

# Über das Resen des Manila-Elemiharzes

Von

M. MLADENOVIĆ

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb.

Vorstand Prof. Dr. G. FLUMIANI

(Eingegangen am 16. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 4. 1937)

Das Maneleresen stellt nach Angaben von TSCHIRCH<sup>1</sup> ein weißes amorphes Produkt dar, welches bei 63—65° schmilzt. Es enthält Sauerstoff, aber nicht in Form von Hydroxylgruppen; denn es läßt sich nicht acetylieren und benzoylieren. Da dieses Produkt die Hauptmasse des Elemiharzes darstellt, wurde das Harz von TSCHIRCH als Resenharz bezeichnet. Eine nähere Untersuchung des Resens nahm TSCHIRCH nicht vor.

In neuester Zeit beschäftigten sich mit der Untersuchung des Maneleresens K. H. BAUER und H. J. STARKE<sup>2</sup>, sowie P. CASPARIS und P. NAEF<sup>3</sup>. BAUER und STARKE isolierten aus dem Maneleresen Elemecin und Elemol, Produkte, die auch im ätherischen Öle des Elemiharzes gefunden waren. Ihr gereinigtes Resen enthielt Hydroxylgruppen.

P. CASPARIS und P. NAEF unterwarfen das Maneleresen einer Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es konnte aus dem acetylierten Gemisch  $\alpha$ -Amyrinacetat und  $\beta$ -Amyrinacetat isoliert werden. Der nichtkristallisierte Rückstand gab bei der fraktionierten Destillation eine Fraktion, aus der noch Kristalle isoliert werden konnten, die vermutlich ebenfalls  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrinacetat darstellen.

Bei meinen Untersuchungen des Elemiharzes war ich auch bemüht, die Ausbeute an kristallinen Verbindungen zu erhöhen. Nach gewöhnlichen Methoden erhielt ich die von TSCHIRCH angegebene Menge des ätherischen Öles, des Amyrins und der Elemisäure. Bei der von TSCHIRCH als  $\beta$ -Elemisäure genannten amorphen Verbindung konnte ich feststellen, daß sie ein Gemisch verschiedener Elemisäuren darstellt und daß aus diesem Gemisch

<sup>1</sup> Arch. Pharm. 240 (1902) 293.

<sup>2</sup> Arch. Pharm. 272 (1934) 167—171.

<sup>3</sup> Pharm. Acta Helv. 9 (1934) 19—23.

nach seiner Acetylierung außer den Säureacetylderivaten auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrinacetat gewonnen werden kann<sup>4</sup>. Bei der Untersuchung des Elemiharzrückstandes, aus dem sich zunächst keine kristallisierten Anteile mehr ausschieden, bemerkte ich, daß es nach monatelangem Stehen der alkoholischen Lösung doch zu einer Kristallauscheidung kam, die hauptsächlich aus einem Amyringemenge bestand. Nach der Abtrennung des kristallinen Anteiles schied sich nach wiederholtem langsamen Eindunsten des Lösungsmittels ein kristallinisches Produkt ab, das als ein *Gemenge des Amyrins und Breins* erkannt wurde. Im Laufe von 5 Jahren konnten aus dem Rückstand noch beträchtliche Mengen des kristallinen Anteiles isoliert werden. Wenn alle diese Produkte Amyringemische darstellen, so könnte man die Gesamtmenge des Amyrins auf etwa 30—35% schätzen. Aus dem nicht kristallisierten Anteil konnte durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch noch etwa 35—40% des kristallisierten Acetatgemisches gewonnen werden und in diesem Gemisch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrinacetat sowie Breinacetat identifiziert werden. Das nicht kristallisierte Acetylprodukt wurde verseift und die dabei ermittelte Acetylzahl spricht für das Vorhandensein von OH-Gruppen. Wenn man die Acetylzahl nur auf Amyrin umrechnet, so bekommt man eine Zahl, die 70% Amyrin entspricht. Es sei dabei bemerkt, daß schon VESTERBERG<sup>5</sup> darauf aufmerksam gemacht hat, daß die für das Elemiharz gefundene Acetylzahl etwa der dreifachen Menge Amyrin entspricht, als darin praktisch isoliert werden konnte (75% statt 25%). Die bei VESTERBERG mit 50—60% geschätzten amorphen Bestandteile des Harzes sollen wenigstens teilweise alkoholischer Natur sein.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß das *Elemiharz kein eigentliches Resenharz* darstellt, vielmehr zu den *Resinolharzen* gerechnet werden soll, da es in der Hauptmenge die sehr charakteristischen Harzalkohole Amyrin und Brein enthält.

### Experimenteller Teil.

Die Isolierung des Amyringemisches aus dem  
Elemiresen.

Die alkoholische Lösung des Elemiharzes, aus der die Säuren, das ätherische Öl und Amyrin abgeschieden waren,

<sup>4</sup> Bull. Soc. Chim. Yougosl. **3** (1932) 5—11.

