | $\bar{1}$, Schmp. 29⁰, für das wir den Namen Manoyloxyd¹⁾ vorschlagen.

II. Ein Keto-diterpenoxyd, $C_{20}H_{32}O_2$ | $\bar{1}$, Schmp. 76⁰, das wir Keto-manoyloxyd²⁾ nennen wollen. Es erwies sich als identisch mit der Substanz, aus der die oben erwähnte krystalline Ausscheidung besteht.

III. Ein Trioxy-diterpenoxyd, $C_{20}H_{32}O_4$ | $\bar{1}$, Schmp. 208⁰. Dies scheint der erste Fall zu sein, daß ein Keto-diterpenoxyd oder ein Oxyditerpenoxyd in der Natur vorkommend aufgefunden worden ist. In der Literatur wird nur über das Vorkommen eines anderen Diterpenoxyds, nämlich des Dicitronelloxyds³⁾, $C_{20}H_{34}O$, berichtet; aber außer der Tatsache, daß es bicyclisch ist, ist wenig über seine Konstitution bekannt.

Nach A. Tschirch⁴⁾ sind die „Resene“ eine Klasse verhältnismäßig wenig reaktionsfähiger, neutraler Bestandteile der Harze und wahrscheinlich als sauerstoff-haltige Poly-terpene zu betrachten. Manoyloxyd scheint demnach zu dieser Klasse von Substanzen zu gehören, und wir vertreten die Ansicht, daß die reaktionsträge Natur des für die Resene charakteristischen Sauerstoffatoms der Gegenwart eines oder mehrerer Oxydringe mit einer höheren Anzahl von Gliedern im Poly-terpen-Molekül zuzuschreiben ist.

Manoyloxyd: Der bei der fraktionierten Destillation des neutralen Harzanteils erhaltene niedrigst siedende Bestandteil lieferte eine farblose, krystalline Substanz, die in reinem Zustand scharf bei 29⁰ schmolz. Analysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen bewiesen entscheidend, daß der Substanz die Formel $C_{20}H_{34}O$ zukommt. Ihre ungesättigte Natur gab sich durch sofortige Entfärbung einer alkalischen Permanganat-Lösung, sowie einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zu erkennen. Mit Tetranitromethan in

¹⁾ Nach dem bei den Maori für die Gattung *Dacrydium* gebräuchlichen Namen „Manoa“.

²⁾ In einer späteren Veröffentlichung wird gezeigt werden, daß durch Reduktion von Keto-manoyloxyd-Semicarbazon Manoyloxyd erhalten wird.

³⁾ K. E. Spornitz, B. 47, 2478 [1914].

⁴⁾ Die Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete, Leipzig [1908].

Chloroform färbte sich die Verbindung schwach gelb, und bei der katalytischen Hydrierung wurde ein Mol.-Äquivalent Wasserstoff absorbiert unter Bildung eines krystallinen Dihydro-Derivats, das sich wie eine gesättigte Substanz verhielt. Manoyloxyd muß daher tricyclisch sein und zu der Diterpen-Reihe $C_{20}H_{32}$ gehören.

Die Substanz ließ sich nicht acetylieren, kondensierte sich auch nicht mit Phthalsäure-anhydrid und entwickelte bei der Behandlung mit Methylmagnesiumjodid kein Methan — ein Beweis, daß keine Oxygruppe vorhanden ist. Mit Semicarbazid, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin fand keine Reaktion statt. Fehlingsche Lösung blieb unverändert. Bei der Zeiselschen Methoxyl-Bestimmung wurde keine Reaktion bemerkt. Ferner konnte die Substanz im Vakuum über Natrium unter Rückfluß erhitzt und wiederholt von dem Metall abdestilliert werden, ohne sich zu verändern. Diese Beständigkeit und Indifferenz gegen die angeführten Reagenzien zeigt, daß das Sauerstoffatom als Teil eines Oxydringes gebunden sein muß; bestätigt wurde diese Annahme durch den Wert der Molekular-Refraktion, der am besten mit dem für obige Formel berechneten übereinstimmte.

