

# Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

Fünfte Mitteilung:

## Notiz über den Abbau der *d*-Sumaresinolsäure

Von

Alois Zinke

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1919)

Wie ich mit Hans Lieb gezeigt habe,<sup>1</sup> erhält man durch Einwirkung von Chromsäure auf *d*-Siaresinolsäure in essigsaurer Lösung eine schön krystallisierte Säure von der Zusammensetzung  $C_{27}H_{40}O_4$ . Ich habe nun die der *d*-Siaresinolsäure isomere *d*-Sumaresinolsäure,<sup>2</sup> von der ich noch eine kleine Menge besaß, der Oxydation unter denselben Bedingungen unterworfen. Als Reaktionsprodukt resultierte eine gut krystallisierte Säure, der, wie aus den Analysen hervorgeht, ebenfalls die Formel  $C_{27}H_{40}O_4$  zukommt. Die neue Verbindung ist also isomer dem Oxydationsprodukt der *d*-Siaresinolsäure. Auch hier werden bei der Oxydation 3 C- und 8 H-Atome abgespalten. Es dürfte also auch im Molekül der *d*-Sumaresinolsäure eine Propyl- oder Isopropylgruppe vorhanden sein, so daß ihre Formel in  $C_{26}H_{40}O_2 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$  aufgelöst werden kann.

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 39, 633 (1918).

<sup>2</sup> Ibid, 219,

Zum Unterschied von der *d*-Sumaresinolsäure ist ihr Oxydationsprodukt in wässrigen Alkalien nicht löslich. Sehr hübsch krystallisiert das Bariumsalz der neuen Säure, jedoch kann man es nicht ganz analysenrein erhalten, da es sich beim Umkrystallisieren zersetzt. Wie aus der Titration, sowie aus der Bariumbestimmung im Salze hervorgeht, enthält sie eine Carboxylgruppe. Da ich mir derzeit keine neuen Mengen an Sumatrabenzoe verschaffen kann, muß ich die Fortsetzung dieser Untersuchung auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

Ich möchte noch erwähnen, daß es mir gelungen ist, die Säure  $C_{27}H_{40}O_4$  aus *d*-Siaresinolsäure weiter zu einer krystallisierten Verbindung abzubauen. Über diese Versuche, deren Fortsetzung mir Herr Prof. Fr. Reinitzer dadurch ermöglichte, daß er mir in liebenswürdigster Weise eine größere Menge an Siambenzoeharz zur Verfügung stellte, sowie über Versuche mit den Amyrinen aus Elemiharz werde ich später berichten.

Meinem hochverehrten Vorstand, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal sage ich für die Förderung meiner Arbeiten, sowie für das Interesse, das er ihnen entgegenbringt, meinen wärmsten Dank.

### Experimentelles.

An dieser Stelle möchte ich eine kleine Beobachtung über die Löslichkeit der Sumatrabenzoe in Äther nachtragen. In der Mitteilung über Bestandteile der Sumatrabenzoe<sup>1</sup> haben Lieb und ich angegeben, daß sich das Harz nicht vollständig in Äther löst, während Lüdy<sup>2</sup> das Gegenteil findet. Richtig ist, daß das Harz bis auf die holzigen Verunreinigungen in Äther löslich ist, wenn man, was Lüdy getan hat, nur wenig Lösungsmittel nimmt. Fügt man jedoch zu dieser ätherischen Lösung einen Überschuß an Äther zu, so wird ein weißer flockiger Körper ausgefällt, den ich bisher noch nicht weiter untersucht habe. Nimmt man von vornherein größere Mengen

---

<sup>1</sup> Mon. f. Chem., 39, 223 (1918).

<sup>2</sup> Arch. d. Pharm., 231, 50 (1893).

an Äther, so bleibt dieser Anteil des Harzes anscheinend ungelöst. Ähnlich verhält sich nach einer Beobachtung von Prof. Reinitzer<sup>1</sup> eine ätherische Lösung von Siambenzoeharz.

### Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus *d*-Sumaresinolsäure.

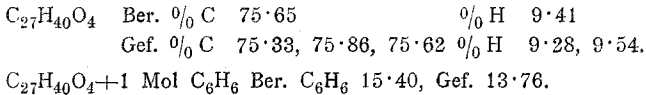
0.5 g *d*-Sumaresinolsäure gelöst in 25 cm<sup>3</sup> Eisessig wurden mit einer Lösung von 0.5 g Chromsäure in 20 cm<sup>3</sup> 75 prozentiger Essigsäure versetzt und das Gemisch am schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Nach einstündigem Erwärmen wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Der weiße flockige Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die neue Säure löst sich in der Kälte in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigäther und Chloroform. Beim Verdunsten der Lösungsmittel bleibt sie zum Teil krystallisiert zurück. In der Hitze ist sie löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Wenig löst sie sich in Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignen sich am besten Eisessig oder Benzol. Bei Verwendung des ersteren muß man die siedende Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzen, dann etwas abkühlen lassen und abermals aufkochen. In der Siedehitze scheidet sich dann die Verbindung in kleinen Nadelbüscheln aus. Vollständig rein erhält man sie aber nur aus Benzol. Die aus diesem Solvens erhaltenen derben prismatischen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallbenzol, das jedoch zum Teil wohl schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig aber erst im Vakuum bei 150° entweicht. Die reine Verbindung schmilzt bei 260 bis 261° (unkorr.). In konzentrierter Schwefelsäure ist sie bei schwachem Erwärmen mit zitronengelber Farbe löslich. Bei der Reaktion nach Salkowski färbt sich die Schwefelsäure gelb, während das Chloroform farblos bleibt. Die Liebermann'sche Cholestolprobe ergibt ebenfalls nur eine Gelbfärbung.

---

<sup>1</sup> Privatmitteilung.

**Analysen:**

- 4·172 mg Substanz (aus Essigsäure, lufttrocken) gaben 11·52 mg CO<sub>2</sub> und 3·46 mg H<sub>2</sub>O.  
 4·760 mg Substanz (aus Benzol, getrocknet im Vakuum bei 150 bis 160°) gaben 13·24 mg CO<sub>2</sub> und 4·06 mg H<sub>2</sub>O.  
 3·585 mg Substanz (wie vorher) gaben 9·94 mg CO<sub>2</sub>.  
 4·142 mg Substanz (aus Benzol, lufttrocken) verloren beim Trocknen im Vakuum bei 150 bis 160° 0·557 mg.

**Titration.**

0·5462 g Substanz verbrauchten in alkoholischer Lösung zur Neutralisation, bei Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator, 11·02 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n.-Barytflauge. Daraus ergeben sich 0·203  $\frac{0}{10}$  saure Wasserstoffatome gegen 0·235  $\frac{0}{10}$  für die Formel C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Der etwas zu tiefe Wert ist wohl dadurch bedingt, daß sich bei der Titration das Bariumsulfat ausscheidet und freie Säure einschließt, die sich dadurch der Neutralisation entzieht.

**Bariumsulfat.**

Das bei der Titration (siehe oben) abgeschiedene Salz wurde abgesaugt und zuerst mit wässrigem, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Salz krystallisiert aus Alkohol, in dem es in der Siedehitze löslich ist, in feinen Nadelbüscheln. Die alkoholische Lösung reagiert alkalisch. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, durch kochendes Wasser wird es hydrolysiert. In heißem Aceton löst es sich, die alkalisch reagierende Lösung scheidet aber bei kurzem Kochen einen weißen flockigen Niederschlag (Bariumhydroxyd?) aus.

Ein aus Alkohol fünfmal umkrystallisiertes, lufttrockenes Salz verlor beim Trocknen im Vakuum nicht nennenswert an Gewicht.

0·0754 g der getrockneten Substanz gaben 0·0172 g BaSO<sub>4</sub>.

