

Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

IX. Mitteilung

Über die Dihydro-Elemolsäure

Von

M. MLADENVIĆ

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Zagreb; Vorstand Prof. Dr.
G. Flumiani

(Eingegangen am 21. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

In einer früheren Arbeit über die Dihydro-Elemolsäure¹ machte ich auf die Unstimmigkeiten zwischen den Untersuchungen von RUZICKA und Mitarbeitern² und meinen eigenen aufmerksam. Auf Grund des von RUZICKA angegebenen Schmelzpunktes und der Kristallform des Produktes wurde von mir die Vermutung geäußert, daß seine Dihydro-Elemolsäure wahrscheinlich das Acetylderivat dieser Säure sei.

In einer späteren Mitteilung, in der auf meine Feststellungen Bezug genommen wird, berichten nun RUZICKA und Mitarbeiter³ über die neuen Ergebnisse bei der genaueren Untersuchung der Dihydro-Elemolsäure. Diese neuen Ergebnisse stehen aber im Widerspruch mit seinen früheren Untersuchungen. Die Dihydroelemolsäure vom Schmp. 246—247°, die nach meiner Vermutung das Acetylderivat dieser Säure war, wurde von RUZICKA nicht mehr gefunden. Aus ganz reiner Elemisäure erhielt er bei der katalytischen Hydrierung eine Dihydrosäure, die bei 232° schmolz und in zwei Kristallformen kristallisierte, von denen die eine romboedrische Kristalle, die andere feine Nadelchen bildet. Außer dieser in größter Menge vorkommenden Säure wurde noch eine Dihydrosäure vom Schmp. 258—263° isoliert.

Bei der katalytischen Hydrierung der nicht gereinigten Elemisäure wurden noch zwei weitere Säuren erhalten, von denen die eine bei 239—241° und die andere bei 284—287° schmolz.

Zur Überprüfung meiner früheren Resultate nahm ich die Untersuchung der Dihydro-Elemolsäure wieder auf. Als Aus-

¹ Mh. Chem. 59 (1932) 228 (IV. Mitt.), bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 140 (1931) 656.

² Helv. chim. Acta 14 (1931) 11.

³ Helv. chim. Acta 15 (1932) 1454.

gangsmaterial verwendete ich Elemolsäure, die ich sorgfältigst über Derivate gereinigt hatte. Die Hydrierung wurde sowohl mit Palladiumkohle, als auch mit Platinoxid vorgenommen. Als Lösungsmittel nahm ich sorgfältig gereinigten Essigester und die Hydrierung wurde sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur (ca. 60°) vorgenommen. In allen Fällen konnte ich nur einzige Dihydro-Elemolsäure vom Schmp. 238° gewinnen. Unter dem Mikroskope betrachtet erwies sich diese Säure völlig einheitlich und bestand aus ziemlich breiten Kristallnadeln, gleichgültig, welches Lösungsmittel genommen wurde. Beim sehr langsamen Kristallisieren aus Aceton und Essigester wurden sehr große, breite Kristallnadeln erhalten. An den Gefäßwandungen wurden lange Nadeln sichtbar, die aber niemals erschienen, wenn man die Lösung ruhig stehen ließ. Offenbar waren es verzerrte Kristallformen. Die derben, großen Kristalle enthielten okkludiertes Lösungsmittel, was auch daraus zu ersehen ist, daß beim Trocknen die Substanz viel weniger an Gewicht verliert als einem Mol Kristalllösungsmittel entspricht.

Es soll noch erwähnt werden, daß auch in neuerer Zeit von H. DIETRICH⁴ der Schmelzpunkt der Dihydro-Elemolsäure bei 238° gefunden wurde.

Bei der katalytischen Hydrierung der nicht über Derivate gereinigten Elemolsäure gelang es mir noch, ein zweites Produkt zu fassen. Dieses kristallisierte in feinen, langen Nadeln und schmolz nach mehrmaligen Umkristallisierungen konstant bei 244°. Die genauere Untersuchung dieses Produktes zeigte, daß es sich um Tetrahydro- β -Elemolsäure handelt, was noch durch die Darstellung des Oxims bekräftigt wurde.

Aus meinen Untersuchungen ist zu entnehmen, daß die ganz reine Elemolsäure bei der katalytischen Hydrierung nur *eine* Dihydro-Elemolsäure liefert die bei 238° schmilzt. Ich vermute deswegen, daß RUZICKA auch diesmal kein vollkommen einheitliches Ausgangsmaterial hatte. Er erwähnt zwar, daß bei der Hydrierung der Terpenverbindungen sehr oft Stereoisomere entstehen; in diesem Falle scheint es mir wahrscheinlicher, daß schon vor der Hydrierung ein Gemisch vorlag und erst nach der Hydrierung die Trennung der Komponenten möglich war, da sich sicher die Löslichkeitsverhältnisse stark geändert haben.