Keto-manoyloxyd: Die bei der fraktionierten Destillation des neutralen Harz-Anteils bei 0.4 mm zwischen 170° und 180° siedende Fraktion zeigte große Tendenz zum Krystallisieren und ließ sich leicht reinigen. Nach den Analysen und der Mol.-Gew.-Bestimmung besaß die Verbindung die Formel $C_{20}H_{32}O_2$. Sie verhielt sich gegen die üblichen Reagenzien wie eine ungesättigte Substanz. Bei der katalytischen Hydrierung in neutraler Lösung wurde ein Mol.-Äquivalent Wasserstoff leicht absorbiert; die Dihydro-Verbindung $C_{20}H_{34}O_2$ verhielt sich wie eine gesättigte Substanz. Das Molekül ist also tricyclisch. Die Keton-Natur eines der Sauerstoffatome ergab sich aus der glatten Bildung eines krystallinen Semicarbazons und Oxims. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert. Auf die Oxyd-Natur des anderen Sauerstoffatoms wurde aus den negativen Resultaten bei Ausführung der üblichen Proben auf Methoxy- oder Oxy-Gruppen geschlossen.

Trioxy-diterpenoxyd: Der Bestandteil, der aus dem Benzol-Extrakt des Holzes auskrystallisierte, besaß die Formel $C_{20}H_{32}O_4$. Die katalytische Hydrierung bewies das Vorhandensein einer doppelten Bindung. Drei Sauerstoffatome ließen sich glatt acetylieren, und der Betrag des bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid entwickelten Methans war drei Hydroxylgruppen äquivalent. Wie beim Manoyloxyd, wurden bei Vornahme der üblichen Proben auf Methoxy- und Carbonyl-Gruppen negative Resultate erhalten. Hieraus ergibt sich, daß die Substanz einen Oxydring, drei carbocyclische Ringe und eine Doppelbindung enthält.

Beschreibung der Versuche.

Das Holz wurde in Form von Sägemehl mit siedendem Benzol extrahiert, der Extrakt eingengt und zum Erkalten sich selbst überlassen. Es schied sich eine beträchtliche Menge krystalliner Substanz ab, die an der Pumpe abfiltriert wurde. Weiteres Einengen der Mutterlaugen führte zur fast quantitativen Abscheidung dieses krystallinen Bestandteils, der 8% des Gesamtharzes ausmachte. Er reagierte neutral und schmolz in reinem Zustand bei 208° . Der übrig bleibende Benzol-Extrakt wurde mit wäßrigem Alkali und Wasser ausgeschüttelt und die neutralen, in Benzol löslichen Bestandteile durch Verjagen des Lösungsmittels erhalten. Der saure An-

teil umfaßte 12% des Gesamt-Extraktes und bestand in der Hauptsache aus Harzsäuren. Der neutrale Bestandteil, der sich auf 80% des Gesamt-Extraktes belief, bildete ein zähes, dunkelgelbes Öl, das bei der Destillation (0.1 mm) folgende Fraktionen ergab: 1) 158–165° . . . 21.5 g, 2) 165–173° . . . 14.5 g, 3) 173–185° . . . 8.5 g, 4) 185–240° . . . 7.4 g, 5) Rückstand . . . 9.6 g.

