

# Eine neue Harzsäure aus Manila-Elemiharz

(II. Mitteilung)

## Oxydationsprodukt und Oxim der $\gamma$ -Elemisäure

Von

MILOŠ MLADENVIĆ

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Zagreb

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1934)

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> berichteten MLADENVIĆ und LIEB über eine im Elemiharz nur in geringen Mengen vorkommende Substanz. Durch Titrationsergebnisse, Darstellung eines Kaliumsalzes, des Azetylderivates, Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen wurde die neu entdeckte Substanz als eine *gesättigte Oxysäure* von der Bruttoformel  $C_{30}H_{50}O_3$  erkannt. Sie wurde damals vorläufig  *$\gamma$ -Elemisäure* genannt.

Es wurde schon damals hervorgehoben, daß sich die Substanz im Elemiharz nur in ganz geringen Mengen findet und daß sie nur durch mühsame und langwierige fraktionierte Kristallisation aus den Mutterlaugen nach der Aufarbeitung der  $\alpha$ -Elemolsäure zu isolieren ist. Seit dieser Zeit wurde diese Säure von mir noch einige Male isoliert, obwohl sie nicht immer aus jedem Harze isoliert werden konnte, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil diese Säure kein ständiger Bestandteil des Elemiharzsäurengemisches ist. Dafür würde auch der Umstand sprechen, daß sie von anderen Forschern, die sich mit der Aufarbeitung und Studium der Elemisäuren befaßten (RUZICKA, BAUER), bisher nicht aufgefunden wurde. Es soll jedoch hervorgehoben werden, daß es in neuester Zeit vielleicht doch RUZICKA<sup>2</sup> gelungen ist, bei der Aufarbeitung und Trennung der Hydrierungsprodukte der Roh-elemolsäure ein Isomeres dieser Säure vom Schmelzpunkt 284–287° und einer *Linksrotation* von  $[\alpha]_D^{20} = -53^\circ$  zu isolieren.

Da die  $\gamma$ -Elemolsäure als eine Oxysäure erkannt wurde, so war es zu erwarten, daß sie bei der Oxydation eine Ketosäure, bzw. eine Aldehydsäure liefern werde. Die Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten, daß bei der Oxydation eine Ketosäure entstanden ist, die ich, analog der  $\alpha$ -Reihe,  *$\gamma$ -Elemolsäure* nennen will. Die Oxydation wurde wie bei der  $\alpha$ -Elemolsäure in Eisessiglösung bei etwa 60° und mit Chromsäureanhydrid als

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 69, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 69.

<sup>2</sup> Helv. Chim. Acta 15, 1932, S. 1454.

Oxydans vorgenommen. Die Ketosäure kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich leicht in Alkohol, Azeton, Chloroform und Eisessig und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 295° (unkorr.). Die Farbenreaktionen sind denen der  $\gamma$ -Elemolsäure ähnlich. Die Analysenergebnisse, durch die Titrationsergebnisse gestützt, stimmen sehr gut auf die Bruttoformel  $C_{30}H_{48}O_3$ .

Um die Ketonatur der  $\gamma$ -Elemolsäure eindeutig zu beweisen, wurde die Darstellung des *Oxims* vorgenommen. Sie gelang sehr leicht nach der von BAUER und DIMOKOSTOULOS<sup>3</sup> angegebenen Methode und lieferte ein Produkt, welches in langen und farblosen Nadeln kristallisiert, ziemlich schwer in Alkohol, Azeton und Eisessig löslich war und nach mehrmaligem Umlösen konstant bei 273° (unkorr.) schmolz. Die durchgeführte Äquivalentgewichtsbestimmung mittels der Titration, wie auch die Analysenergebnisse beweisen die Bruttoformel  $C_{30}H_{40}O_3N$ . Die Substanz gibt auch Farbenreaktionen, die denen der  $\gamma$ -Elemolsäure ähnlich, jedoch viel intensiver sind.

Aus dem Oxim wurde durch die Einwirkung von salpetriger Säure<sup>4</sup> die  $\gamma$ -Elemolsäure regeneriert. Die auf diese Weise gewonnene Substanz erwies sich als vollkommen identisch mit der ursprünglichen  $\gamma$ -Elemolsäure, was durch den unverändert gebliebenen Mischschmelzpunkt sowie durch die Analysenergebnisse bewiesen wird.

Da die in dem nativen Elemiharze aufgefundene Säure durch die Untersuchungen von MLADENOVIĆ und LIEB als eine Oxysäure erkannt ist, so ist auch in der Nomenklatur der Name  $\gamma$ -Elemolsäure durch  $\gamma$ -Elemolsäure zu ersetzen und das entsprechende Oxydationsprodukt  $\gamma$ -Elemolsäure zu nennen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung der $\gamma$ -Elemolsäure.

