

# Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

Vierte Mitteilung:

## Notiz über das $\beta$ -Dammaroresen

Von

Alois Zinke und Erna Unterkreuter

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1918)

In den ersten drei Mitteilungen über Harzbestandteile<sup>1</sup> hat der eine von uns gemeinsam mit Hans Lieb über die Siarésinolsäure und über Bestandteile der Sumatrabenzoë berichtet. Dem Wunsche folgend, auch einen den Resenen<sup>2</sup> angehörigen Harzbestandteil in Untersuchung zu nehmen, haben wir, da uns eine größere Menge Dammarharz zur Verfügung<sup>3</sup> stand, das von Tschirch und Glimmann<sup>4</sup> isolierte  $\beta$ -Dammaroresen als geeignetes Untersuchungsobjekt herangezogen. Da die Arbeit aus äußeren Gründen unterbrochen werden muß, teilen wir nachstehend die bisherigen Ergebnisse mit.

Das Dammarharz war schon öfter Gegenstand eingehender Untersuchungen. Dulk<sup>5</sup> isolierte aus einem nicht näher

<sup>1</sup> Mon. f. Ch., 1918.

<sup>2</sup> Einteilung siehe Tschirch, Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 1906.

<sup>3</sup> Durch die liebenswürdige Vermittlung des Herrn Dr. Max Wenzing wurde uns von der Firma Ludwig Marx, in Gaden bei Wien, eine größere Menge Dammarharz, bezeichnet als »Gummi Dammar prima, Marke Batavia A«, zur Verfügung gestellt. Der Firma, sowie Herrn Dr. Wenzing danken wir an dieser Stelle bestens.

<sup>4</sup> Arch. d. Pharm., 34, 585 (1896).

<sup>5</sup> Jahrb. f. pr. Ch., 45, 16 (1848).

bezeichneten Dammarharz durch schrittweises Auslaugen mit Alkohol von verschiedener Konzentration Dammarylsäurehydrat und Dammarylsäure. Den in Alkohol unlöslichen Bestandteil trennte er durch Äther in Dammaryl, einen Kohlenwasserstoff, für den er die Formel  $C_{45}H_{72}$  aufstellt, und in einen sauerstoffhaltigen Körper. Tschirch und Glimmann haben denselben Weg eingeschlagen wie Dulk. Sie extrahierten das Dammarharz mit absolutem Alkohol und isolierten aus dem in Lösung gegangenen Anteil das  $\alpha$ -Dammarosen und die Dammarylsäure. Dem in Alkohol unlöslichen Anteil, dem  $\beta$ -Dammarosen, schreiben sie auf Grund ihrer Analysen die Formel  $C_{31}H_{52}O$  zu. Das  $\beta$ -Dammarosen, von dem Tschirch<sup>1</sup> sagt, daß es offenbar der sogenannte Kohlenwasserstoff der älteren Forscher sei, ist nach Glimmann nur in Chloroform löslich. Der Schmelzpunkt wird einmal mit  $200^{\circ}$ ,<sup>2</sup> einmal mit  $206^{\circ}$ <sup>3</sup> angegeben.

Wir haben nach dem Verfahren von Tschirch und Glimmann das  $\beta$ -Dammarosen aus dem Harze isoliert. Die Substanz zeigt annähernd den von den genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkt. Sie löst sich aber nicht nur in Chloroform, sondern auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Durch Äther wird sie den Angaben Dulks entsprechend in zwei Teile getrennt, welche die von diesem Forscher gefundene prozentische Zusammensetzung haben. Das Molekül des Kohlenwasserstoffes entspricht jedoch nicht der Formel  $C_{45}H_{72}$ , sondern, wie unsere Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, der Formel  $C_{30}H_{48}$ . Die Verbindung ist also isomer mit den aus den Amyrinen dargestellten Kohlenwasserstoffen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrilen.<sup>4</sup> Wir haben versucht, durch Oxydation, Einwirkung von salpetriger Säure und von Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung Derivate desselben herzustellen. Es ist uns aber bisher nicht gelungen, gut definierbare Verbindungen zu erhalten, weshalb Angaben hierüber vorläufig unterbleiben.

<sup>1</sup> Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl. (1906), p. 488.

<sup>2</sup> Arch. d. Pharm., 34, 589 (1896).

<sup>3</sup> Tschirch, a. a. O., p. 488.

<sup>4</sup> Vesterberg, B., 20, 1244 (1887); B., 24, 3834–3836 (1891).

Die Tatsache aber, daß im Dammarharz ein Kohlenwasserstoff mit 30 C Atomen [ $C_{30}H_{48} = 3(C_{10}H_{16})$ ] enthalten ist, dürfte insofern von Interesse sein, als in anderen Harzen (Elemiharzen, Benzoeharzen) Bestandteile mit derselben Kohlenstoffanzahl gefunden wurden. Vielleicht gehören diese Harzbestandteile einer gemeinsamen Gruppe, den Triterpenen, an.

