

106. W. Nagel: Untersuchungen über die Natur des Schellacks: Die Konstitution der Aleuritinsäure.

[Aus d. Forschungslaborat. d. Siemens-Konzerns.]

(Eingegangen am 22. Januar 1927.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ wurde beschrieben, wie man aus Stocklack und Schellack zu einem einigermaßen konstant zusammengesetzten Reinharz gelangt, wie dieses durch Hydrolyse unter bestimmten Bedingungen aufgespalten werden kann, und wie durch Zusammenfügen der Bruchstücke ein Produkt erhalten wird, das seinerseits wieder wesentliche Eigenschaften des Harzes zeigt. Im weiteren Verlauf der Untersuchung erwies es sich als notwendig, über die Konstitution der hydrolytischen Spaltprodukte Klarheit zu bekommen. Zunächst wurde das Studium der Aleuritinsäure aufgenommen. Von dieser Säure war bereits festgestellt, das sie eine Trioxypalmitinsäure ist; die Stellung der Hydroxylgruppen aber blieb vorerst noch unbekannt. Nun hat A. Endemann²⁾ im Jahre 1908 aus dem unge reinigten Schellack des Handels eine Säure isoliert, die er als Trioxypalmitinsäure anspricht, und der er die Strukturformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zuerkennt, da sie bei der gelinden Oxydation mit Kaliumpermanganat Sebacinsäure und Caprolacton ergibt. Beide Substanzen sind durch Analysen festgelegt, und Endemann bemerkt ausdrücklich, daß er auf das Vorhandensein von Azelainsäure als Spaltprodukt geprüft habe, sie aber nicht nachweisen können.

Die Endemannsche Säure stimmt im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften, wie z. B. der leichten Wasser-Abspaltung, mit der Aleuritinsäure überein, und es lag nahe, sie für identisch zu halten; die Versuchs-Ergebnisse führten jedoch, obwohl die Arbeits-Bedingungen Endemanns genau eingehalten wurden, zu anderen Resultaten. Es kann demnach nur angenommen werden, daß dem amerikanischen Forscher, der von ungereinigtem Schellack ausging, eine Säure vorgelegen hat, die sich im Reinharz des Schellacks nicht findet, oder daß er, ohne es zu wissen, eine selten vorkommende Schellackart in Händen hatte, wie solche hin und wieder unter der nichtssagenden Bezeichnung „Blätter-Schellack“ in den Handel kommen. Im hiesigen Laboratorium ist bei den vielen darauf gerichteten Untersuchungen eine derartige Säure niemals gefunden worden³⁾.

Die Aleuritinsäure, wie sie im gewöhnlichen Schellack vorliegt, hat vielmehr die Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

¹⁾ Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 1, 3. Heft, S. 178, 3, 1. Heft, S. 253, 2. Heft, S. 12; B. 55, 3833 [1922].

²⁾ Journ. Franklin Institute 164, 285; Ztschr. angew. Chem. 20, 1776, 22, 676.

³⁾ Proben bestimmter Provenienz stellte das „Indian Institute of Science“ liebenswürdigerweise zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals danke.

Die Beweise für diese Auffassung sind die folgenden:

1. Durch Oxydation nach der Endemannschen Methode mit Kaliumpermanganat in 3-proz. Lösung unter Eiskühlung entstehen Azelainsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und eine sirupöse Oxy-säure mit sieben Kohlenstoffatomen. Durch Kaliumpermanganat-Oxydation bei Wasserbad-Temperatur konnte diese in Pimelinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeführt werden. Die zugrunde liegende Oxy-säure mußte demnach die bereits von Baeyer und Villiger⁴⁾ gefundene, aber ebenfalls nur sirupös erhaltene Heptanol-7-carbonsäure-(I), $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sein.

2. Oxydation mit Kaliumpermanganat in 1-proz. Lösung, aber bei gewöhnlicher Temperatur, führte zu Azelainsäure und mit Krystallen und halbfesten Massen durchsetzten Sirupen aldehydischer Natur. Sie waren sauer, färbten aber fuchsin-schweflige Säure intensiv rot. Durch energischere Kaliumpermanganat-Oxydation wurden sie in Pimelinsäure übergeführt.

3. Oxydation mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade in 3-proz. Lösung führte bei 10 Min. Einwirkungsdauer zu einem Gemisch von Azelainsäure und Pimelinsäure.

