

Zur Isolierungsmethodik der Elemiharzsäuren

Von

M. MLADENOVIĆ

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

(Eingegangen am 14. 3. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

In einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Arbeit berichten K. H. BAUER und H. MOLL¹ über eine neue Methode der Isolierung von verschiedenen Harzsäuren. Die Methodik, die zuerst bei der Isolierung der Oleanolsäure aus der Mistel² angewendet wurde, beruht auf der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die absolut ätherische Lösung des Harzes. Dabei scheiden sich die Harzsäuren als in absolutem Äther unlösliche Ammoniumsalze ab. Unter anderen Harzen (Olibanum, Dammar) wurde die Methodik auch auf das *Elemiharz* angewendet und dabei festgestellt, daß daraus auf diese Weise keine Säuren abgeschieden werden, daß aber die schon einmal auf anderem Wege isolierte α -Elemolsäure in absolutem Äther gelöst mit trockenem Ammoniak gefällt wird. BAUER und MOLL nehmen an, daß in diesem Harze die Säure in einer solchen Form vorhanden ist, die unter diesen Bedingungen nicht gefällt wird, oder daß Begleitstoffe diese Fällung verhindern.

Da sich die Isolierungsmethodik von BAUER und MOLL nach ihren Angaben bei dem Elemiharz nicht anwenden läßt, so habe ich diese Methodik bei diesem Harze wiederholt. Ich konnte die Angaben der letztgenannten Autoren bestätigen, da mir ebenfalls beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die absolut ätherische Lösung des Harzes auch nach längerem Stehen kein Niederschlag entstand. Entgegen den Angaben von BAUER und MOLL konnte ich aber auch aus der absolut ätherischen Lösung der α -*Elemolsäure* keine, resp. nur eine ganz geringe Fällung erhalten.

Ich änderte die Versuchsbedingungen dann insofern, als ich statt absoluten, den mit Wasser gesättigten Äther nahm und in diese Lösung Ammoniak einleitete. Es konnte festgestellt werden,

¹ Fette und Seifen, **44** (1937) 187—188.

² BAUER und GERLOFF, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., **274** (1936) 473.

daß sowohl aus dem Harz als auch aus der Elemolsäure eine reichliche Fällung des Ammoniumsalzes entstand. Das Ammoniumsalz scheidet sich aus dem Elemiharz erst nach einiger Zeit, aus der vorher isolierten Elemolsäure tritt die Fällung gleich ein. Statt Ammoniakgas verwendete ich mit gleichem Erfolg konzentrierte Ammoniumhydroxydlösung.

Auch die β -Elemolsäure und γ -Elemolsäure, die sich im nativen Harze befinden, geben in ätherischer Lösung mit Ammoniak unlösliche Ammoniumsalze. Da keine merklichen Unterschiede in der Löslichkeit der Ammoniumsalze dieser Säuren festgestellt werden konnten, so war auch der Versuch, die Säuren auf diese Weise zu trennen, nicht möglich.

Bei der Untersuchung der Löslichkeit der Ammoniumsalze in Äther wurde festgestellt, daß sie praktisch fast unlöslich sind. Trotzdem gelingt es nicht, alle Säuren auf diese Weise aus dem Harze auszufällen. Es bleibt immer ein nicht unbeträchtlicher Teil in Lösung und dieser konnte nur durch die übliche Methode der Extraktion mit verdünnter Kalilauge isoliert werden. Aber einmal isoliert und in die ätherische Lösung Ammoniak eingeleitet, entsteht auch bei dieser Fraktion eine reichliche Fällung der Ammoniumsalze. Diese unvollständige Fällung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß andere Stoffe des Elemiharzes auf die Ammoniumsalze lösend wirken.

BAUER und MOLL verwendeten ohne Erfolg als Lösungsmittel Benzol und Dioxan. Ich versuchte mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und konnte in beiden Fällen eine Fällung der Elemiharzsäuren bekommen. Es sei jedoch bemerkt, daß sich bisher Äther als das beste Lösungsmittel für diese Methode erwies. Wie schon erwähnt, muß der Äther mit Wasser gesättigt sein, da beim Elemiharz sonst keine Fällung eintritt. Bei anderen Harzen, die ich auf ihr Verhalten bei dieser Methode untersuchte, (Damar, Mastix), ist dies nicht der Fall.

