

Polyterpene und Polyterpenoide LXXV¹⁾.

Über eine neue Wendung bei der Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure

von L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff und H. J. Müller.

(3. IX. 32.)

Wir haben vor einiger Zeit über die Aufklärung der Konstitution des Pimanthrens $C_{16}H_{14}$, des bei der Dehydrierung der Dextro-pimarsäure mit Schwefel oder Selen entstehenden Kohlenwasserstoffs, berichtet. Da aus demselben die gleichen Oxydationsprodukte, wie aus Reten $C_{18}H_{18}$ (Formel I, $R = CH_3$, $R' = \text{Isopropyl}$), erhalten wurden, konnte es einwandfrei als das 1,7-Dimethyl-phenanthren (I, R und $R' = CH_3$) erkannt werden²⁾. Diese Konstitution wurde dann auch durch Synthese bestätigt³⁾. Die ausschlaggebenden Oxydationsprodukte waren: Phenanthren-1,7-dicarbonsäure bei der Einwirkung von Kaliumferricyanid auf die Kohlenwasserstoffe (Reaktion 1) und Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (III) bei der Oxydation der Chinone (II) mit Permanganat (Reaktion 2). Beide Säuren können am besten in Form ihrer gut krystallisierenden Methylester identifiziert werden.

Als nun die gleichen Oxydationen mit den homologen Kohlenwasserstoffen, dem sogen. Methyl-reten $C_{19}H_{20}$ (Reaktion 1 und 2) und Methyl-pimanthren $C_{17}H_{16}$ (bisher nur Reaktion 2) ausgeführt wurden, erhielten wir überraschenderweise wieder die eben erwähnten zwei Abbauprodukte. Bei der Reaktion 2 wurde in beiden Fällen ausserdem noch Hemimellithsäure isoliert. Es folgt daraus einwandfrei, dass im „Methyl-reten“ und im „Methyl-pimanthren“ die neue Methylgruppe nicht, wie bisher angenommen wurde⁴⁾, eine der Stellungen 2, 3 oder 4 im Ringe I einnehmen kann. Da andererseits, auf Grund der Entstehung von Trimellithsäure (1,2,4-Benzoltricarbonsäure) bei der Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure⁵⁾ und besonders auf Grund der Bildung der beiden Tricarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ bei verschiedenen Abbaureaktionen der Abietinsäure und Dextro-pimarsäure⁶⁾, als Bindungsort dieser Methylgruppe nur der Ring I in Betracht kommen kann, so muss bei den beiden Kohlenwasserstoffen in der Stellung 1 des Ringes I eine Äthylgruppe enthalten sein, und man wird sie jetzt zweck-

¹⁾ LXXIV. Mitt. Helv. 15, 1294 (1932).

²⁾ Helv. 14, 233 (1931).

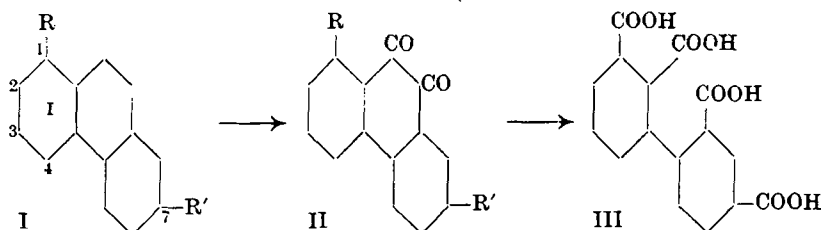
³⁾ Helv. 15, 907 (1932), sowie Haworth, Letsky und Mavin, Soc. 1932, 1784.

⁴⁾ Vgl. z. B. Helv. 14, 546 (1931) und frühere Mitteilungen.

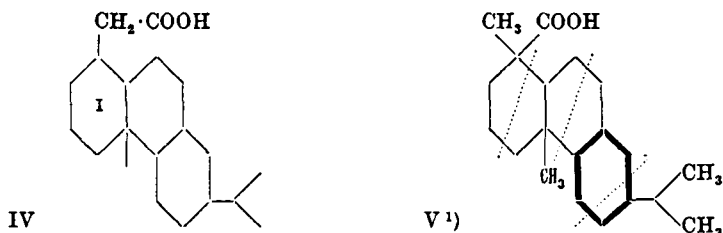
⁵⁾ Helv. 8, 632 (1925).