1 g  $\gamma$ -Elemolsäure wurde in etwa 30 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und in diese Lösung, die auf etwa 60° erwärmt war, innerhalb von 5 Minuten eine ebenfalls auf 60° erwärmte Lösung von 0.4 g Chromsäureanhydrid in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig aus einem Tropftrichter unter stetem Durchmischen hinzugefügt. Die grüngefärbte Lösung wurde erkalten gelassen und dann in viel Wasser gegossen. Es

<sup>3</sup> Arch. Pharmaz. 269, 1931, S. 218.

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 278, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 656.

scheidet sich ein grünlich gefärbter, flockiger Niederschlag, der abfiltriert, gut mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Die trockene Substanz wurde dann abwechselnd aus Alkohol und Azeton bis zum konstanten Schmelzpunkt von  $295^{\circ}$  (unkorr.) umkristallisiert. Die Säure kristallisiert in farblosen Nadeln und löst sich sowohl in Alkohol als auch in Azeton ziemlich leicht. In Chloroform, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle sofort ein braunroter Ring, der nach einiger Zeit in Rotviolett übergeht. Nur in Essigsäureanhydrid gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle ein intensiv rot gefärbter Ring, der auch lange bestehen bleibt.

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

*Titration:* 5·685 mg Substanz wurden in etwa 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, der vorher mit *n*/100-NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, gelöst und verbrauchten 1·21 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

6·240 mg verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·40 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

Ber. für 1 COOH: 9·86%.

Gef.: 9·58 und 10·10%.

Ber.: Mol.-Gew. 456·38.

Gef.: 470, 445.

2·605 mg Substanz gaben 7·52 mg CO<sub>2</sub> und 2·400 mg H<sub>2</sub>O

4·047 mg „ „ 11·67 mg CO<sub>2</sub> und 3·700 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>: C 78·88, H 10·60%.

Gef.: C 78·73, 78·75; H 10·31, 10·24%.

#### O x i m d e r $\gamma$ - E l e m o n s ä u r e .

0·6 g der  $\gamma$ -Elementensäure wurden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 0·2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·3 g geschmolzenes Natriumazetat, beides in ganz wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Mischung wird nun 2 Stunden am Wasserbade gekocht. Nach dieser Zeit läßt man die Lösung erkalten, wobei sich ein ziemlich großer Teil der Substanz in feinen, langen und farblosen Nadeln ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltriert, abwechselnd mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz lag bei  $268^{\circ}$ . Das Produkt wurde dann noch aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert. Er liegt bei  $273^{\circ}$  (unkorr.) Die Substanz löst sich ziemlich schwer in Alkohol, Azeton und Eisessig und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in langen, farblosen Nadeln.

Aus der alkoholischen Mutterlauge kann man noch etwas Oxim gewinnen, wenn man die alkoholische Lösung in viel Wasser gießt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gut auswäscht und die getrocknete Substanz aus Alkohol umkristallisiert.

In Chloroform gelöst, einige Tropfen Essigsäureanhydrid dazugegeben und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle ein orangeroter Ring, der sehr bald in Dunkelrot übergeht. Nur in Essigsäureanhydrid gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, entsteht an der Berührungsstelle sofort ein intensiv rot gefärbter Ring, der lange bestehen bleibt.

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

*Titration:* 6·330 mg Substanz wurden in etwa 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert worden war, gelöst und verbrauchten 1·33 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH. 5·769 mg Substanz verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·25 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

Ber. für 1 COOH: 9·55%.

Gef.: 9·46 und 9·75%.

Ber.: Mol.-Gew. 471·4.

Gef.: 476, 462.

3·560 mg Substanz gaben 9·93 mg CO<sub>2</sub> und 3·37 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>N: C 76·37, H 10·48%.

Gef.: C 76·07, H 10·60%.

### Spaltung des Oxims.

0·3 g Oxim wurde in Alkohol gelöst, dazu eine wässrige Lösung von 0·2 g Natriumnitrit gegossen und mit einigen cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Das Gemisch wird am Wasserbade so lange erwärmt, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Nachher gießt man die Lösung in Wasser, filtriert den entstandenen Niederschlag, trocknet ihn und kristallisiert aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 295°. Der Mischschmelzpunkt mit der  $\gamma$ -Elemonsäure bleibt unverändert. Auch die Farbenreaktionen sind denen der  $\gamma$ -Elemonsäure ganz gleich.

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

*Titration:* 5·840 mg Substanz wurden in etwa 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, der vorher mit *n*/100 NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein neutralisiert worden war, gelöst und verbrauchten 1·26 cm<sup>3</sup> *n*/100 NaOH.

Ber. für 1 COOH 9·86%.

Gef.: 9·71%.