Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

# Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz

Von

Hans Lieb und Daniel Schwarzl

(Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1924)

Zu den zahlreichen natürlichen Harzen, deren genaue Untersuchung wir Tschirch und seinen Mitarbeitern verdanken, gehört auch das Manila-Elemi »weich« des Handels, das von einer auf den Philippinen einheimischen Burseracee, *Canarium commune*, stammt und allein offizinell und von der Pharmakopoe vorgeschrieben ist. Nach Tschirch besteht die Droge aus 20—25% ätherischer Öle, 20—25% Amyrin, 30—35% Maneleresen, 5—6% α-, 8—10% β-Elemisäure neben geringen Mengen anderer Stoffe. Unter den genannten Bestandteilen ist das α- und β-Amyrin vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und wird noch weiter eifrig studiert, während über die chemische Natur der Elemisäuren seit der Veröffentlichung Tschirchs und J. Cremers[1] im Jahre 1902 unseres Wissens keine weitere Mitteilung erschienen ist.

Der α-Elemisäure, die sich aus dem Harz leicht in wohlgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 215° gewinnen läßt, erkannte Tschirch die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ zu, die er durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen der freien Säure, sowie durch Untersuchung eines krystallisierten Kaliumsalzes und eines amorphen Silbersalzes, eines Acetyl- und eines Benzoylproduktes zu stützen sucht. Die β-Elemisäure wurde von ihm aus den Mutterlaugen der rohen Elemisäure, nachdem sich keine α-Säure mehr krystallinisch ausgeschieden hatte, in der Weise gewonnen, daß die alkoholische Lösung in salzsäurehältiges Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag durch oftmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit salzsäurehältigem Wasser zu reinigen versucht wurde. Für das schließlich erhaltene amorphe, gelblichweiße Produkt, das schon bei 75—76° schmolz und optisch inaktiv war, wurde dann auf Grund von Elementaranalysen und einer Äquivalentbestimmung die Formel $C_{44}H_{80}O_4$ aufgestellt. Schon Tschirch und Cremer bezweifeln die Einheitlichkeit ihrer β-Elemisäure und geben der Vermutung Ausdruck, daß etwas kristallinische α-Man-Elemisäure beigemengt gewesen sein könnte.

Unsere Beobachtungen sprechen dafür, daß die sogenannte β-Elemisäure wahrscheinlich nur ein Verharzungs- oder Umwandlungsprodukt der α-Säure ist und vielleicht im ganz frisch gewonnenen Harze überhaupt nicht vorkommt.

---

[1] Arch. f. Pharm. *240*, 298 (1902).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Denn als wir in einem Falle eine alkoholische Lösung des Harzes auf die Säure verarbeiteten, aus der viele Monate vorher das Amyrin abgeschieden worden und die zeitweise auch in Licht gestanden war, gelang es uns trotz aller Bemühungen nicht, die sonst leicht krystallisierende α-Elemisäure zu isolieren. Wir erhielten nur in reichlicher Menge ein amorphes Produkt, wie es sich auch aus den Mutterlaugen der Säure bei Verarbeitung eines frischen Harzes gewinnen läßt und das annähernd die gleichen Eigenschaften aufwies, wie die früher erwähnte β-Elemisäure nach Tschirch. Für diese Auffassung spricht auch der Umstand, daß schon geringfügige chemische Eingriffe die α-Säure so verändern, daß sie viel leichter löslich wird und nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist, also wahrscheinlich verharzt. Von einer weiteren Untersuchung nahmen wir Abstand, weil uns die Aufstellung einer Formel für ein hochmolekulares, amorphes Produkt, dessen Einheitlichkeit sehr zu bezweifeln ist, zwecklos erschien.