⁴ Dissertation H. GÜNTHER, Pegau-Leipzig 1933.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Dihydro-Elemolsäure wurden folgende Produkte verwendet:

a) Reinste Elemisäure gewonnen durch Verseifung der Acetyl-Elemolsäure.

b) Reinste Elemisäure dargestellt aus Bromhydro-Elemolsäure durch HBr-Abspaltung.

c) Monobrom-Elemolsäure erhalten durch Abspaltung von HBr aus der Dibrom-Elemolsäure.

Je 2 g dieser Produkte wurden in Alkohol und in vorher gereinigtem Essigester gelöst und Palladiumkohle dazugegeben. Die Hydrierung wurde bei Zimmertemperatur als auch bei 60° so lange fortgesetzt, als noch Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Hydrierungsprodukte wurden dann aus Aceton oder Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt von 238° umkristallisiert. Bei sehr langsamer Kristallisation erhält man große, breite und sehr harte Kristalle, welche das Lösungsmittel okkludieren. Beim Trocknen dieser Kristalle bis zur Gewichtskonstanz tritt ein Gewichtsverlust ein, der zwischen 3—4% schwankt. Für die Analysen wurden die Produkte bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) Dihydro-Elemolsäure aus verseiftem Elemiacetat:

3'470 mg Sbst.: 10'00 mg CO₂, 3'40 mg H₂O.

b) Dihydro-Elemolsäure aus HBr-Abspaltungsprodukt der Bromhydro-Elemolsäure:

3'785 mg Sbst.: 10'93 mg CO₂, 3'75 mg H₂O.

c) Dihydro-Elemolsäure aus Monobrom-Elemolsäure:

4'293 mg Sbst.: 12'40 mg CO₂, 4'27 mg H₂O.

C₈₀H₅₀O₃. Ber. C 78'53, H 11'00.

Gef. „ 78'60, 78'75, 78'77, H 10'97, 11'09, 11'13.

Diese reinen Produkte von Elemisäure wurden auch nach den Angaben von RUZICKA mit Platinoxid als Katalysator und im Essigester katalytisch hydriert. Der Essigester wurde vor der Hydrierung gut gereinigt. Bei der Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte konnte nur das Produkt vom Schmp. 238° isoliert werden. Es ist zu bemerken, daß die katalytische Hydrierung mit diesem Katalysator rascher verläuft als mit Palladiumkohle.

Hydrierung der nicht über Derivate gereinigten Elemisäure.

Als Ausgangsmaterial wurde die durch mehrmaliges Umkristallisieren bis zum Schmelzpunkte 220° gereinigte Elemisäure genommen. Die Hydrierung wurde sowohl mit Palladiumkohle als auch mit Platinoxid als Katalysator vorgenommen. Aus dem hydrierten Produkt konnte ganz leicht die in der größten Menge vorkommende Dihydro-Elementsäure vom Schmp. 238° isoliert werden. Aus den Mutterlaugen wurde durch öfteres Umkristallisieren ein Produkt erhalten, welches konstant bei 244° schmolz. Es kristallisierte in feinen, langen Nadeln. Beim Vermischen dieser Kristalle mit der Tetrahydro- β -elementsäure trat keine Schmelzpunktdepression ein. Das Produkt gab auch keine charakteristischen Farbreaktionen.

Für die Analysen wurde das Produkt vom Schmp. 244° im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3'524 mg Sbst.: 10'17 mg CO_2 , 3'42 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$. Ber. C 78'53, H 11'00.

Gef. „ 78'71, „ 10'86.

Zum Beweise, daß es sich bei dem Produkte um die Tetrahydro-Elementsäure handelt, wurde das Oxim dargestellt. Beim Behandeln des Produktes mit wäßrigen konzentrierten Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und geschmolzenem Natriumacetat erhielt man ein Produkt, das bei 245° schmolz und mit dem Oxim der Tetrahydro- β -elementsäure keine Schmelzpunktdepression zeigte. Es kristallisierte in langen farblosen Nadeln und löste sich ziemlich schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig. Es gab auch keine charakteristischen Farbreaktionen.

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

4'236 mg Sbst.: 11'83 mg CO_2 , 4'01 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 76'04, H 10'86.

Gef. „ 76'16, „ 10'60.