

Zur Kenntnis des Dammarharzes

Über α -Dammarosen

Von

D. BARKOVIĆ

Aus dem Chem. Institut der Universität Zagreb. Vorstand Prof. Dr. G. FLUMIANT
(Eingegangen am 26. 9. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 10. 1940)

Bekanntlich führte TSCHIRCH den Begriff „*Resen*“ bei den Harzen ein. Er definierte sie als Produkte von neutralem Charakter, die Sauerstoff enthalten, aber weder acetylierbar, noch benzoyleierbar sind. Er fand diese Produkte in verschiedenen Mengen in den meisten Harzen.

Auch im Dammarharz fand TSCHIRCH¹ in großer Menge Resene, von denen das β -*Resen* alkoholunlöslich, α -*Resen* hingegen alkohollöslich ist. Das von DULK² erwähnte α - und β -Harz sind wahrscheinlich mit α -*Resen* identisch. KÜSTER³ erwähnt auch dieses Produkt und findet in ihm Methoxygruppen. Alle angeführten Forscher kamen in ihren Untersuchungen zu keinem einheitlichen Produkt und ihre Resultate weichen stark voneinander ab.

Bei unseren Untersuchungen wurde das Produkt durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit schwach ammoniakalischem Wasser erhalten. Das mit Methylalkohol gereinigte Produkt ist farblos, beginnt bei 60° zu erweichen und schmilzt unscharf bei 90°. Die Analysen dieses Produktes weichen von den Resultaten anderer Autoren ab. Der unscharfe und niedrige Schmp., sowie die Molekulargewichtsbestimmungen sprechen dafür, daß es sich beim α -*Resen* um ein Gemisch handelt.

Beim α -*Resen* wurde die Beobachtung gemacht, daß auch ein noch so sorgfältig gereinigtes Produkt immer noch eine gewisse Menge saurer Produkte enthielt. Dies ließ auf Autoxydation gewisser Bestandteile dieses Gemisches schließen.

TSCHIRCH und GLIMANN¹ konnten das α -*Resen* weder acetylieren, noch benzoyleieren. Wir stellten jedoch fest, daß α -*Resen* mit Essigsäureanhydrid-Pyridingemisch leicht acetyliert wird. Aus

¹ Arch. Pharmaz. 234 (1896) 585.

² Pharmaz. Centrbl. 1847, 917.

³ Festschr. A. TSCHIRCH 1926.

der Acetylzahl und Molekulargewichtsbestimmung könnte auf eine OH-Gruppe geschlossen werden. Durch Oxydation dieses Produktes mit Chromsäure wurde ein Körper erhalten, dessen Schmp. bei 150—160° lag. Aus den Titrationsergebnissen sah man, daß sich die Säurezahl erheblich vergrößerte, so daß man annehmen kann, daß eine primäre alkoholische Gruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wurde. Diese alkoholische Gruppe wäre dann diejenige Gruppe, die der Autoxydation unterworfen, die Ursache ist, daß α -Resen immer etwas sauer reagiert.

Von dem Oxydationsprodukt ließ sich ein *kristallinisches Oxim* darstellen. Es schmolz unter Zersetzung bei 251—253°. Die Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß es sich um ein Triterpenderivat der Bruttoformel $C_{30}H_{48}O_2N_2$ handelt. Das ursprüngliche nicht oxydierte Produkt enthält somit außer der primären alkoholischen Gruppe, die zur Carboxylgruppe oxydiert wurde, auch eine sekundäre alkoholische Gruppe, die bei der Oxydation das Keton liefert.

Durch Titrationsen konnte man feststellen, daß dieses Oxim nur ganz wenig sauer reagiert, somit nicht mit der bei der Oxydation gewonnenen Säure in Beziehung steht. Es steht also fest, daß sich in dem oxydierten α -Resen wenigstens zwei Substanzen finden, von denen die eine wahrscheinlich die $-CH_2OH$ -Gruppe, die andere entweder die $=CHOH$ oder $=CO$ -Gruppe enthält. Aus dem Oxydationsprodukt konnten auch tatsächlich zwei Produkte isoliert werden, indem man die alkoholische Lösung mit Natronlauge behandelte, wobei der nicht saure Anteil gefällt wird und der saure Anteil in Lösung bleibt. Die durch Oxydation des α -Resengemisches gewonnene Säure konnte auch oximiert werden, enthält folglich auch noch die Carbonylgruppe. Diese Gruppe war entweder schon in dem ursprünglichen Produkt vorhanden oder sie entstand aus der $=CHOH$ -Gruppe. Es soll erwähnt werden, daß weder die Säure selbst, noch ihr Oxim bisher in kristallinischer Gestalt erhalten werden konnten.

Um festzustellen, ob nicht schon im ursprünglichen Produkt eine Carbonylgruppe vorhanden ist, wurde dieses oximiert. Es wurde ein Stickstoff enthaltendes Produkt gewonnen, das bei 140° unter Zersetzung schmilzt. Durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung des Oxims mit Wasser wurden verschiedene N-haltige Fraktionen erhalten, deren Zersetzungspunkte zwischen 120 und 210° schwankten.