Zur Gewinnung der α-Elemisäure verarbeiteten wir das Harz anfangs genau nach den Angaben von Tschirch und Cremer[1] und konnten dabei die Säure mit der von ihnen angegebenen Ausbeute und dem gleichen Schmelzpunkte von 215° erhalten. Diesen Schmelzpunkt gibt schon E. Buri[2] für die aus Alkohol krystallisierte Verbindung an, er erkannte ihr jedoch die Formel $C_{35}H_{56}O_4$ zu. Die Entscheidung über die Formel für die α-Elemisäure suchten wir einerseits durch zahlreiche Elementaranalysen der auf verschiedenem Wege gereinigten Verbindung und Bestimmung des Molekulargewichtes, andrerseits durch Darstellung krystallisierter Salze und Derivate zu erbringen. Dabei ergab sich aus 14 *C-H*-Bestimmungen ein Mittelwert, der für Kohlenstoff 78·25% und für Wasserstoff 10·32% betrug, wobei die Abweichungen zwischen den einzelnen Analysenwerten nie größer als 0·2% waren. Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode wurden Werte erhalten, die zwischen 430 und 470 schwankten. Es traten dabei insofern Schwierigkeiten auf, als bei Eintragung der zweiten Pastille entweder überhaupt keine oder nur noch eine kleine Siedepunktserhöhung eintrat. Bessere Resultate erhielten wir jedoch mittels der Mikromolekulargewichtsbestimmung, der sogenannten Kampfermethode, nach Rast.[3] Aus diesen Befunden konnten wir den Schluß ziehen, daß weder die von Buri noch die von Tschirch und Cremer für die α-Elemisäure aufgestellten Formeln richtig sein können. Alle unsere Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, daß eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_3$ vorliegt. Dafür sprechen auch die Analysen des schon von den früher erwähnten Untersuchern gewonnenen krystallinischen Kaliumsalzes, sowie des von uns

[1] L. c.

[2] Arch. Pharm. *12*, 385; Jahresber. d. Ch. *1878*, 983.

[3] Zeitschr. f. physiol. Ch. *126*, 111 (1923); Ber. *55*, 1051, 3727.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dargestellten krystallisierten Natrium- und krystallisierten Silbersalzes. Ferner ergibt sich daraus, daß es sich um eine Monokarbonsäure handelt, was auch durch die Karboxylbestimmung sowie durch die Darstellung eines aus dem Silbersalze allerdings nicht in krystallisierter Form gewonnenen Monomethylesters bestätigt wird. Den Alkalisalzen kommt im lufttrockenen Zustande die Formel $C_{27}H_{41}O_3K + 5H_2O$, beziehungsweise $C_{27}H_{41}O_3Na + 5H_2O$ zu. Sie enthalten also fünf Moleküle Krystallwasser, das sie beim Trocknen bei 115° abgeben. Das Silbersalz von der Formel $C_{27}H_{41}O_3Ag$ konnte aus Chloroform in feinsten Krystallnadeln gewonnen werden.

Das spezifische Drehungsvermögen der von uns untersuchten Elemisäure beträgt $[\alpha]_D^{19^0} = -24 \cdot 48°$ in Alkohol, während Tschirch und Cremer für ihre Präparate nur ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -14°\ 50'\ 50''$ in alkoholisch-ätherischer Lösung angeben. Ob ihnen falsche Beobachtungen unterlaufen sind oder ob ihre $\alpha$-Elemisäure tatsächlich eine andere chemische Zusammensetzung hatte und vielleicht aus einer Harzart anderer Herkunft isoliert wurde, läßt sich schwer entscheiden. Gegen diese Annahme spricht allerdings der Umstand, daß eine Reihe anderer Eigenschaften, wie die Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten gegen Kalilauge und insbesondere der Schmelzpunkt mit dem Verhalten unserer Säure genau übereinstimmt und daß ferner von uns ein Manila-Elemiharz »weich« verarbeitet wurde, das in seinem Aussehen und der quantitativen Zusammensetzung vollkommen den Angaben Tschirch's entsprach.

