

Über die sauren Bestandteile des Sandarakharzes

Von

Alexander Rollett

(Nach Versuchen von Peter Tabakoff und Stefan Feimer)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1928)

Über die Bestandteile des Sandarakharzes, welches bis auf eine geringe Menge von alkaliunlöslichen Produkten fast durchwegs aus sauren Anteilen besteht, sind in der Literatur verschiedene, zum Teil widersprechende Angaben zu finden. So führt das Biochemische Handlexikon¹ in verschiedenen Abschnitten fünf Säuren an, die auf verschiedenen Wegen gewonnen wurden, jedoch keinen Schluß, weder auf ihre gleichzeitige Anwesenheit noch auf ihre wenigstens teilweise Identität, zu ziehen gestatten.

In der angeführten Literatur, die zum Teil im Original nicht zugänglich war, sind zwei verschiedene Aufarbeitungen zu unterscheiden. Erstens die Trennung des in Kalilauge gelösten Harzes durch Einwerfen von festem Ätzkali in zwei Säuren² (Sandaracolsäure F. P. 140°, unlöslich, Callitrolsäure F. P. 248°, löslich in überschüssigem Ätzkali), anderseits die Trennung durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Ammon- und Natriumkarbonatlösung in drei Säuren³ (Sandaracinsäure F. P. 186—188°, Sandaracinsäure F. P. 265—275° (zers.) und Sandaracopimarsäure F. P. 170°) und Reinigen derselben über ihre Bleisalze. Mit Ausnahme der letzteren und der Callitrolsäure sind alle diese amorph und weichen die Angaben über ihre Zusammensetzung in beträchtlichen Grenzen voneinander ab.

Durch weitere Verfolgung und Zusammenziehung der einzelnen Aufarbeitungsmethoden war der Weg gegeben, die Identität der verschiedenen Säuren aus den einzelnen Gewinnungen zu vergleichen, bzw. sie weiter zu zerlegen. Es wurde demnach zuerst die Trennung in Sandaracolsäure und Callitrolsäure durchgeführt.

Die so erhaltene Sandaracolsäure schmolz als Rohprodukt bei 140° (unkorr.), über das Bleisalz gereinigt bei 192° (unkorr.) und stellt ein amorphes, schwach braungelb gefärbtes Pulver vor, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Weitere Versuche, kristallisierbare Säuren durch Dialyse der Kaliumsalze des Rohkörpers zu erhalten, ergaben nach An-

¹ Biochemisches Handlexikon (Abderhalden), 7. Bd.

² Tschirch und Balzer, Arch. d. Pharm. 234, 239 (1896). Balzer, Diss. Bern 1896.

³ Wolf, Diss. Bern 1906. Henry, Diss. London 1901.

säuern des Dialysats nur eine verschwindend geringe Menge einer Substanz, welche bei etwa 80–90° schmolz, während der Dialysatorinhalt nach Fällen mit Säure einen Schmelzpunkt von 190° aufwies. Auch durch Einwirkung von Brom auf die Sandaracolsäure ließen sich keine kristallisierbaren Produkte erzielen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. 10%iger Schwefelsäure, werden sie in Produkte umgelagert, welche einen Schmelzpunkt bis 212° aufwiesen. Bei Behandlung mit wässrigem Ammonkarbonat konnte aus der Sandaracolsäure ein Körper isoliert werden, der der Sandaracinsäure Wolf⁴ entspricht. Der Schmelzpunkt wurde mit 190° (unkorr.) bestimmt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind ebenfalls auf 0·3% mit seinen Angaben identisch.

Durch Ausschütteln der restlichen Ätherlösung mit Natriumkarbonat konnte die darin noch enthaltene Hauptmenge entzogen werden, die durch Säuren in amorphen Flocken ausgefällt wird. Über das Bleisalz gereinigt, zeigt sie einen Schmelzpunkt von 199° (unkorr.). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde kein Azetylderivat erhalten, jedoch ein Ansteigen des Schmelzpunktes auf 223° (unkorr.) beobachtet. Da die Analysen dieser Substanz mit denen des Ausgangsmaterials identisch sind, ist auch hier auf eine Umlagerung zu schließen, welche gleichzeitig den von Wolf⁴ gefundenen Zersetzungspunkt (265–275°) erklären ließe.