Aus den bisherigen Resultaten sieht man, daß α -Resen nicht als Resen aufzufassen ist, sondern als ein Gemisch von einigen Harzalkoholen. Von den bisher gewonnenen enthält der eine die $-\text{CH}_2\text{OH}$ und $=\text{CO}$ Gruppe, der andere eine $=\text{CHOH}$ resp. $\geq\text{COH}$ Gruppe und eine $=\text{CO}$ Gruppe.

Experimenteller Teil.

Gewinnung des α -Resens und seine Reinigung.

Aus dem Dammarharz wird durch Behandeln mit Alkohol das darin unlösliche β -Resen entfernt. Nach der Entfernung von den Hauptmengen der Säuren, wie in der Arbeit über Dammarsäuren mitgeteilt wurde⁴, wird der zurückgebliebene Anteil durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol gelöst (es werden auf etwa 50 g Rohprodukt 250—300 cm³ Alkohol verwendet), erkalten gelassen und filtriert. Das klare Filtrat wird am Wasserbade bis zum Sieden erhitzt und unter Rühren solange eine 0·2%ige Ammoniaklösung dazugegeben, bis eine starke Trübung entsteht. Unter gutem Rühren wird nun das Gemisch erkalten gelassen, die trübe Flüssigkeit nach einiger Zeit abgossen und die zurückgebliebene Masse mit 100—150 cm³ Wasser versetzt. Dieses Gemisch erwärmt man nun am Wasserbade, bis die Masse geschmolzen ist. Es wird das ganze wieder unter Wasser abgekühlt, die Flüssigkeit abgossen und dieser Vorgang solange wiederholt, bis die abgossene Flüssigkeit nicht mehr gegen Lackmus basisch reagiert. Der Rückstand wird dann in Methylalkohol gelöst, wobei ein kleiner Teil nicht gelöst wird. Es wird filtriert, das Filtrat in viel Wasser gegossen, Salzsäure dazugegeben, der ausgeschiedene flockige Niederschlag filtriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das erhaltene weiße Pulver löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther, Chloroform, Pyridin, Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Oberhalb 60° erweicht es und schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 90°. Die Säurezahl ist ca. 5.

Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3·234 mg Sbst.: 9·72 mg CO₂, 3·46 mg H₂O. — 2·005 mg Sbst.: 6·01 mg CO₂, 2·05 mg H₂O.

Gef. C 81·96, 81·75, H 11·53, 11·44.

Molekulargewichtsbestimmung nach SWIETOSLAWSKY :

0·2280 g Sbst. in 27·95 g Benzol (K = 2·57), $\Delta = 0·040^\circ$. Mol. Gew. 524.

0·2380 g Sbst. in 27·95 g Benzol (K = 2·57), $\Delta = 0·042$. Mol. Gew. 521.

⁴ Mh. Chem. 73 (1940) 206, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 149 (1940) 150.

und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde nochmals in Eisessig gelöst und dann wie oben gefällt.

Das gewonnene Oxydationsprodukt an der Luft und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein fast weißes Produkt dar, welches bei 150—160° unter Zersetzung schmilzt.

1 g dieses Produktes in 25 cm³ neutralisiertem Alkohol gelöst, verbraucht für die Neutralisation 9·1 cm³ n/10 KOH (Phenolphthalein als Indikator). Die Säurezahl beträgt 50·5.

Oximierung des Oxydationsproduktes.

2 g des Oxydationsproduktes wurden in 100 cm³ Alkohol gelöst. In diese Lösung wurde eine stark konzentrierte wäßrige Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g geschmolzenes Natriumacetat eingetragen und 3 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nachher wird die Lösung soweit konzentriert, daß ein wenig Niederschlag entsteht, und über Nacht stehen gelassen. Der kristallinische Niederschlag wird dann abfiltriert, einigemal mit wenig Alkohol und dann gründlich mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Produkt wird mit Tierkohle entfärbt und bis zum konstanten Schmp. bei 253° (unkorr.) aus Alkohol oder Aceton umkristallisiert. Das Oxim kristallisiert in Nadeln, löst sich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol.

Für die Analysen wurde das Produkt bei 110° getrocknet.

3·769 mg Sbst.: 10·59 mg CO₂, 3·47 mg H₂O. — 3·034 mg Sbst.: 8·50 mg CO₂, 2·84 mg H₂O. — 2·573 mg Sbst.: 0·141 cm³ N₂ (755 mm, 18°). — 3·207 mg Sbst.: 0·161 cm³ N₂ (755 mm, 18°).

C₃₀H₄₈O₂N₂ (468·4). Ber. C 76·83, H 10·33, N 5·97.

Gef. „ 76·62, 76·40, „ 10·32, 10·33, „ 6·39, 5·83.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST:

0·351 mg Sbst. in 6·467 mg Campher (K=38°): Δ=4·2°.

Mol. Gew. Ber. 468·4, Gef. 492.

Mol. Gew. Bestimmung nach SWIETOSLAWSKY:

0·1940 g Sbst. in 36 g Chloroform (K=3·88): Δ=0·042°.

Mol. Gew. Ber. 468·4, Gef. 498.