Unser weiteres Bestreben war, die Natur des in unserer Formel enthaltenen dritten Sauerstoffatomes aufzuklären, da ja zwei Sauerstoffatome sicher einer Karboxylgruppe angehören. Da Tschirch und Cremer in der früher erwähnten Veröffentlichung eine Acetyl- und eine Benzoylverbindung beschreiben, mußten wir von vorne herein daran denken, daß das dritte Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehört. Trotz genauer Einhaltung der von den genannten Forschern für die Darstellung der beiden Ester angegebenen Vorschriften, trotz vieler weiterer Bemühungen unter geänderten Versuchsbedingungen gelang uns weder die Darstellung einer Acetyl- noch einer Benzoylverbindung. Stets erhielten wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren das Ausgangsmaterial unverändert zurück, so daß wir an der Existenz der von Tschirch und Cremer beschriebenen Acetyl-, beziehungsweise Benzoylverbindung wohl zweifeln und annehmen müssen, daß in beiden Fällen nur eine nicht völlig gereinigte Säure vorlag. Hiefür spricht auch die geringe Abweichung der Schmelzpunkte der beiden Derivate (—5, beziehungsweise —10°) von dem der reinen Säure.

Da auch die Einwirkung von Phosphor-Pentachlorid auf die in Chloroform gelöste Elemisäure keine Aufklärung brachte — es ließ sich dabei nur ein amorphes, halogenfreies Produkt von

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

niedrigerem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial isolieren — versuchten wir auf oxydativem Wege über die Natur des dritten Sauerstoffatomes Aufschluß zu erhalten. Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich Chromsäure in Eisessig. Bei Anwendung einer Chromsäuremenge, die drei Sauerstoffatomen auf ein Molekül Elemisäure entsprach, gelang es uns, eine Säure zu isolieren, die aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierte und nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 274° schmolz. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln, besonders in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die Elemisäure und auch das spezifische Drehungsvermögen in Chloroform ist bedeutend größer und beträgt $[\alpha]_D^{13^0} = -67 \cdot 13°$ Wie eine größere Zahl von Analysen zeigt, ist das Oxydationsprodukt um zwei Wasserstoffatome ärmer und entspricht der Formel $C_{27}H_{40}O_3$, die noch durch Molekulargewichtsbestimmungen gestützt wird. Es ist ebenfalls eine Monokarbonsäure, von der ein krystallisiertes Natriumsalz dargestellt werden konnte, das im lufttrockenen Zustand sieben Moleküle Wasser enthält und der Formel $C_{27}H_{39}O_3Na + 7H_2O$ entspricht.

Der Umstand, daß durch Chromsäure-Oxydation zwei Wasserstoffatome abgespalten werden, läßt den Schluß als wahrscheinlich erscheinen, daß aus einer sekundären Alkoholgruppe in der Elemisäure eine Ketogruppe, also aus einer Oxykarbonsäure eine Ketokarbonsäure entsteht. Wir schlagen daher vor, die $\alpha$-Elemisäure nunmehr als Elemolsäure und ihr Chromsäureoxydationsprodukt als Elemonsäure zu bezeichnen. Unsere Auffassung über die Ketonnatur der Elemonsäure hofften wir durch Darstellung eines Oxims oder Semicarbazons oder eines Hydrazons beweisen zu können. Trotz mehrfacher Bemühungen erhielten wir bei den Versuchen entweder nur amorphe Produkte oder das Ausgangsmaterial zurück. Wenn diese Versuche auch vorläufig noch keinen Erfolg hatten, so möchten wir doch unsere Ansicht aufrecht erhalten, zumal in der Literatur mehrfach Beobachtungen über die Unmöglichkeit, Ketone zu oximieren, vorliegen.