4. Oxydation mit Beckmannscher Mischung lieferte im wesentlichen Azelainsäure und Pimelinsäure.

5. Oxydation nach Fenton mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensulfat ergab nur sirupöse und halb feste Produkte, die sich nicht analytisch rein fassen ließen. Immerhin konnte festgestellt werden, daß in dem Gemisch Aldehydosäuren vorhanden waren.

Der zu erwartende Halbaldehyd der Pimelinsäure ließ sich weder als Phenylhydrazon, noch als Semicarbazon isolieren, jedoch sind umfassende Versuche bei der umständlichen Darstellung des Ausgangsmaterials noch nicht angestellt.

Diese Konstitution der Aleuritinsäure ist vom biologischen Standpunkte aus interessant, da sich die eine Hydroxylgruppe in Endstellung befindet, offenbar der Beginn einer Weiteroxydation der ursprünglich vorhandenen, ölsäure-artig konstituierten Fettsäure von der Art der Hypogäasäure des Erdnußöls.

Chemisch ist diese Reaktion nicht ohne weiteres durchführbar, wie denn überhaupt die leichte Beweglichkeit der Hydroxylgruppen, sowie ihr Vorliegen in primärer und sekundärer Bindung immer wieder zu Komplikationen Anlaß gibt.

Die Stellung der Hydroxylgruppen macht es ferner wahrscheinlich, daß die Anhydroprodukte der Aleuritinsäure Lactide und keine Lactone sind. Ihre leichte Bindung auch mit anderen hydroxylhaltigen Substanzen vornehmlich hydro-aromatischer Natur, wie der Schellolsäure, stellt das Aufbauprinzip des Schellack-Reinharzes dar.

Beschreibung der Versuche.

Für die nachfolgenden Versuche kam eine Aleuritinsäure zur Verwendung, die nach der bereits beschriebenen Methode aus dem Reinharz isoliert war und den konstanten Schmp. $100-101^\circ$ hatte. Falls erforderlich, wurde jeweils noch eine Reinigung über das Magnesiumsalz vorgenommen, dessen eigentümliche, kranzförmige Aggregate (Tschirch⁵⁾) bereits beschrieben hat.

⁴⁾ B. 33, 864 [1900].

⁵⁾ Die Harze und Harzbehälter, II. Aufl., S. 823.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze.

9.1 g Aleuritinsäure wurden in 35 ccm n_{11} -wäßriger Kalilauge gelöst, kurz aufgekocht und mit 100 ccm Wasser von 75° vermischt. In diese Lösung, die sich in einem Wasserbade befand, dessen Temperatur konstant auf 85° gehalten wurde, tropfte im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 17.4 g Kaliumpermanganat (ber. zur Überführung der beiden sekundären und einer primären Hydroxylgruppe in die Carboxylgruppe + 10%) in 580 ccm Wasser. Die von Braunstein durchsetzte, im übrigen aber farblose Flüssigkeit wurde mit Dampf auf die Temperatur von 100° gebracht und 10 Min. auf ihr gehalten. Nach Abnutschen und Auskochen des Braunsteins wurden die vereinigten Filtrate bis auf 50 ccm eingedampft und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Es schied sich eine halb feste, bald krystallinisch werdende Säure ab. Es war notwendig, mindestens 12 Stdn. in Eiskühlung stehen zu lassen. Darauf Abnutschen und 3-maliges Waschen mit je 25 ccm Wasser, Abpressen auf Ton und mehrmaliges Umkrystallisieren aus der 5-fachen Gewichtsmenge Wasser.

Die Säure erwies sich als Azelainsäure, Schmp. 106.5° . Misch-Schmelzpunkt mit reiner Azelainsäure 106° , mit Sebacinsäure $101-120^{\circ}$.

0.1454 g Sbst.: 0.3072 g CO_2 , 0.1119 g H_2O . — 0.1184 g Sbst., in neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten 12.55 ccm n_{10} -KOH.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.39, H 8.57, M.-G. 188.2. Gef. C 57.62, H 8.61, M.-G. 188.7.

Um nachzuweisen, daß Sebacinsäure auch nicht in kleinen Mengen entsteht, wurde die Roh-Azelainsäure einmal unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert und nach der Methode von Aschan über das Chlorid in das Amid übergeführt. Die im Vakuum-Exsiccator getrocknete Säure wurde mit Phosphortrichlorid bei Wasserbad-Temperatur 1 Stde. stehen gelassen und, nachdem alles klar gelöst war, in Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt, von der sirupösen Phosphorsäure abdekantiert und sehr langsam in eine ebenfalls in Kältemischung befindliche Ammoniak-Lösung eintropfen gelassen. Unter sehr heftiger Reaktion schied sich das Amid ab, das nach Stehen über Nacht isoliert und einmal aus der 20-fachen Menge Wasser umkrystallisiert wurde. Es besaß sofort den scharfen Schmelzpunkt des Azelainsäure-diamids von 176° , während Sebacinsäure-diamid 208° verlangen würde.