⁶⁾ Helv. 14, 545 (1931) und 15, 915 (1932).

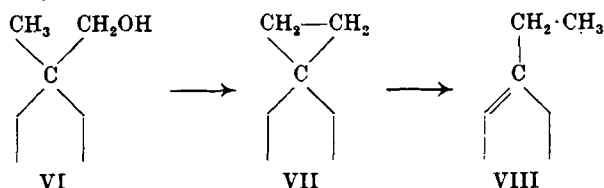
mässigerweise in Homo-reten (1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren) und Homo-pimanthren (1-Äthyl-7-methyl-phenanthren) umbenennen.



Als direkte Folge dieser Feststellung wäre für Abietinsäure die Formel IV in Betracht zu ziehen mit einer primären Carboxylgruppe in der Seitenkette. Ein solcher Bindungsort ist nun aus zwei Gründen sehr unwahrscheinlich, einmal infolge der schwierigen Esterbildung und Verseifung bei der Abietinsäure und dann auch weil ein solches Kohlenstoffgerüst nicht in Isoprenreste zerlegbar ist. Der Abietinsäure kann daher nur das Kohlenstoffgerüst V zukommen.

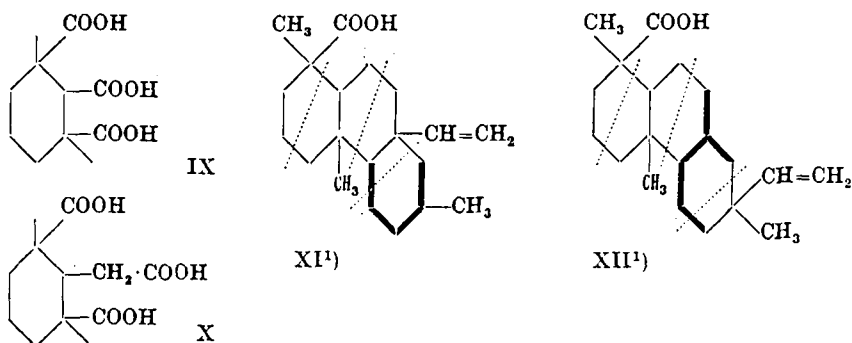


Die Entstehung des Homo-retens wäre dann durch eine „Pina-kolinumlagerung“ zu erklären: das Abietinol (VI) würde über das schematische Zwischenprodukt VII ins Homo-abietin VIII (statt bisher „Methyl-abietin“) übergehen, woraus bei der Dehydrierung Homo-reten gebildet wird.



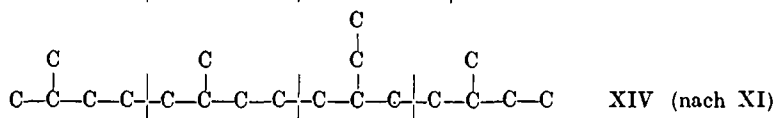
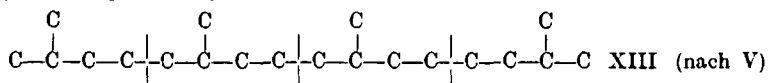
Den erwähnten zwei wichtigen Abbauprodukten der Abietinsäure und der Dextro-pimarsäure, den Tricarbonsäuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$, kämen mithin die Formeln IX und X zu, und für die Dextro-pimarsäure wären die beiden Kohlenstoffgerüste XI und XII zu diskutieren.

¹⁾ Die möglichen Lagen der beiden Doppelbindungen (vgl. dazu Helv. 15, 1289 (1932)) sind in der Formel dick ausgezogen und die Zerlegung in Isoprenreste durch punktierte Linien angedeutet.



Davon scheint vorläufig XI das weit wahrscheinlichere zu sein. Es wurde nämlich Tetrahydro-dextro-pimarsäure mit Selen dehydriert²⁾, wobei leicht und in guter Ausbeute reines Pimanthren zu isolieren war, während ausgehend von der Formel XII ein Gemisch desselben mit 1-Methyl-7-äthyl-phenanthren zu erwarten gewesen wäre.