Bei den Versuchen, die Elemolsäure mit anderen Oxydationsmitteln, wie Bromlauge, Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd abzubauen, erhielten wir einstweilen nur amorphe Produkte; ebenso liefert die Oxydation mit Salpetersäure von der Dichte 1·4, genau nach den Vorschriften von Tschirch und Cremer[1] ausgeführt, nur amorphe Produkte, darunter eine in Wasser unlösliche Säure, für die die genannten Forscher die Formel $C_{36}H_{54}O_{20}$ aufstellen und ausdrücklich hervorheben, daß nur Oxydation, jedoch keine Nitrierung eingetreten sei. Tatsächlich bekommt man jedoch unter den angegebenen Versuchsbedingungen ein stickstoffhältiges

[1] L. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Oxydationsprodukt, offenbar eine Nitrosäure, deren Stickstoffgehalt auch qualitativ mittels der Probe nach Lassaigne nachweisbar ist. Diese Säure ist in Alkalien und Ammoniak mit tiefroter Farbe leicht löslich und fällt auf Zusatz von Säure in hellgelben Flocken wieder aus. Sie ist zwar in einzelnen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und Toluol, sogar in der Hitze schwer löslich, scheidet sich daraus aber immer nur in amorphen Flocken ab. Auch aus konzentrierter äthylalkoholischer Lösung scheidet sie sich teilweise in gelben Flocken ab, die sich bei 175° zersetzen. Aus den Analysen der freien Säure, sowie eines allerdings auch nur im amorphen Zustand gewonnenen Silbersalzes könnte man allenfalls auf die Formel $C_{21}H_{25}O_{10}N_3$ schließen. Doch müssen noch weitere Versuche darüber angestellt werden, da ja der Beweis der Einheitlichkeit der Verbindung nicht erbracht ist.

Schließlich sei erwähnt, daß sowohl die Elemol- wie auch die Elemonsäure ungesättigte Gruppen enthalten müssen, da ihre Lösungen in Chloroform begierig Brom verschlucken. Das Halogen wird aber als Halogenwasserstoff wieder quantitativ abgespalten und die erhaltenen Reaktionsprodukte sind amorph. Aus diesem Grunde wurden sie einstweilen noch nicht weiter untersucht.

---

## Beschreibung der Versuche.

### Darstellung der Elemolsäure (α-Elemisäure).

Als Ausgangsmaterial stand uns ein von der Firma Fritz—Petzold & Süss in Wien unter Bezeichnung »Manila-Elemi optimum albissimum« bezogenes weiches Harz von salbenartiger Konsistenz und angenehmen, limonenartigen Geruch zur Verfügung, das wir anfangs nach Tschirch und Cremer[1], später jedoch folgendermaßen verarbeiteten: 250 *g* Harz werden in einem Liter Äther gelöst, von Verunreinigungen filtriert und das Filtrat einer zwei- bis dreistündigen Wasserdampfdestillation unterworfen, um die Hauptmenge der ätherischen Öle zu entfernen. Der zurückbleibende Harzkuchen wird wieder in Äther gelöst und nun der ätherischen Lösung durch fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit 2%iger Natronlauge und nachfolgendes mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser die Harzsäuren entzogen. Statt des Äthers, von dem durch oftmaliges Ausschütteln beträchtliche Mengen verloren gehen, läßt sich als Harzlösungsmittel vorteilhaft Benzol verwenden. Aus den alkalisch-wässrigen Ausschüttlungen fallen auf Zusatz von