0.1759 g Sbst.: 22.6 ccm N (21° , 761 mm).

Azelainsäure-diamid, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 15.05.

Sebacinsäure-diamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 14.0. Gef. 14.94.

Das Filtrat von der Azelainsäure wird 10-mal mit Äther ausgeschüttelt, davon die letzten Male nach Übersättigen mit gepulvertem Kaliumsulfat. Die vereinigten Lösungen hinterlassen nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einen gelben Sirup, der bald krystallin wird, sich klar in der 4-fachen Menge kalten Wassers auflöst und aus Benzol umkrystallisiert werden kann. Nach verschiedentlichem Umlösen aus Benzol besaß die Substanz den Schmp. $98-102^{\circ}$, der durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Wasser auf $104-105^{\circ}$, den Schmelzpunkt der Pimelinsäure, erhöht werden konnte.

0.1776 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.1192 g H_2O . — 0.1935 g Sbst., in Wasser gelöst, verbrauchten 24.05 ccm n_{10} -KOH.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 52.47, H 7.52, M.-G. 160.0. Gef. C 52.64, H 7.51, M.-G. 160.9.

Zur Sicherstellung des Befundes wurden der Methylester und das Hydrazid nach üblichen Methoden hergestellt.

Der Methylester destillierte bis auf einen kleinen Rest bei $126-128^{\circ}$ (13 mm). Durch Kochen mit Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler wurde er in das Hydrazid

umgewandelt. Einige Male aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert, besaß es den von Curtius⁶⁾ angegebenen Schmp. 182°.

0.1772 g Sbst.: 45.2 ccm N (22°, 762 mm). — $C_7H_{16}O_2N_4$. Ber. N 29.78. Gef. N 29.60.

Was nun die Ausbeute anbetrifft, so wurden erhalten aus 9.1 g Aleuritinsäure: Azelainsäure 3.0 g und Pimelinsäure 3.8 g, das entspricht 53.2 bzw. 79.2% d. Th. Die Ausbeute ist also mäßig gut; da aber andere Spaltprodukte nicht gefaßt werden konnten, dagegen beim Ansäuern der Oxydationsflüssigkeit starke Entwicklung von Kohlensäure beobachtet wurde, so muß gefolgert werden, daß die Oxydation eine allzu energische war. Es wurde auf mancherlei Weise versucht, sie abzuschwächen, hierbei aber entstand ein Gemisch nicht identifizierbarer Aldehyd- und Oxy-säuren, das nun seinerseits wieder unter energischeren Bedingungen oxydiert werden mußte. Hierbei häuften sich mit der Anzahl der Manipulationen auch die rein natürlichen Verluste.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eiskühlung.

Um die für die Stellung der endständigen Hydroxylgruppe beweisende Oxy-säure abzufangen, nimmt man zweckmäßig etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumpermanganat: 15.2 g Aleuritinsäure wurden in 100 ccm $n/1$ -KOH gelöst, auf 0.825 l wäßriger Lösung verdünnt und in einer Kältemischung abgekühlt, bis die Temperatur +1 bis +3° betrug. Dazu wurde eine ebenfalls soweit abgekühlte Lösung von 14.2 g $KMnO_4$ in 0.825 l Wasser gegeben, das Ganze gut durchgerührt und 6 Stdn. bei 0°, sowie 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die noch bestehende rote Farbe wird mit einigen Tropfen Bisulfit fortgenommen, der Braunstein abgenutscht und mit Dampf aufgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden auf 50 ccm eingedunstet und mit Schwefelsäure gefällt. Nach 12-stdg. Stehen wurde abgenutscht, der Niederschlag auf Ton abgepreßt und im Soxhlet erschöpfend mit Äther extrahiert. Es blieben 2.8 g unangegriffene Aleuritinsäure zurück.