Aus meinen Versuchen geht hervor, daß die Methode von BAUER und MOLL, etwas modifiziert, beim Elemiharz sehr günstige Resultate liefert. Die Säuren werden in sehr kurzer Zeit in großer Menge (etwa $\frac{2}{3}$ der vorhandenen Säuren) und in rein weißer Form als Ammoniumsalze erhalten. Die bisher üblichen Methoden liefern nach viel längerer Zeit ein unreines, besonders stark mit anderen Substanzen verunreinigtes Produkt.

Wenn man auch andere Produkte aus dem Elemiharz isolieren will, so muß man die ätherische Lösung gleich weiter

verarbeiten und von Ammoniak befreien, da sonst die Lösung nach einiger Zeit dunkelrotbraun wird und verschmiert.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Harzsäuren aus Elemiharz.

In Portionen von etwa 250 g wird das Elemiharz in etwa 500 cm³ Äther, welcher vorher mit Wasser gesättigt ist, gelöst. In diese Lösung wird dann Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet. Während des Einleitens ist keine Veränderung bemerkbar. Nach einiger Zeit trübt sich die Lösung und bald beginnen sich kleine Kristalle abzuschneiden. Nach etwa 24 Stunden hat sich die Hauptmenge der Säuren als Ammoniumsalz abgeschieden. Der kristallinische Niederschlag wird abgenutzt, solange mit Äther, der mit Ammoniak gesättigt ist, gewaschen, bis der Niederschlag ganz farblos wird, und dann an der Luft getrocknet. Der trockene Rückstand wird nun in Aceton gelöst, konzentrierte Salzsäure dazugegeben und so das Ammoniumsalz in die freien Säuren übergeführt. Aus der eingeengten Acetonlösung scheiden sich die freien Säuren ab.

Die ammoniakalische ätherische Lösung des Harzes nach der Abscheidung der Ammoniumsalze enthält noch etwa $\frac{1}{3}$ der im Harze vorhandenen Säuren³. Diese Säuren werden durch gewöhnliche Extraktion mit 2% iger Kalilauge isoliert, in Äther gelöst und wie oben behandelt. Man erhält dann noch einen ziemlich großen Teil der Säuren.

Das Ammoniumsalz der Elemisäuren kristallisiert in langen, feinen und farblosen Nadeln. Es ist praktisch unlöslich in mit Ammoniak gesättigtem Äther. Beim Kochen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wird es zerlegt und verwandelt sich in die freie Säure.

Das Ammoniumsalz der α -Elemolsäure.

0,5 g der reinen α -Elemolsäure wurden in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst und in die Lösung Ammoniak eingeleitet. Statt Ammoniak kann auch konzentrierte Ammoniumhydroxyd-Lösung verwendet werden. Es scheiden sich gleich Kristalle des Ammoniumsalzes ab. In der ätherischen Lösung verbleibt nur

³ Dies wurde durch die Bestimmung der Säurezahl in dem Harzrückstand bewiesen. Die Säurezahl kann im Falle des Elemiharzes als ein Beweis vom Vorhandensein der angegebenen Menge der Säuren angesehen werden, da die Säuren des Elemiharzes genügend bekannt sind.

ein geringer Rückstand, sodaß das Ammoniumsalz praktisch in Äther unlöslich ist.

Ammoniumsalz der β -Elemionsäure.

0,5 g β -Elemionsäure werden wie oben behandelt. Es scheidet sich das Ammoniumsalz der Säure fast quantitativ in langen, feinen Nadeln ab. Das Salz löst sich fast gar nicht in kaltem ammoniakhaltigem Äther.

Ammoniumsalz der γ -Elemisäure.

Eine kleine Menge der Säure wurde in mit Wasser gesättigtem Äther gelöst und NH_3 eingeleitet. Es scheidet sich erst nach längerer Zeit ein Niederschlag des Ammoniumsalzes ab. Wenn man der ätherischen Lösung der Säure Ammoniumhydroxydlösung zugibt und gut umschüttelt, so entsteht ein gelatinöser Niederschlag des Ammoniumsalzes.