---

[1] L. c.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Salzsäure die rohen Harzsäuren in Form eines voluminösen, fast farblosen amorphen Niederschlages aus, dem sich nach dem Absaugen und Auswaschen durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch größere Mengen Wasser entziehen lassen. Aus der getrockneten, bräunlichen Masse läßt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 90—96%igem Alkohol die Elemolsäure vom scharfen Schmelzpunkt 215° mit einer Ausbeute von 5—7% gewinnen. Dabei ist nur zu beachten, daß die Ausscheidung stets längere Zeit braucht und auch aus den Mutterlaugen durch Einengen und Stehenlassen noch krystallinische Abscheidungen zu erhalten sind. Die reine Säure ist in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Alkohol, Azeton, Eisessig und Essigester in der Kälte schwerer, in der Hitze aber auch leicht löslich. In Alkohol ist das Löslichkeitsverhältnis ungefähr 1 : 70 bei Zimmertemperatur, 1 120 in der Siedehitze. Für die Analysen wurde die Säure sowohl aus Alkohol wie auch aus Eisessig umkrystallisiert und ferner über das krystallisierte Kaliumsalz gereinigt und bei 110—120° getrocknet.

5·191 *mg* Subst.: 14·90 *mg* $CO_2$, 4·86 *mg* $H_2O$. —3·978 *mg* Subst.: 11·40 *mg* $CO_2$, 3·70 *mg* $H_2O$. —4·235 *mg* Subst.: 12·155 *mg* $CO_2$, 3·94 *mg* $H_2O$. — $C_{27}H_{42}O_3$ (414·3).

Ber.: C 78·22%, H 10·22%.

Gef.: C 78·29%, 78·16%, 78·28%, H 10·38%, 10·41%, 10·41%.

Titration: 6·588 *mg* Säure wurden in 10 *cm³* Alkohol gelöst, der vorher mit n/100-NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert worden war und verbrauchten 1·52 *cm³* n/100-NaOH = 10·38% COOH; ber. für $C_{27}H_{42}O_3$ 10·86% COOH.

**Molekulargewichtsbestimmungen:**

*a)* Mikrosiedepunktsmethode nach Pregl.

I. Azeton als Lösungsmittel. L = 1·20 *g*, K = 17·1.

| | |
|---|---|
| $s_1$ = 10·13 *mg* | $\Delta_1$ 0·032° $M_1$ = 440. |
| $s_2$ = 19·68 *mg* | $\Delta_2$ = keine Erhöhung. |

II. Benzol als Lösungsmittel. L = 1·34 *g*, K = 26·7.

| | | |
|---|---|---|
| $s_1$ = 10·54 *mg* | $\Delta_1$ = 0·045° | $M_1$ = 474. |
| $s_2$ = 18·75 *mg* | $\Delta_2$ = 0·064° | $M_2$ = 593. |

Auch bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel waren keine günstigeren Resultate zu erhalten.

*b)* Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0·319 *mg* Subst. in 1·651 *mg* Kampfer: $\Delta$ = 17° (Konstante = 38).

Ber. für $C_{27}H_{42}O_3$: M 414·3.

Gef.: M 432.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikro-Polarisationsapparat nach E. Fischer (Alkohol als Lösungsmittel):

| | | |
|---|---|---|
| $d = 0 \cdot 7975$ | $c = 1 \cdot 757$ | $\alpha_D^{19^0} = -0 \cdot 43°$. |
| $p = 2 \cdot 21$ | $l = 100\ mm$ | $[\alpha]_D^{19^0} = -24 \cdot 48°$. |

## Salze der Elemolsäure.

### *a)* Kaliumsalz.

1 *g* Elemolsäure mit überschüssiger 10%iger Kalilauge erwärmt, bildet eine kleisterartige Masse, die erst auf Zusatz etwa eines Liters Wasser beim Kochen in Lösung geht. Nach dem heißen Filtrieren wird auf ein kleines Volumen eingeengt, aus dem sich das Kaliumsalz in blendend weißen, dünnen Krystallnadeln abscheidet. Da beim Waschen mit reinem Wasser sofort hydrolytische Spaltung eintritt, werden die Reste der überschüssigen Lauge unter Verwendung von immer mehr und mehr verdünnter Lauge weggewaschen. Das Kaliumsalz ist in allen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, leicht löslich, kann aber daraus nicht krystallisiert gewonnen werden. Es scheidet sich stets als amorphe, kleisterartige Masse ab. Es ist nur in einem großen Volumen verdünnter Lauge in der Hitze löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Das lufttrockene Salz enthält fünf Moleküle Wasser.