### Experimentelles.

250 g gut gepulvertes Dammarharz wurden mit 1 l absolutem Alkohol am Rückflußkühler 2 Stunden lang gekocht. Der nicht gelöste Anteil, das  $\beta$ -Dammarosen nach Tschirch, wurde heiß abfiltriert und gut mit heißem Alkohol nachgewaschen. Getrocknet stellt die Substanz ein weißes Pulver dar, das bei  $210^\circ$  schmilzt, indem es weit früher stark zusammensintert. Die Substanz löst sich vollständig in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, teilweise löst sie sich in Äther. Zur Analyse wurde sie zunächst einmal aus Chloroform mit Alkohol umgefällt, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0·1287 g Substanz: 0·3884 g  $CO_2$ , 0·1270 g  $H_2O$ ; 0·1004 g Substanz:  
0·3040 g  $CO_2$ , 0·0981 g  $H_2O$ .

Gefunden C: 82·31, 82·58; H: 11·05, 10·94.

Die Substanz wurde noch dreimal aus Chloroform abwechselnd mit Alkohol und Aceton umgefällt. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht wesentlich, wohl aber stieg der Gehalt an Kohlenstoff und an Wasserstoff.

0·1060 g Substanz (getrocknet bei  $110^\circ$ ): 0·3400 g  $CO_2$ , 0·1124 g  $H_2O$ .;  
0·1037 g Substanz: 0·3326 g  $CO_2$ , 0·1085 g  $H_2O$ .

Gefunden C: 87·48, 87·47; H: 11·87, 11·70.

Weiteres Umfällen änderte nichts an den Analysenergebnissen. Die aus den letzten Analysen berechnete einfachste Formel würde ein sehr großes Molekulargewicht verlangen. Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch Werte um 500, woraus hervorgeht, daß die Substanz ein Gemenge ist.

Zur Trennung in Bestandteile wurde der Körper längere Zeit mit Äther in der Kälte digeriert. Ein Teil ging in Lösung, das Ungelöste bildete eine weiße, zähe Masse. Die Lösung wurde nach dem Filtrieren mit Alkohol gefällt, der abgeschiedene weiße, krystallinische Körper zur Reinigung mehrmals aus Äther mit Aceton umgefällt und nach dem Trocknen bei  $-110^{\circ}$  analysiert.

0·1007 g Substanz: 0·3263 g CO<sub>2</sub>, 0·1070 g H<sub>2</sub>O; 0·1077 g Substanz:  
0·3482 g CO<sub>2</sub>, 0·1101 g H<sub>2</sub>O; 0·1052 g Substanz: 0·3403 g CO<sub>2</sub>,  
0·1104 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub> Ber.: C 88·15, H 11·85; Gef.: C 88·37, 88·17, 88·22, H 11·90,  
11·44, 11·74.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel: Chloroform 30·52 g.

S<sub>1</sub>: 0·2075 g, S<sub>2</sub>: 0·3705 g, Δ<sub>1</sub> = 0·055°, Δ<sub>2</sub>: 0·090°, M<sub>1</sub>: 452, M<sub>2</sub>: 494.

Durch graphische Extrapolation erhält man ein Molekulargewicht von 400 gegen 408, berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>. Mehrere weitere Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben dieselben Zahlen. Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß die Substanz ein Kohlenwasserstoff (vielleicht auch ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe) C<sub>30</sub>H<sub>48</sub> ist.

Der auf oben angegebenem Wege gereinigte Kohlenwasserstoff sintert bei 165° und schmilzt unscharf bei 195°; er ist unlöslich in Alkohol, Eisessig, leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte sehr schwer mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung rotgelb und fluoresziert gelbgrün. Bei der Salkowskischen Reaktion färbt sich die Schwefelsäure und das Chloroform gelb. Bei der Liebermann'schen Cholestolprobe färbt sich die Flüssigkeit zuerst schwach rosa, dann wird sie rasch violett. Löst man wenig Substanz in Chloroform, fügt etwas Essigsäureanhydrid und einige Tropfen Schwefelsäure zu (Liebermann-Burchard's Reaktion), so färbt sich die Lösung gelb, dann blutrot und schließlich braunviolett.

Der in Äther ungelöst gebliebene Anteil wurde zur Reinigung mehrmals aus seiner Lösung in Chloroform mit Alkohol gefällt und dann bei 110° getrocknet. Die Substanz

sintert bei  $200^{\circ}$  und schmilzt unscharf bei  $225$  bis  $230^{\circ}$ , ist unlöslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther, leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich sehr wenig mit schwach gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung rot und fluoresziert intensiv grün. Bei der Reaktion nach Salkowski färbt sich das Chloroform gelb, die Schwefelsäure rotgelb, bei der Liebermann-Burchard'schen Probe färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann rot, blutrot, violett und schließlich violettblau.

Wie die Analyse zeigt, enthält die Substanz Sauerstoff.

$0\cdot1098\text{ g}$  Substanz:  $0\cdot3492\text{ g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot1140\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ ;  $0\cdot1020\text{ g}$  Substanz:  
 $0\cdot3248\text{ g}$   $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot1072\text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef.: C  $86\cdot73$ ,  $86\cdot85$ ; H  $11\cdot62$ ,  $11\cdot76$ .

Da keine Gewähr für die Einheitlichkeit dieser Substanz gegeben ist, wird von der Aufstellung einer Formel abgesehen.