Manoyloxyd: Wiederholte fraktionierte Destillation von 1) lieferte ein fast farbloses, dickliches Öl, Sdp._{0.3} 135–137°, von angenehmem Geruch. Bei Eiskühlung scheidet sich eine feste, krystalline Masse ab, die nach dem Reinigen durch Umlösen aus etwas verdünntem Methanol oder wäßrigem Aceton bei 29° schmolz. 10 g des Öls wurden im Vakuum mit Natrium unter Rückfluß 1 Stde. auf 160–170° erhitzt und das Öl dann 4-mal von dem Metall abdestilliert, das vollkommen unangegriffen blieb. Eine beträchtliche mittlere Fraktion wurde gesammelt; sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Aceton bei 29°. Die Krystalle wurden zur Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Konstanten im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1809, 0.1521, 0.1857, 0.1906 g Sbst.: 0.5476, 0.4611, 0.5633, 0.5777 g CO₂, 0.1912, 0.1611, 0.1959, 0.2007 g H₂O. — 0.0942, 0.0608 g Sbst. in 16.3, 14.6 g Benzol: Δ^t = 0.100°, 0.072°.

C₂₀H₃₄O. Ber. C 82.68,

H 11.80,

Mol.-Gew. 290.

Gef. ,, 82.54, 82.68, 82.70, 82.69, ,, 11.82, 11.85, 11.80, 11.78, ,, 289, 289.

$d_4^{16} = 0.9858$, $n_D^{16} = 1.5130$; Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₄O $\left| \bar{1} \right.$ ber. 89.14, gef. 88.54; EM_D 0.60.

$[\alpha]_D^{19} = +19.6^\circ$ (in absol. Alkohol, 5-proz. Lösung).

Das Manoyloxyd ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther, in dem es wenig löslich ist.

Katalytische Hydrierung: 4.07 g Manoyloxyd in Essigester-Lösung wurden in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit 0.07 g Platinoxyd geschüttelt. Bei 15–20° wurde 1 Mol.-Äquiv. Wasserstoff schnell absorbiert, weiteres Schütteln bei 60° oder Zusatz von frischem Katalysator bewirkte keine neue Absorption von Wasserstoff. Das hydrierte Produkt wurde im Vakuum destilliert und eine mittlere Fraktion vom Sdp._{0.2} 148° gesammelt.

0.2712, 0.1958 g Sbst.: 0.8147, 0.5887 g CO₂, 0.3006, 0.2177 g H₂O.

C₂₀H₃₆O. Ber. C 82.12, H 12.42.

Gef. ,, 81.94, 82.00, ,, 12.40, 12.44.

$d_4^{16} = 0.9758$, $n_D^{16} = 1.5052$, Mol.-Refrakt. für C₂₀H₃₆O $\left| \bar{0} \right.$ ber. 89.48, gef. 88.84.

Die gleichen Resultate wurden erhalten, als Manoyloxyd in Eisessig bei 50° katalytisch hydriert wurde. Dihydro-manoyloxyd gab mit Tetranitro-methan in Chloroform eine sehr schwache Gelbfärbung, entfärbte jedoch Brom in Tetrachlorkohlenstoff oder alkal. Permanganat-Lösung nicht. Nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° krystallisierte das Dihydro-Derivat und schmolz nach 2-maligem Umlösen aus Methanol bei 19°.

Keto-manoyloxyd: Systematisches Destillieren der bei der ursprünglichen Destillation des neutralen Öls erhaltenen Fraktionen 2, 3 und 4 führte zur Abscheidung eines Anteils vom Sdp._{0.5} 174–178°, der in der Vorlage langsam auskrystallisierte und sich durch Lösen in niedrig siedendem Petroläther und schnelles Verjagen des größeren Teils des Lösungsmittels im Vakuum reinigen ließ. So wurden, nachdem an der Pumpe die zähen Mutterlaugen

abgesaugt worden waren; gut ausgebildete, farblose, nadelförmige Krystalle erhalten. Die Substanz krystallisierte gut aus verd. Methanol oder wasserhaltigem Aceton. Schmp. nach 5-maligem Umlösen 76—77°.

o.1880, o.1844, o.1786 g Sbst.: 0.5427, 0.5333, 0.5161 g CO₂, 0.1778, 0.1753, 0.1701 g H₂O. — 0.0993, 0.1005 g Sbst. in 14.05, 15.10 g Benzol: Δ^t = 0.118°, 0.109°.