6·646 *mg* Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

1·108 *mg* $H_2O = 16 \cdot 67\%$ $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3K.5H_2O$: 16·61% $H_2O$.

5·008 *mg* lufttrockene Subst.: 0·809 *mg* $K_2SO_4 = 7 \cdot 25\%$ K.

Ber.: 7·20% K.

5·544 *mg* krystallwasserfreie Subst.: 1·082 *mg* $K_2SO_4 = 8 \cdot 76\%$ K.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3K$: 8·64% K.

3·825 *mg* lufttrockene Subst.: 8·38 *mg* $CO_2$, 3·31 *mg* $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3K.5H_2O$: C 59·72%, H 9·49%.
Gef.: C 59·75%, H 9·68%.

### *b)* Natriumsalz.

Die Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes entsprechen vollkommen denen des Kaliumsalzes. Es enthält im lufttrockenen Zustand ebenfalls fünf Moleküle Krystallwasser.

4·863 *mg* Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

0·841 *mg* $H_2O = 17 \cdot 30\%$ $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3Na.5H_2O$: 17·11% $H_2O$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

4·679 *mg* lufttrockene Subst.: 0·617 *mg* $Na_2SO_4$ = 4·27% Na.

Ber.: 4·37% Na.

4·022 *mg* krystallwasserfreie Subst.: 0·690 *mg* $Na_2SO_4$ = 5·55%

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3Na$: 5·27% Na.

4·160 *mg* krystallwasserfreie Subst.: 11·33 *mg* $CO_2$, 3·60 *mg* $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3Na$: C 74·26%, H 9·47%.

Gef.: C 74·28%, H 9·68%.

### *c)* Silbersalz.

2 *g* Kaliumsalz werden in der Wärme in überschüssigem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten ein Überschuß von 5%iger alkoholischer Silbernitratlösung zugefügt. Das Silbersalz fällt sofort in Form einer weißen, amorphen, gelatinösen, in heißem Alkohol löslichen Masse aus, die sich nur schwer absaugen läßt und am besten auf einen Tonteller gestrichen wird. Dabei färbt sie sich allmählich schwach rotviolett. Die getrocknete, hornartige Masse löst sich sehr schwer in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, leicht jedoch in Chloroform. Zur Reinigung wird daher das amorphe Salz in Chloroform gelöst, vom überschüssigen Silbernitrat filtriert und die Chloroformlösung langsam auf ein kleines Volumen eingedunstet. Dabei krystallisiert das Silbersalz in feinen, weißen Nadeln aus und wird für die Analyse noch einmal aus Chloroform unter möglichster Vermeidung des Lichtes, unter dessen Wirkung es sich dunkel färbt, umkrystallisiert. Für die Analyse wird es im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

3·120 *mg* Subst.: 7·10 *mg* $CO_2$, 2·27 *mg* $H_2O$. —4·332 *mg* Subst. 0·879 *mg* Ag.

Ber. für $C_{27}H_{41}O_3Ag$: C 62·16%. H 7·93%, Ag 20·70%.

Gef.: C 62·07%, H 8·14, Ag 20·24%.

### Mono-Methylester.

Das Silbersalz der Elemolsäure wird in Äther suspendiert und die Suspension mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Allmählich wird die anfangs weiße Suspension durch ausgeschiedenes Jodsilber gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird filtriert, die ätherische Lösung mit stark verdünnter Natronlauge und hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, um allenfalls vorhandene freie Säure vollständig zu entfernen. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter wird der Äther verdunstet. Der Rückstand bildet eine glasige Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und sich daraus nicht krystallinisch ausscheidet. Daher weichen die gefundenen Werte auch etwas stärker von den berechneten ab. Für die Analysen wird

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur getrocknet.