Während diese beiden Säuren, welche unlösliche Bleisalze bilden, nicht kristallisiert gewonnen werden konnten und über die betreffs Reinheit und Einheitlichkeit noch berechtigte Zweifel bestehen, ließ sich aus der stark alkalischen Mutterlauge der ersten Trennung durch Ausfällen mit Säure eine Substanz gewinnen, die ein lösliches Bleisalz bildet und welche sonach durch Versetzen mit Bleiazetat von den vorgenannten Körpern getrennt werden konnte. Nach monatelangem, langsamem Abdunsten der alkoholischen Lösung wurde eine geringe Menge von Kristallen erhalten, die in eine zähe Masse eingebettet waren und welche sich zuerst durch Aussuchen oder Abschlämmen mit möglichst wenig Alkohol und sodann durch Umkristallisieren trennen und reinigen ließ. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 263° (unkorr.). Die Elementaranalyse des sorgfältigst getrockneten Körpers ergab einen beträchtlich niedrigeren Kohlenstoff-, dagegen höheren Wasserstoffwert als bisher und deutet auf die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ hin.

Die auf dem zweiten Wege aus den Bleiazetatmutterlauge der Sandaracinsäure gewonnene Sandaracopimar-säure konnte infolge der geringen Ausbeuten nur bis zu einem Schmelzpunkt 248° (unkorr.) umkristallisiert werden, doch lag der Mischschmelzpunkt mit reiner Callitrolsäure (263° uncorr.) bei 254°, was außer den gleichen Eigenschaften sowie im Hin-

⁴ Wolf, Diss. Bern 1903.

blick auf die erfahrungsgemäß hohen Schmelzpunktdpressionen derartiger Substanzen schon durch geringe Verunreinigung und schließlich auch auf die Elementaranalyse, welche innerhalb 0·2% dieselben Werte ergab, auf die Identität der beiden Körper schließen läßt. Derivate der Sandaracopimar-, bzw. Callitrolsäure konnten mangels Materials nicht dargestellt werden.

Zusammenfassend ist demnach zu sagen, daß im Sandarakharz mindestens drei Säuren wahrscheinlich sind, von denen die ersten beiden (Sandaracin- und Sandaracinolsäure) ihres amorphen Zustandes sowie ihrer leichten Umlagerung wegen (Sandaracinolsäure) nicht mit Sicherheit charakterisiert werden können, während für die dritte, welche aus verschiedenen Darstellungen schön kristallisiert und von konstantem Schmelzpunkt erhalten wurde, aus den diversen Analysen-Ergebnissen auf eine Formel $C_{20}H_{30}O_3$ schließen läßt, weshalb auch der ältere Name Callitrolsäure (deren Beschreibung sich auch mit dem angeführten Material am besten deckt) hiefür vorge schlagen sein möge.

Experimenteller Teil.

Das nach vorzitierten Literaturangaben gereinigte und von Bitterstoffen befreite Harz wurde durch Ätzkali in zwei Bestandteile getrennt. Das Kaliumsalz der Sandaracolsäure fällt hierbei als schwere, zähe Masse aus, welche bei Durchrühren seidenartig glänzende Schlieren zeigt. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und Versetzen mit Wasser löst es sich binnen kurzem auf. Die durch Salzsäurezusatz gewonnene freie Säure wurde nach dem Trocknen in Alkohol gelöst und durch Versetzen mit alkoholischem Bleiazetat als Bleisalz gefällt, aus welchem in Alkoholaufschwemmung eingeleiteter Schwefelwasserstoff die Sandaracolsäure in Freiheit setzte. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Behandlung erreichte sie einen Schmelzpunkt von 192° (unkorr.).

Die Elementaranalyse ergab:

4·338 mg Substanz gaben 12·35 mg CO_2 und 3·86 mg H_2O .

Gef.: 77·65% C; 9·95% H.

Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wurde ein leicht zersetzlicher Körper erhalten, der, aus Essigester umgelöst, einen Schmelzpunkt von 226° (zers.) aufwies, nicht kristallisierbar und augenscheinlich nicht einheitlich war.

Durch Erhitzen der Sandaracolsäure, welche zur leichteren Benetzung mit etwas Alkohol angefeuchtet war, mit 8—10%iger Schwefelsäure am Wasserbad stieg der Schmelzpunkt auf 212° an. Im Filtrat war Zucker nicht nachzuweisen.