C₂₀H₃₂O₂. Ber. C 78.86, H 10.61, Mol.-Gew. 305.
Gef. „ 78.72, 78.86, 78.79, „ 10.58, 10.64, 10.65, „ 300, 305.

[α]_D¹³ = +40.4° (5-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Krystall-Messungen. Die krystallographischen Messungen des Keto-manoyloxyds wurden liebenswürdigerweise von Dr. F. Turner (Geology Dept. Otago, Universität, N. Z.) ausgeführt:

Orthorhombisches System. Axiales Verhältnis a:b:c = 0.957:1:0.688.

Vorhandene Formen, (110) (120) (101) (011).

Flächenwinkel	110 zu $\bar{1}10$	87° 26'
	110 „ 120	18° 40'
	120 „ $\bar{1}20$	55° 7'
	101 „ $\bar{1}01$	71° 26'
	011 „ $\bar{0}11$	69° 2'

Habitus, prismatisch, parallel zur C-Achse.

Das Oxim wurde durch 3-stdg. Kochen von Keto-manoyloxyd in alkohol. Lösung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumbicarbonat unter Rückfluß erhalten. Als das Filtrat langsam eingedunstet wurde, war nach 2 Tagen alles auskrystallisiert. Schmp. 146—147° (aus Methanol).

o.1985 g Sbst.: 8.0 ccm N (28°, 770.0 mm).

C₂₀H₃₃O₂N. Ber. N 4.40. Gef. N 4.99.

Semicarbazon. Eine alkohol. Lösung des Oxyds, die mit Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat versetzt worden war, krystallisierte nach 12-stdg. Aufbewahren aus. Das Semicarbazon schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 135°.

o.2003, o.1490 g Sbst.: 20.7, 15.0 ccm N (26°, 27°, 768, 769 mm).

C₂₁H₃₅O₂N₃. Ber. N 11.63. Gef. N 11.54, 11.27.

Carbonyl-Bestimmung: 0.5 g Sbst. wurde in 25 ccm einer 5-proz. Lösung von Hydroxylamin-Hydrochlorid in 80-proz. Alkohol gelöst, erwärmt und 1 Stde. sich selbst überlassen; hiernach waren 4.1 ccm 0.38-n. alkohol. KOH zum Neutralisieren der Lösung erforderlich.

C₂₀H₃₂O. Ber. für eine Carbonylgruppe 9.2, gef. 8.8.

Katalytische Hydrierung: 0.6 g Keto-manoyloxyd wurden in Essigester unter Verwendung von Platinoxyd als Katalysator hydriert. Es wurden 40 ccm Wasserstoff absorbiert; für 1 Doppelbindung ber. 44 ccm. Das Dihydro-Derivat wurde aus verd. Methanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 89—90°. Es gab keine Färbung mit Tetranitro-methan.

Identifizierung der krystallinen Ausscheidung. Bei sorgfältigem Abschaben der Oberfläche einer großen Anzahl von Holzproben wurden 0.5 g der unreinen ölig-krystallinen Ausscheidung erhalten. Sie wurde in Alkohol gelöst und durch Filtrieren von Holzteilen befreit. Der Alkohol wurde durch langsames Verdunsten bei 15—20° entfernt und der ölige Rückstand aus Petroläther bei 0° umkrystallisiert. Das Produkt wurde hierauf durch Aufstreichen auf porösen Ton von öligen Bestandteilen befreit;

es schmolz dann nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 73–74° und gab mit Keto-manoyloxyd vom Schmp. 76–77° keine Schmp.-Depression.