4·815 *mg* Subst. 13·61 *mg* $CO_2$, 4·36 *mg* $H_2O$. —4·086 *mg* Subst.: 1·905 *mg* AgJ.

Ber. für $C_{28}H_{44}O_3$: C 78·44%, H 10·35%, $OCH_3$ 7·24%.
Gef.: C 77·08%, H 10·13%, $OCH_3$ 6·16%.

Versuche, den Methylester durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Lösung des Kaliumsalzes, sowie die Versuche mit trockenem Chlorwasserstoffgas und einer methylalkoholischen Lösung der Säure lieferten stets das Ausgangsprodukt zurück.

## Darstellung der Elemonsäure.

2 *g* Elemolsäure werden in 50 *cm³* Eisessig gelöst und zu dieser Lösung nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade eine Lösung von 1 *g* Chromsäureanhydrid in 40 *cm³* Eisessig zugesetzt, wobei sich die Lösung sofort grün färbt. Nach halbstündigem Erhitzen und nach dem Abdestillieren der halben Menge Eisessig wird der Rest in einen großen Überschuß von Wasser gegossen und dadurch das Reaktionsprodukt ausgefällt. Es ist in heißem Eisessig leicht löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen allmählich in feinen, weißen Nadeln aus. Da jedoch unverändertes Ausgangsmaterial noch beigemengt zu sein scheint, muß mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert werden, bis schließlich Konstanz des Schmelzpunktes erreicht ist. Das Oxydationsprodukt schmilzt scharf bei 274°, ist in der Kälte in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig schwer löslich, in Äther und Aceton in der Kälte nur sehr wenig löslich, in Chloroform leicht löslich. 1 *g* dieses Produktes löst sich etwa in 300 *cm³* Alkohol, Essigester oder Benzol in der Wärme. Für die Analysen wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

3·013 *mg* Subst.: 8·68 *mg* $CO_2$, 2·61 *mg* $H_2O$. —3·395 *mg* Subst.: 9·79 *mg* $CO_2$, 3·03 *mg* $H_2O$. —4·280 *mg* Subst.: 12·34 *mg* $CO_2$. 3·83 *mg* $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{40}O_3$ (412·3): C 78·58%, H 9·78%.
Gef.: C 78·57%, 78·66%, 78·63%; H 9·69%, 9·99%, 10·01%.

Titration: 10·04 *mg* Säure, in 20 *cm³* neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchen unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator 1·04 *cm³* n/45-NaOH = 10·36% COOH. Ber. für $C_{27}H_{40}O_3$ 10·91% COOH.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·257 *mg* Substanz in 1·651 *mg* Kampfer geben eine Schmelzpunktsdepression von $\Delta = -13°$

Molekulargewicht Ber.: 412·3.
Gef.: 469.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bestimmung der spezifischen Drehung im Mikro-Polarisationsapparat nach E. Fischer (Lösungsmittel Chloroform):

| | | |
|---|---|---|
| $d = 1 \cdot 4732$ | $c = 1 \cdot 609$ | $\alpha_D^{13^0} = -1 \cdot 08°$. |
| $p = 1 \cdot 090$ | $l = 100\ mm$ | $[\alpha]_D^{13^0} = -67 \cdot 13°$. |

## Natriumsalz der Elemonsäure.

50 *mg* Elemonsäure werden mit 10 $cm^3$ n/10-Na OH längere Zeit erhitzt und dabei das Natriumsalz als kleisterartige Masse erhalten, die erst auf Zusatz eines großen Wasserüberschusses in Lösung geht. Dampft man hierauf auf ein kleines Volumen ein, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in farblosen, weißen Nadeln ab. Die weitere Isolierung sowie die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen vollkommen denen des Natriumsalzes der Elemolsäure. Nur der Krystallwassergehalt beträgt $7H_2O$.