<sup>5</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **23** (1890) 3186.

wurde in einem lose verschlossenen Kolben stehengelassen. Nach einigen Monaten zeigten sich auf der Oberfläche der Lösung Kristalle, die allmählich die ganze Lösung ausfüllten. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit etwas Alkohol einige Male gewaschen. Aus Alkohol umkristallisiert schmolz die Substanz bei 177—178°. Mit dem Amyringemisch von demselben Schmelzpunkt trat keine Depression ein. Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·243 mg Sbst.: 10·070 mg CO<sub>2</sub>, 3·46 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O. Ber. C 84·43, H 11·82.

Gef. „ 84·69, „ 11·94.

### Die Isolierung des Breins.

Brein wurde unter den kristallinen Produkten, die bei längerem Stehen sich ausgeschieden hatten, neben dem Amyringemisch gefunden. Durch fraktionierte Kristallisation wurde ein Produkt erhalten, das durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zum Schmp. 185° gebracht werden konnte und nach weiterem Umkristallisieren aus Eisessig schließlich bei 220° (unkorr.) schmolz.

Dieselbe Substanz wurde auch aus Tetrachlorkohlenstofflösung des von ätherischen Ölen, Amyrin und Harzsäuren befreiten Elemiharzes gewonnen. Die CCl<sub>4</sub>-Lösung schied nach längerer Zeit auf der Oberfläche kristallinische Anteile in beträchtlicher Menge ab. Das abgetrennte Produkt wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und schmolz bei 94° unter Schaumbildung, um erst bei 140° zu einer durchsichtigen Masse zusammenzusintern. Aus dieser Masse konnte durch Umkristallisieren aus Methylalkohol kein kristallinisches Produkt isoliert werden, sehr leicht jedoch aus Äthylalkohol und Aceton. Aus Alkohol erhält man Kristalle, die am Wasserbade getrocknet, sich bei 122° stark aufblähen, bei 130° durchsichtig werden, um bei 145° wieder fest zu werden und schließlich bei 205° zu schmelzen. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Produkt vom Schmp. 220°. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz enthält Kristalllösungsmittel, welches erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt werden kann. Diese Substanz schmilzt gleich bei 205°. Denselben Schmelzpunkt hat auch die aus Aceton gewonnene Substanz. In einer Mischung von Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, geben

die Produkte an der Berührungsstelle zuerst einen rötlich-gelben Ring, der nach einiger Zeit rot wird.

Für die Analysen wurden die Produkte bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

a) Aus Alkohol gewonnenes Produkt:

3'700 mg Sbst.: 11'100 mg CO<sub>2</sub>, 3'840 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81'37, H 11'40.

Gef. „ 81'82, „ 11'61.

b) Aus CCl<sub>4</sub> gewonnenes Produkt:

3'393 mg Sbst.: 10'170 mg CO<sub>2</sub>, 3'590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81'37, H 11'40.

Gef. „ 81'74, „ 11'84.

### Acetylierung des amorphen Produktes.

60 g des amorphen Produktes aus Elemiharz, das nach etwa 5 Jahren kaum noch merkliche Mengen von Kristallen aus seiner alkoholischen Lösung ausschied, wurden mit einer Mischung gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur acetyliert. Nach 24 Stunden wurde die Masse in Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Das trockene Produkt wurde in Aceton gelöst, worauf sich aus der Lösung nach einiger Zeit reichlich Kristalle abschieden. Es wurden insgesamt etwa 25 g der kristallinen Produkte erhalten, was etwa 40 % des amorphen Produktes ausmacht. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde eine Substanz, die bei 230° schmolz, erhalten, deren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren auf 237° stieg. Sie erwies sich bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes als identisch mit β-Amyrinacetat.

Der Rückstand wurde weiter fraktioniert und es konnte nur ein Produkt vom Schmp. 200° isoliert werden, das sich als ein Gemisch von α- und β-Amyrinacetat herausstellte.

Für die Analyse wurden die Produkte im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse des Produktes Schmp. 237°:

4'501 mg Sbst.: 13'57 mg CO<sub>2</sub>, 4'56 mg H<sub>2</sub>O.

Analyse des Produktes Schmp. 200°:

3'330 mg Sbst.: 10'06 mg CO<sub>2</sub>, 3'36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82'1, H 11'10.

Gef. „ 82'23, 82'39, „ 11'34, 11'29.

## Die Bestimmung der Acetylzahl im amorphen Rückstand.

Der Rückstand, aus dem sich keine kristallinen Acetylprodukte auch nach einigen Wochen mehr abgeschieden haben, wurde in kaltes Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet. In 2 g der getrockneten Substanz wurde die Acetylzahl nach der bei den Harzen üblichen Methode bestimmt<sup>6</sup>. Es wurde insgesamt 6'00  $cm^3$   $n/2$  KOH verbraucht, was einer Acetylzahl von 84'17 entspricht. Nimmt man an, daß der acetylierbare amorphe Rückstand aus Amyrin besteht, so würde die ermittelte Acetylzahl darauf hindeuten, daß in diesem Material noch etwa 70% Amyrin enthalten sind

---

<sup>6</sup> H. WOLFF: Die natürlichen Harze, Stuttgart 1928. Wiss. Verlagsges.