

# Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

(VI. Mitteilung)

## Ein neues Oxydationsprodukt der $\alpha$ -Elemolsäure

Von

MILOŠ MLADENVIĆ

(Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Zagreb,  
Vorstand Prof. Dr. F. BUBANOVIĆ)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1932)

Wie schon in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> über die Elemonsäure erwähnt wurde, entsteht bei der Oxydation der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Chromsäure in Eisessig außer der  $\alpha$ -Elemonsäure noch ein zweites Produkt in allerdings geringer Menge, welches ganz andere Eigenschaften besitzt als die  $\alpha$ -Elemonsäure. Wahrscheinlich hatten schon LIEB und SCHWARZL<sup>2</sup> dieses Produkt in Händen, da sie auch von einem Produkt sprechen, das bei der Oxydation der  $\alpha$ -Elemolsäure entsteht, welches sie aber für das Ausgangsmaterial hielten. Ebenso erwähnt auch RUZICKA<sup>3</sup> ein Produkt, das die Isolierung der Elemonsäure erschwert und welches von ihm ebenfalls als Ausgangsmaterial gehalten wird.

Ich habe schon in meiner vorher erwähnten Arbeit über die Elemonsäure kurz erwähnt, daß dieses neue Produkt sicherlich nicht die unveränderte Elemolsäure darstellt. Damals schon machte ich die Beobachtung, daß der Mischschmelzpunkt dieser Substanz mit der  $\alpha$ -Elemolsäure eine große Schmelzpunktsdepression aufweist. Zum Unterschied von der in breiten, groben Nadeln kristallisierenden  $\alpha$ -Elemolsäure kristallisiert das neue Produkt in langen, farblosen Kristallnadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der  $\alpha$ -Elemolsäure ähnlich, mit dem Unterschied, daß das neue Produkt doch etwas schwerer löslich ist. Da die Substanz jedoch bei der Oxydation der Elemolsäure gefunden wurde, also in einem Gemenge mit der sehr schwer löslichen Elemonsäure, so ist auch die Isolierung dieser Substanz nicht besonders schwierig.

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 59, 1932, S. 7, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 435.

<sup>2</sup> Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 51.

<sup>3</sup> Helv. Chim. Acta 14, 1931, S. 811.

Ein auffallender Unterschied zwischen der  $\alpha$ -Elemolsäure und ihrer sämtlichen Derivate und der neuen Substanz besteht in der optischen Drehung. Während nämlich die  $\alpha$ -Elemolsäure und ihre Derivate alle linksdrehend sind, zeigt die *neue Substanz Rechtsdrehung*. Diese beträgt in verschiedenen Lösungsmitteln etwa  $[\alpha]_D = +32^\circ$ .

Die Titrationsergebnisse beweisen, daß auch die neue Substanz eine *Säure* ist. Sie geben aber auch gleichzeitig Aufschluß über das Molekulargewicht der Substanz, welches nach diesen Ergebnissen etwa 445 ist. Das wird noch bestätigt durch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach RAST, wobei man fast die gleichen Werte bekommt.

Auf Grund aller dieser Ergebnisse, die noch durch die Analyseergebnisse gestützt sind, wird die Bruttoformel der neuen Substanz vom Schmelzpunkt  $220^\circ$  (unkorr.) mit  $C_{30}H_{46}O_3$  festgesetzt. Es ist aus den Titrationsergebnissen klar, daß zwei Sauerstoffatome der Karboxylgruppe angehören. Das dritte Sauerstoffatom dürfte schon nach der Darstellung des Produktes durch Oxydation einer *Ketogruppe* angehören. Es ist mir auch gelungen, mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Produkt zu fassen, welches stickstoffhaltig ist und wahrscheinlich ein Oxim darstellt. Die neue Substanz ist *ungesättigt*, wofür die leichte Brom- und Bromwasserstoffanlagerung sowie die Wasserstoffaufnahme bei der katalytischen Hydrierung sprechen. Über alle diese Produkte wird in einer späteren Mitteilung ausführlich berichtet werden.

In seiner letzten Arbeit über die Säuren aus Manila-Elemi-harz beschreibt Ruzicka<sup>4</sup> eine neue Säure, die er als  $\delta$ -Elemisäure bezeichnet. Er hat sie aus der Roh-Elemisäure isoliert und davon auch einen Methylester dargestellt. Nach seinen Angaben schmilzt die Säure bei  $218$ — $219^\circ$  und ihr Methylester gibt mit Methylmagnesiumjodid kein Methan, woraus Ruzicka den Schluß zieht, daß die Säure eine Keto- oder Äthergruppe enthält. Vielleicht handelt es sich da wirklich um eine Säure, die mit der von mir gefundenen Substanz identisch ist. Dafür würde auch der unveränderte Mischschmelzpunkt zwischen meiner Substanz und der mir vom Herrn Prof. Ruzicka in geringer Menge zur Verfügung gestellten  $\delta$ -Elemisäure sprechen. Leider war aber die Menge der zugesandten  $\delta$ -Elemisäure zu gering, um auch Kontrollen der optischen Drehung vornehmen zu können.

<sup>4</sup> Helv. Chim. Acta 15, 1932, S. 479 und 681.