5·252 *mg* Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°

1·191 *mg* $H_2O$ = 22·68% $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{39}O_3Na.7H_2O$: 22·50% $H_2O$.

3·778 *mg* lufttrockene Subst.: 0·470 *mg* $Na_2SO_4$ = 4·03% Na.

Ber. für $C_{27}H_{39}O_3Na.7H_2O$: 4·10% Na.

3·492 *mg* krystallwasserfreie Subst.: 0·595 *mg* $Na_2SO_4$ = 5·52% Na.

Ber. für $C_{27}H_{39}O_3Na.7H_2O$: 5·30% Na.

4·553 *mg* lufttrockene Subst.: 9·65 *mg* $CO_2$, 3·82 *mg* $H_2O$.

Ber. für $C_{27}H_{39}O_3Na.7H_2O$: C 58·81%, H 9·53%.

Gef.: C 57·81%, H 9·37%.

Die Versuche, auch das Kaliumsalz in analoger Weise in krystallisiertem Zustande darzustellen, gelangen nicht. Stets schied sich das Kaliumsalz in öligen Tröpfchen ab, die zwar allmählich fest, jedoch nicht krystallinisch wurden.

### Einwirkung der Salpetersäure auf die Elemolsäure nach Tschirch.

1 *g* Elemolsäure wird in 50 $cm^3$ Salpetersäure ($d = 1 \cdot 4$) unter Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erhitzt. Die gelbbraune Lösung wird hierauf in Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag ausscheidet, während die darüber stehende Flüssigkeit deutlich gelbe Farbe beibehält. Der Niederschlag ist in Natronlauge, Soda und Ammoniak unter starker Rotfärbung leicht löslich. Daraus scheidet sich das Produkt auf Zusatz von Säure wieder amorph ab, während gleichzeitig die Farbe von rot in gelb umschlägt. Dieses gelbe, amorphe Oxydationsprodukt ist löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Essigester, Chloroform, sehr wenig löslich dagegen in kaltem Benzol, Toluol, Xylol und Schwefelkohlenstoff; in der Hitze ist es in diesen Lösungsmitteln ebenfalls schwer löslich und scheidet sich beim Kühlen stets in gelben, amorphen Flocken zum Teil wieder aus. Das Produkt zeigt einen Zersetzungspunkt von 175°.

4·523 *mg* Subst. bei 115° im Vakuum getrocknet:

8·815 *mg* $CO_2$, 2·13 *mg* $H_2O$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gef.: C 53·15%, H 5·27%.

5·937 *mg* Subst. (736 *mm*, 12°): 0·454 $cm^3$ N = 8·89%.

5·307 *mg* im Vakuum über $H_2SO_4$ getrocknete Subst.: 10·12 *mg* $CO_2$, 2·85 *mg* $H_2O$.

Gef.: C 52·01%, H 6·00%.

Diese Werte stimmen annähernd auf die Formel $C_{21}H_{25}O_{10}N_3$, wofür berechnet sind C 52·59%, H 5·22%, N 8·77%.

Das Silbersalz dieser Säure wurde gewonnen, indem die Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung zum Trocknen eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und nun alkoholische Silbernitratlösung zugesetzt wurde. Dabei scheidet es sich als amorpher, rotbrauner Niederschlag aus, der in Alkohol und Chloroform unlöslich ist.

Das im Vakuum über $H_2SO_4$ getrocknete Produkt ergab folgende Analysenwerte:

5·122 *mg* Subst.: 7·24 *mg* $CO_2$, 2·01 *mg* $H_2O$, 1·567 *mg* Ag.

Gef.: C 38·55%, H 4·39%, Ag 30·59%.

Ber. für $C_{21}H_{23}O_{10}N_3Ag_2$: C 36·37%, H 3·34%, Ag 31·14%.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Lieb Hans, Schwarzl Daniel

Artikel/Article: Über die Elemisäure aus Manila-Elemiharz. 51-61