Trioxy-diterpenoxyd: Die beim Erkalten der konz. Benzol-Extrakte aus dem Sägemehl erhaltene, neutrale, kristalline Substanz belief sich auf 8% des Harzes. Sie wurde durch wiederholtes Umlösen aus Essigester und schließlich aus verd. Methanol gereinigt, wobei etwa 10–12-maliges Umkrystallisieren nötig war, bevor die Substanz mit dem konstanten Schmp. 208–209° erhalten werden konnte.

0.1541, 0.1451, 0.1073, 0.1435 g Sbst.: 0.4033, 0.3802, 0.2804, 0.3755 g CO₂, 0.1332, 0.1258, 0.0926, 0.1247 g H₂O. — 0.0570, 0.0129 g Sbst. in 0.5774, 0.1906 g Campher (Rast): Δ^t = 12.0°, 7.9°.

C₂₀H₃₂O₄. Ber. C 71.37, H 9.59, Mol.-Gew. 336.

Gef. „ 71.38, 71.46, 71.27, 71.37, „ 9.68, 9.71, 9.66, 9.72, „ 329, 343.

[α]_D²³ = -0.25° × 100/4.0 × 0.5 = -12.5° (4-proz. Lösung in absol. Alkohol).

Bestimmung der Oxygruppen (Zerewitinoff): 0.2402 g Sbst.: 50.95 ccm CH₄ bei Normal-Temp. und -Druck.

C₂₀H₃₂O₄. Ber. für 3(OH) 15.2. gef. 16.2.

Acetylierung: Die Substanz wurde 10 Stdn. mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat in Xylol-Lösung unter Rückfluß erhitzt. 0.7060 g des acetylierten Produktes erforderten 10.1 ccm einer 0.5-n. alkohol. KOH-Lösung zur Verseifung; ber. für C₂₀H₂₈O(O.CO.CH₃)₃ 10.0 ccm 0.5-n. KOH.

Katalytische Hydrierung: 1.35 g Sbst. absorbierten in Alkohol und Essigester unter Verwendung von Platinoxid 90 ccm Wasserstoff, die 1 Doppelbindung äquivalent sind. Nach dem Umlösen aus einem Gemisch von Essigester und Methanol schmolz das Dihydro-Derivat bei 211° und verhielt sich gegen die üblichen Reagenzien wie eine gesättigte Substanz.

229. Hermann Pauly: *Scheidung von Lignin-Komponenten.* (Mitbearbeitet von Arthur Foulon¹⁾, Otto Hansen²⁾, Otto Haberstroh³⁾, Heinrich Bailom⁴⁾ und Joseph Sextl⁵⁾.)

[Aus d. Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Eine vor nicht langer Zeit erschienene Arbeit von Leo Marion über „Lignine aus Getreidestroh, Isolierung und Fraktionierung aus Hafer- und Weizenstroh“⁶⁾ veranlaßt mich, schon jetzt über die Ergebnisse zur Scheidung von Lignin-Bestandteilen aus Winter-Roggenstroh und im Anschluß daran von solchen aus Hölzern zu berichten. Marion behandelt mit Alkohol-Benzol entfettetes und mit Wasser behandeltes Haferstroh mit Glykol-methyläther, der 0.1% konz. HCl enthält⁷⁾. Er zieht dann das Roh-Lignin mit 3-proz. Natronlauge aus und erhält ein durch Alkohol in zwei nach seiner Ansicht nicht einheitliche Fraktionen von verschiedenem Methoxyl-Gehalt trennbares Gemisch. Mit Hilfe von Äther, Äthylacetat, Aceton und Methanol gewinnt er 5 Fraktionen. Der Rückstand löst sich nur

¹⁾ Dissertat. Würzburg, 1921.

²⁾ Dissertat. Würzburg, 1923.

³⁾ Dissertat. Würzburg, 1924.

⁴⁾ Dissertat. Würzburg, 1930.

⁵⁾ Dissertat. Würzburg, 1933.

⁶⁾ C. 1932, II 722.

⁷⁾ Fuchs u. Daur, C. 1931, I 3109.