Wenn diese beiden Substanzen tatsächlich identisch sind, so würde sich die von RUZICKA als  $\delta$ -Elemisäure bezeichnete Substanz als primäres Produkt in dem Elemiharzgemisch befinden, dessen Isolierung und Trennung von der  $\alpha$ -Elemolsäure recht große Schwierigkeiten macht.

Da es sich bei der neuen Substanz um eine *Ketosäure* handelt, die dasselbe Molekulargewicht und die gleiche Bruttoformel wie die  $\alpha$ -Elemolsäure aufweist, schlage ich für diese Säure die Benennung  *$\beta$ -Elemolsäure* vor.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung und Isolierung des Produktes.

Eine größere Menge der  $\alpha$ -Elemolsäure (etwa 100 g) wurde genau nach den Angaben von LIEB und SCHWARZL<sup>5</sup> der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung unterworfen. Nachdem bei dem ersten Umkristallisieren in der überwiegenden Menge fast die reine  $\alpha$ -Elemolsäure auskristallisierte, wurde die Eisessiglösung, welche noch ziemlich große Mengen vom Rohoxydationsprodukt enthielt, ins Wasser gegossen und der ausgefallene, grünlich gefärbte Niederschlag abfiltriert und gut mit heißem Wasser gewaschen. Das getrocknete Produkt wurde dann wieder aus Eisessig kristallisiert, wobei noch eine geringe Menge der  $\alpha$ -Elemolsäure zu isolieren war. Die Eisessiglösung wurde noch einmal derselben Behandlung unterzogen, mit dem Unterschied, daß nunmehr das getrocknete Produkt aus Azeton umkristallisiert wurde. Die Substanz löst sich anfangs sehr leicht in Azeton. Die grüingefärbte, stark konzentrierte Azetonlösung scheidet nach einiger Zeit Kristalle ab, die aus feinen, farblosen Nadeln bestehen. Beim Abfiltrieren erhält man eine grünlich gefärbte Substanz, die man fast rein weiß erhalten kann, wenn man sie einige Male mit kleinen Mengen Azeton auswäscht. Die Abscheidung wird aus der sich selbst überlassenen Azetonlösung so lange fortgesetzt, als aus der Azetonlösung sich noch Kristalle abscheiden. Auf diese Weise bekommt man ein Produkt, welches meistens um 210° schmilzt und hauptsächlich aus der neuen Substanz, die durch etwas  $\alpha$ -Elemolsäure verunreinigt ist, besteht. Dieses Rohprodukt wird nun der fraktionierten Kristallisation unterworfen, bis man das Produkt vom Schmelzpunkt 220° (unkorr.) erhält. Bei dieser Temperatur bleibt nun der Schmelzpunkt konstant,

<sup>5</sup> l. c.

wenn man auch die Substanz weiter und aus anderen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Die neue Substanz kristallisiert in langen, feinen, farblosen Nadeln. In kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Azeton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Essigester löst sie sich ziemlich schwer, während sie in diesen Lösungsmitteln in der Wärme verhältnismäßig leicht löslich ist. Leicht löst sich die Substanz auch in kaltem Chloroform.

Auch diese Substanz gibt charakteristische Farbenreaktionen. In Chloroform gelöst, einige Tropfen Essigsäureanhydrid dazugegeben und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, entsteht erst nach längerer Zeit ein roter Ring. Nur in Essigsäureanhydrid gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle sofort ein rotvioletter Ring, die obere Flüssigkeit färbt sich sehr bald rotviolett und zeigt braunrote Fluoreszenz.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·833 mg Substanz gaben 11·15 mg CO<sub>2</sub> und 3·53 mg H<sub>2</sub>O

3·899 mg „ „ „ 11·36 mg CO<sub>2</sub> „ 3·54 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (454·4). Ber. C 79·23, H 10·21%.

Gef. C 79·33, 79·46; H 10·31, 10·16%.

*Titration:* 7·770 mg Substanz in 10 cm<sup>3</sup> neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 1·75 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH; 7·120 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·60 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>. Ber. COOH 9·91%.

Gef. 10·14 und 10·11%.

Aus Titrationswerten gefundenes Molekulargewicht: 444 und 445; ber. 454·4.

Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·340 mg Substanz in 2·737 mg Kampfer  $\Delta = 10\cdot3^\circ$ ,  $M = 454$

0·308 mg „ „ 1·762 mg „  $\Delta = 14\cdot8^\circ$ ,  $M = 449$ .

Bestimmung der spezifischen Drehung.

a) Chloroform als Lösungsmittel

$d = 1\cdot4865$ ,  $p = 0\cdot643$ ,  $l = 100$  mm,  $\alpha_D^{20} = +0\cdot31^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +32\cdot43^\circ$ .

b) Alkohol als Lösungsmittel

$d = 0\cdot8128$ ,  $p = 0\cdot683$ ,  $l = 100$  mm,  $\alpha_D^{20} = +0\cdot18^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +32\cdot43^\circ$ .

c) Benzol als Lösungsmittel

$d = 0\cdot8856$ ,  $p = 0\cdot9098$ ,  $l = 100$  mm,  $\alpha_D^{20} = +0\cdot26^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +32\cdot27^\circ$ .