

Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz

(I. Mitteilung)

Von

MILOŠ MLADENOVIC und HANS LIEB

Aus den Medizinisch-chemischen Instituten der Universitäten
in Zagreb und Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Februar 1931)

Bei der Aufarbeitung großer Mengen von Manila-Elemiharz, „weich“, zur Gewinnung der α -Elemisäure machten wir die Beobachtung, daß beim Umkristallisieren der rohen Säure aus Alkohol den letzten kristallinen Abscheidungen ein Produkt beigemischt ist, welches einen um etwa 8—9° höheren Schmelzpunkt aufwies als die α -Elemisäure. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelang es uns, eine Säure vom konstanten Schmelzpunkt 281° C (unkorr.) in geringer Menge zu isolieren, die wir vorläufig als γ -Elemisäure bezeichnen wollen, da die Bezeichnung „ β -Säure“ bereits von TSCHIRCH¹ für ein allerdings amorphes, nicht weiter charakterisiertes und sicher nicht einheitliches saures Produkt vom Schmelzpunkt 75—76° gebraucht wurde. Später konnten wir die Säure auch aus nieder schmelzenden Anteilen der rohen Elemisäure isolieren.

Die γ -Elemisäure kristallisiert am besten aus Äthylalkohol in langen, farblosen Nadeln. In anderen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Methylalkohols, ist sie in der Kälte schwer löslich und unterscheidet sich auch dadurch von der α -Säure. In Essigsäureanhydridlösung gibt sie mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaktion. Sie ist ebenfalls optisch aktiv, dreht *aber stark nach rechts* ($[\alpha]_D^{20} = +68.76^\circ$ in Methylalkohol) und addiert kein Brom. Gegen Alkalien verhält sie sich genau so wie die α -Säure. Aus der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich für die neue Harzsäure die Bruttoformel $C_{30}H_{50}O_8$. Eine Bestätigung erfährt diese Formel durch die Ergebnisse der Titration, die Analysen eines kristallisierten Kaliumsalzes und eines kristallisierten *Azetyl-*

¹ Arch. Pharmaz. 240, 1902, S. 398.

produktes. Von den drei Sauerstoffatomen gehören also auch bei dieser Säure zwei einer Karboxylgruppe und eines einer Hydroxylgruppe an. Die Azetylverbindung kristallisiert aus Azeton in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 180° C (unkorr.). Ihr optisches Drehungsvermögen in Äthylalkohol beträgt $[\alpha]_D^{20} = +59 \cdot 17^{\circ}$.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der γ -Elemisäure und Eigenschaften.

6 kg Harz werden in Benzol gelöst und die ätherischen Öle mit Wasserdampf abgeblasen. Der zurückbleibende Harzkuchen wird wieder in Benzol gelöst, die benzolische Lösung in mehrere Teile geteilt und zu jedem Teil, entsprechend etwa 500 g Harz, 30—40 cm³ 10%ige Natronlauge gegeben und nun langsam und vorsichtig gemischt. Nun erst setzt man im Scheidetrichter das der Flüssigkeit entsprechende Volumen Wasser zu und mischt neuerlich vorsichtig, um nicht untrennbare Emulsionen zu erhalten. Nach Trennung der beiden Schichten läßt man den wässrig-alkalischen Auszug abfließen, verdünnt ihn mit demselben Volumen Wasser und setzt bis zur kongosauren Reaktion konzentrierte Salzsäure zu. Dabei scheidet sich die rohe Elemisäure ab. Die im Scheidetrichter zurückgebliebene benzolische Lösung wird nun noch zweimal in gleicher Weise behandelt und dann erst mehrmals wie vorher, aber *unter Schütteln* mit Lauge extrahiert. Auf diese Weise gewinnt man ein Rohprodukt im Gewichte von etwa 600—800 g (je nach der Beschaffenheit des Harzes).

Durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man die α -Elemisäure in einer Ausbeute von etwa 6% des angewendeten Harzes. Die letzten Abscheidungen zeigen nun einen Schmelzpunkt von 229 — 230° . Beim Behandeln derselben mit wenig Alkohol bleibt die schwerlösliche γ -Säure zurück. Aber auch aus niedriger schmelzenden kristallinischen Abscheidungen der rohen Elemisäure ließen sich kleine Mengen der neuen Verbindung isolieren. Die Säure, die am besten aus Äthylalkohol umkristallisiert werden kann, löst sich in Methylalkohol leichter, während sie in Äther, Azeton, Essigester, Chloroform, Benzol nur sehr schwer löslich ist. Beim Unterschichten einer Lösung der Säure in Essigsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht an der

Berührungsfläche ein roter Ring, über dem sich nacheinander ein violetter, ein blauer und ein grüner Ring bilden. Nach einiger Zeit verschwinden der blaue und violette Ring; die Flüssigkeit färbt sich grün und nur der unterste, rotviolette Ring bleibt längere Zeit bestehen. Die Lösung der Säure in Chloroform gibt auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid beim Unterschichten mit konzentrierter Schwefelsäure einen violetten Ring. Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4·424 mg Substanz gaben 12·74 mg CO₂, 4·39 mg H₂O
 4·002 mg „ „ 11·52 mg CO₂, 4·00 mg H₂O
 4·001 mg „ „ 11·55 mg CO₂, 3·96 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₃ (458·4). Ber.: C 78·53, H 11·00%.