Zur Dialyse wurde die Sandaracolsäure in 0·5%iger Kalilauge gelöst und in einem Filter nach Morochowetz, um Hydrolyse zu vermeiden, der Einwirkung von 0·5%iger Lauge

ausgesetzt. Die abgelaufene Lösung ließ nach Ansäuern eine kleine Menge eines Körpers ausfallen, der einen Schmelzpunkt von unscharf 80° zeigte. Durch Behandlung mit Schwefelsäure am Wasserbad wie oben tritt eine Erhöhung auf 98° ein. Die in der Hülse zurückgebliebene Substanz ergab nach Ansäuern einen Schmelzpunkt von 190° .

Aus der vom Kaliumsalze der Sandaracolsäure abgossenen stark alkalischen Flüssigkeit fiel durch Säurezusatz die Callitrolsäure als weißer, amorpher Körper aus. Durch Versetzen mit Bleiazetat entstand ein schwacher Niederschlag (Sandaracolsäure), der abfiltriert wurde. Nach monatelangem Stehen der alkoholischen Lösung schied sich durch freiwilliges Abdunsten ein Bodenkörper aus, der, abermals derselben Behandlung unterworfen, farblose Nadeln ergab. Nach weiterer Reinigung aus Alkohol schmolz er bei 263° (unkorr.). Er ist wie alle Säuren des Sandarakharzes in den meisten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Die im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknete Substanz ergab:

3·710 mg Substanz gaben 10·26 mg CO_2 und 3·19 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_3$: 75·43% C; 9·50% H.

Gef.: 75·42% C; 9·65% H.

Weiters wurden sowohl das gereinigte Harz als auch insbesondere die Sandaracolsäure in Äther gelöst und der Ausschüttelung mit 0·1%igem Ammonkarbonat unterworfen. Der durch Säuren aus den gesammelten Lösungen ausgeschiedene Körper wurde nicht kristallisiert erhalten und entspricht seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach der Sandaracinsäure Wolfs. Er bildet ein schwer lösliches Bleisalz.

3·979 mg Substanz gaben 11·09 mg CO_2 und 3·55 mg H_2O .

Gef.: 76·02% C; 9·98% H.

Versuche zur Darstellung des Methylesters durch Behandeln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat gaben einen amorphen Körper mit F. P. 159° (unkorr.).

4·263 mg Substanz gaben 11·46 mg CO_2 und 2·82 mg H_2O .

Gef.: 73·32% C; 7·40% H.

Die restliche, nach der Gewinnung der Sandaracinsäure verbleibende Ätherlösung wurde weiters mit 0·1%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die so gewonnene Sandaracinsäure stellt den Hauptanteil vor und erreichte, auf die vorher beschriebene Weise über das Bleisalz gereinigt, den Schmelzpunkt von 199° (unkorr.).

4·168 mg Substanz gaben 11·84 mg CO_2 und 3·82 mg H_2O .

Gef.: 77·47% C; 10·25% H.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß stieg der Schmelzpunkt allerdings auf 223° (unkorr.) an, doch

gab die Analyse ähnliche Werte wie das Ausgangsmaterial, so daß nur auf eine Umlagerung geschlossen werden kann.

4·32 *mg* Substanz gaben 12·21 *mg* CO₂ und 3·82 *mg* H₂O.

Gef.: 77·11% C; 9·90% H.

Die von der Reinigung der Sandaracinsäure über das Bleisalz herstammenden Filtrate wurden durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Durch Säurezusatz fällt die Sandaracopimarsäure in weißen Flocken aus. Nach freiwilligem Abdunsten ihrer Lösungen in Alkohol schieden sich körnige Kristalle ab, die ihrer geringen Menge halber nicht weiter gereinigt werden konnten. Sie zeigten als Rohprodukt einen Schmelzpunkt von 248° (unkorr.). Ihr Mischschmelzpunkt mit Callitrolsäure (F. P. 263° uncorr.) lag bei 254°. Hieraus ist auf die Identität der beiden Säuren zu schließen, welche Annahme auch durch die Analyse bestätigt wird.

4·786 *mg* Substanz gaben 13·32 *mg* CO₂ und 4·08 *mg* H₂O

3·993 *mg* „ „ 11·04 *mg* CO₂ und 3·50 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₃₀O₃: 75·43% C; 9·50% H.

Gef.: 75·88, 75·40% C; 9·54, 9·81% H.

Gef. für Callitrolsäure: 75·42, 75·70% C; 9·65, 9·63% H.