Die ätherische Säure-Lösung wurde abgedunstet und der Rückstand 3-mal mit 35 ccm Wasser ausgekocht. Es blieb ein Öl zurück, das aber beim Abkühlen erstarrte. Fuchsin-schweflige Säure färbte es intensiv rot; der Schmp. (45–80°) der erstarrten Masse war sehr unscharf. Durch Aufkochen mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung konnte sie weiter oxydiert werden und lieferte Pimelinsäure und wenig Azelainsäure.

Die durch Auskochen mit Wasser entfernte Säure erwies sich als Azelainsäure, verunreinigt mit Spuren aldehydischer Substanz, die sich beim Eindampfen zur Trockne unter Zersetzung schwarz färbte. Sebacinsäure konnte auch nicht in Spuren gefunden werden.

Das von dem wasser-unlöslichen Säure-Gemisch abgeschiedene Filtrat wurde 10-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen hinterblieb ein Sirup, der langsam einige Krystalle von Pimelinsäure ausschied. Er wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Bariumcarbonat gekocht. Die durch Abdunsten erhaltenen Bariumsalze waren amorph, lackartig und sehr hygroskopisch. Sie wurden im Hochvakuum-Exsiccator zur Trockne gebracht, gepulvert und 3-mal mit absol. Alkohol ausgekocht. Nach erneuter Filtration wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der 20-fachen Menge Äther gefällt. Das Bariumsalz fällt so in Form

⁶⁾ C. 1915, I 475.

weißer Flocken aus, die unter Wasser-Ausschluß abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurden. Es gelang auf keine Weise, sie krystallinisch zu bekommen.

0.2063 g Sbst.: 0.1110 g BaSO_4 . — $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 32.13. Gef. Ba 31.66.

Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, im Schütteltrichter mit Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von viel K_2SO_4 einige Male mit Äther ausgeschüttelt. Die Oxy-säure wird so als klarer Sirup gewonnen, der auch nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ausscheidet, also wohl keine Pimelinsäure enthält.

6.3 g Sirup wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 4 g krystallwasserfreie Soda hinzugegeben. Sodann wurde nach Vermischen mit einer Lösung von 11 g KMnO_4 in 200 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, der Überschuß von KMnO_4 mit Bisulfit fortgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Es resultierte ein Sirup, der bald erstarrte und nach einem Tage völlig hart war. Menge 5 g. Die Substanz hatte einen Schmp. von $87-94^\circ$, der durch Umkrystallisieren aus Benzol auf die richtige Höhe von $102-104^\circ$ getrieben werden konnte. Titration und Analyse sprachen auch in diesem Falle dafür, daß reine Pimelinsäure vorlag.

Oxydation mit Natriumbichromat.

Die Oxydation wurde, da sie unter heftiger Erwärmung verläuft und leicht zu völliger Verharzung und Zerstörung führt, mit verschiedenen Mengen Bichromat und Schwefelsäure angesetzt. Azelainsäure konnte in jedem Falle in wechselnden Mengen isoliert werden, niemals Sebacinsäure, aber auch niemals die Oxy-säure C_7 . Dagegen ließ sich bei folgendem Ansatz Pimelinsäure nachweisen: 3 g Aleuritinsäure, 7 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2$ aq., 10 g konz. SO_4H_2 und 35 ccm H_2O . Dunkelfärbung und Wärme-Entwicklung, die sich bald stark steigert. Nach längerem Schütteln und Stehenlassen, Ausschütteln mit Äther, Trocknen, Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Barythydrat, Ausfällen mit Kohlensäure usw. werden die Bariumsalze der entstandenen Säuren auf die übliche Weise isoliert. Durch mehrmalige abwechselnde Behandlung mit 50-proz. Alkohol und Wasser kann ein lösliches Bariumsalz abgetrennt werden, aus dem in bekannter Weise Pimelinsäure isoliert wird. Dem unlöslichen Bariumsalz liegt nur Azelainsäure zugrunde.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach Fenton und mit Ozon.

Läßt man auf Aleuritinsäure 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd unter Zuhilfenahme von $\frac{1}{8}$ Mol. Eisensulfat als Katalysator einwirken, so tritt eine sehr heftige, spontane Reaktion ein, die aber nur zu sirupösen Produkten aldehydischer Natur führt. Durch Verwendung schwächerer Lösungen läßt sich die Einwirkung besser regulieren, das Resultat jedoch ist dasselbe.

Obwohl Aleuritinsäure gesättigt ist, bleibt Ozon bei tagelangem Durchströmen durch die soda-alkalische Lösung nicht ohne Einwirkung. Eine Säure, die sich hierbei bildet, ist Azelainsäure.