Gef.: C 78·54, 78·51, 78·73%; H 11·11, 11·19, 11·07%.

Titration: 7·864 mg Substanz wurden in 10 cm³ Alkohol gelöst, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, und verbrauchten 1·67 cm³ *n*/100 NaOH. -- 7·71 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·65 cm³ *n*/100 NaOH.

Ber. für 1 COOH: 9·82%.

Gef.: 9·56, 9·63%.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

0·309 mg Substanz in 2·198 mg Kampfer: $\Delta = 11\cdot2^\circ$ ($K = 38$).

Ber.: 458·4.

Gef.: 477.

Bestimmung der spezifischen Drehung (Methylalkohol als Lösungsmittel).

$$d = 0\cdot7949, \quad p = 0\cdot805, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = +0\cdot44^\circ. \quad [\alpha]_D^{20} = +68\cdot76^\circ.$$

Kaliumsalz.

0·4 g Säure werden mit überschüssiger 10%iger Kalilauge erhitzt. Es bildet sich eine kleisterartige Masse, die sich beim Kochen erst auf Zusatz einer großen Menge Wasser löst. Aus der heiß filtrierte Lösung scheidet sich erst nach dem Einengen auf ein kleines Volumen das Kaliumsalz in farblosen, dünnen Kristallnadeln aus. Diese werden auf der Nutsche gesammelt und mit immer verdünnterer Kalilauge gewaschen. Reines Wasser hydrolysiert sofort. Das Salz ist in allen organischen Lösungsmitteln

leicht löslich, kann aber daraus nicht kristallinisch erhalten werden. In lufttrockenem Zustand enthält es 2 Mol. Kristallwasser.

5·988 mg Substanz verloren beim Trocknen im Vakuum bei 125° 0·405 mg
 4·057 mg lufttrockene Substanz 0·670 mg K₂SO₄
 4·190 mg „ „ 10·37 mg CO₂, 3·75 mg H₂O
 C₃₀H₄₉O₃K·2 H₂O (532·52). Ber.: H₂O 6·76, K 7·34, C 67·60, H 10·03 %
 Gef.: 6·76, K 7·41, C 67·50, H 10·02 %.

Azetylierung der Säure.

Zu diesem Zwecke wurden 0·2 g Säure in etwa 4 cm³ eines Gemisches gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin gelöst und diese Lösung 24 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag gesammelt, mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Azeton umkristallisiert. Zur Entfärbung wurde einmal Tierkohle verwendet. Da das Azetylprodukt in Azeton ziemlich leicht löslich ist, kristallisiert es erst beim Einengen auf ein kleines Volumen in farblosen, langen, seidenglänzenden, rosettenförmig angeordneten Nadeln aus. Es ist in Äther, Azeton, Chloroform, Äthylalkohol, Benzol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 180° C (unkorr.). Beim Trocknen im Vakuum bei 120° erleidet das lufttrockene Produkt keinen Gewichtsverlust.

4·378 mg Substanz gaben 12·29 mg CO₂, 4·15 mg H₂O
 3·780 mg „ „ 10·59 mg CO₂, 3·56 mg H₂O
 3·960 mg „ „ verbrauchten bei der Azetylbestimmung nach PREGL-SOLTYS 0·77 cm³ n/100 NaOH
 4·655 mg Substanz verbrauchten 0·90 cm³ n/100 NaOH.
 C₃₃H₅₂O₄ (500·42). Ber.: C 76·73 %, H 10·48 %, CH₃CO 8·60 %
 Gef.: C 76·56 %, 76·41 %; H 10·61, 10·54 %;
 CH₃CO 8·37, 8·32 %.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Azeton als Lösungsmittel:

$$d = 0·7934, \quad p = 2·389, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = +1·10^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +58·03^\circ.$$

b) Alkohol als Lösungsmittel:

$$d = 0·8065, \quad p = 1·467, \quad l = 100 \text{ mm}$$

$$\alpha_D^{20} = +0·70^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +59·17^\circ.$$