Die beiden Kohlenstoffgerüste V und XI leiten sich von den unregelmässigen Isoprenketten XIII bzw. XIV ab:



Zur weiteren Stütze der hier entwickelten Formeln sind verschiedene daraus sich ergebende experimentelle Untersuchungen in Angriff genommen worden, so z. B. die Synthese der betreffenden Äthyl-phenanthrene, ein geeigneter Abbau der Tricarbonsäuren IX und X, Umwandlung der Carboxyls bei V und XI in Methyl unter Vermeidung einer Umlagerung u. a. Eine indirekte Stütze bilden auch die eben bekannt gewordenen Synthesen des 1,2,7-, des 1,3,7- und des 1,4,7-Trimethyl-phenanthrens³⁾, die sich als verschieden erwiesen vom Homo-phenanthren.

Experimenteller Teil.

Oxydation des aus Dextro-pimarol⁴⁾ bereiteten Homo-pimanthren-chinons mit Kaliumpermanganat.

Gearbeitet wurde nach der modifizierten *Bucher'schen* Vorschrift⁵⁾. Da der ätherische Extrakt der Oxydationsprodukte keine

¹⁾ Die noch möglichen Lagen der zweiten Doppelbindung sind dick ausgezogen.

²⁾ Vgl. eine demnächst folgende Abhandlung gemeinsam mit B. Frank.

³⁾ Haworth, Letsky und Mavin, Soc. 1932, 1784, sowie Haworth und Bolam, Soc. 1932, 2248. ⁴⁾ Helv. 7, 884 (1924). ⁵⁾ Vgl. Helv. 14, 236 (1931).

Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde er genau gleich weiter verarbeitet, wie wir es für die amorphen Produkte von der analogen Oxydation des Retenchinons beschrieben hatten (l. c. 237). Das so nach der Oxydation mit Salpetersäure entstandene Säuregemisch veresterte man mit Diazomethan und es konnte das Estergemisch durch Behandlung mit Methylalkohol in der gleichen Weise fraktioniert krystallisiert werden, wie wir es bei der Oxydation des Pimanthrenchinons beschrieben haben (l. c. 239). Der leichter lösliche Anteil schmolz bei 100° und gab bei der Mischprobe mit dem Hemimellithsäure-trimethylester keine Depression.

$C_{12}H_{12}O_6$ Ber. C 57,1 H 4,8%
Gef. „ 57,0 „ 4,9%

Der schwerer lösliche Anteil schmolz bei 153—154° und gab mit dem Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure (aus Pimanthrenchinon) keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{20}H_{18}O_8$ Ber. C 62,2 H 4,7%
Gef. „ 62,1 „ 7,7%

Oxydation des aus Abietinol¹⁾ bereiteten Homo-retenchinons mit Kaliumpermanganat.

Gearbeitet wurde in der oben beschriebenen Weise. Nach der Oxydation mit Salpetersäure wurde das erhaltene feste Säuregemisch mit Diazomethan verestert. Durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol konnte dasselbe in Hemimellithsäure-trimethylester (Smp. und Mischmp. 100°) und den Tetramethylester der Diphenyl-1,2,1',3'-tetracarbonsäure geschieden werden. Letztere war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit den oben erwähnten Präparaten identisch.

$C_{26}H_{18}O_8$ Ber. C 62,2 H 4,7 OCH₃ 31,0%
Gef. „ 62,0 „ 4,8 „ 30,4%

Oxydation des aus Abietinol bereiteten Homo-retens mit Kaliumferricyanid.

Gearbeitet wurde nach der l. c. 238 für die analoge Oxydation des Retens angeführten Vorschrift. Das erhaltene Säuregemisch wurde mit Diazomethan verestert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Esters lag bei 150—151°. Nach der Mischprobe ist derselbe identisch mit dem Dimethylester der Phenanthren-1,7-dicarbonsäure, der durch analoge Oxydation des Retens und des Pimanthrens bereitet war.

$C_{18}H_{14}O_4$ Ber. C 73,4 H 4,8%
Gef. „ 72,9 „ 4,9%

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht
und der Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ Helv. 5, 590 (1922).