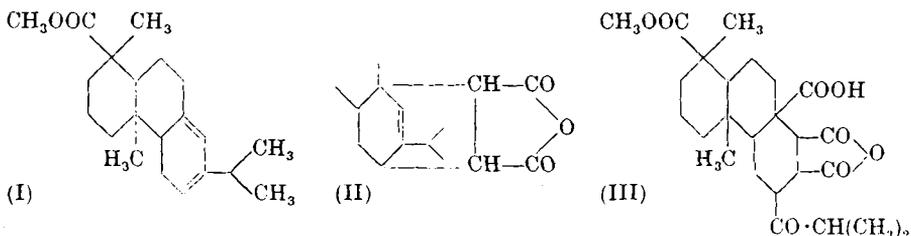
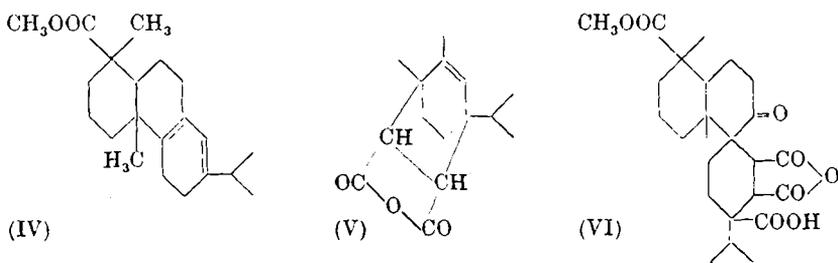


Formel I war beim Ozonisieren des Additionsproduktes II die Ketoanhydrid-methylestersäure $C_{25}H_{34}O_8$ (III) zu erwarten gewesen.



Bei Annahme der wohl wahrscheinlicheren Lage der Doppelbindungen (IV)¹⁾ würde über das Additionsprodukt V die Verbindung VI als Spaltprodukt des Ozonids entstehen.



Es wurde versucht, die einzelnen funktionellen Gruppen dieses Spaltproduktes zu charakterisieren. Bei der alkalischen Titration in der Kälte verhält sich die Verbindung als einbasisch, bei längerem Kochen mit 1—3-n. alkoholischer Lauge als ungefähr dreibasisch. Beim Kochen mit Hydroxylamin war keine Umsetzung festzustellen. Veresterung mit Diazomethan in methylalkoholischer Lösung lieferte ein amorphes Produkt, dessen Methoxylwerte auf ungefähr 4 Estergruppen hindeuten. Aber auch dieser Tetramethylester reagiert nicht mit Hydroxylamin. Bei der energischen Reduktion des Ozonisationsproduktes nach *Clemmensen* entstand unter Verseifung der Estergruppe und Ersatz eines Sauerstoffs durch zwei Wasserstoffatome das krystallisierte Anhydrid $C_{24}H_{34}O_7$, einer Tetracarbonsäure, allerdings nur in etwa 2-proz. Ausbeute neben einem amorphen Gemisch. In dem krystallisierten Anhydrid liessen sich die 4 Carboxyle durch Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge titrimetrisch nachweisen. Veresterung mit Diazomethan gab einen Anhydrid-dimethylester, in welchem beim Kochen mit 0,1-n. Lauge die Anhydridgruppe verseift wurde, ohne Angriff der beiden Estergruppen, die man durch die Methoxylbestimmung nachweisen konnte. Sowohl die amorphen Anteile, wie auch das krystallisierte Produkt von der Reduktion nach

¹⁾ *Fieser und Campbell, Am. Soc. 60, 159 (1938); Ruzicka und Sternbach, Helv. 21, 565 (1938).*

Clemmensen wurden mit Palladium-Kohle auf 330° erhitzt. Dabei konnte nur in sehr geringer Menge ein krystallisiertes Produkt gefasst werden, das bisher noch nicht genau aufgeklärt ist. Nach der Formel III wäre die Entstehung des 1-Methyl-6-isobutyl-phenanthrens zu erwarten gewesen, das synthetisch hergestellt wurde¹⁾ (Smp. 49 bis 50°, Trinitrobenzolat Smp. 134—135°, Chinon Smp. 157—159°). Das Dehydrierungsprodukt erwies sich als verschieden von dem synthetischen Phenanthrenkohlenwasserstoff. Nach der Formel VI des Ozonisationsprodukts wäre die geringe Ausbeute an krystallisiertem Dehydrierungsprodukt besser zu verstehen, da aus einem Spiranderivat ein Phenanthrenkohlenwasserstoff erst nach Ringsprengung und Schliessung eines neuen Ringes denkbar wäre. Man könnte so die Bildung von 1,8-Dimethyl-7-isopropyl-phenanthren oder von 1,5-Dimethyl-6-isopropyl-phenanthren erwarten.

Es seien hier noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die bei der milden Oxydation der Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat gemacht wurden. Beim Arbeiten mit einer Menge Permanganat, die 2 Atomen Sauerstoff entspricht, konnte durch Ansäuern der alkalischen Lösung der Oxydationsprodukte mit Essigsäure ein Gemisch krystallisierter Produkte erhalten werden, das sich durch Aceton in einen leicht- und einen schwerlöslichen Anteil trennen liess, die sich nach der Reinigung durch Umkrystallisieren auch in der Krystallform voneinander unterschieden. Da die beiden Produkte wechselnde Schmelzpunkte (ungefähr zwischen 195—208°) zeigen, und es nicht gelungen ist, Präparate zu erhalten, die konstant den gleichen Schmelzpunkt aufweisen würden, so kann über die Einheitlichkeit derselben kein abschliessendes Urteil abgegeben werden. Den Analysenwerten nach (stimmend auf $C_{20}H_{32}O_4$) dürfte es sich um ein Gemisch von Dioxy-lävopimarsäuren handeln; bei der Titration erwiesen sich die Präparate als einbasisch.

Bei der etwas weitergehenden Oxydation, unter Verbrauch von annähernd 4 Atomen Sauerstoff, waren die mit Eisessig fällbaren Oxydationsprodukte amorph. Aus der essigsäuren Mutterlauge fällte Salzsäure ein krystallisiertes Gemisch. Die daraus durch Umkrystallisieren erhaltenen, sehr gut aussehenden Präparate weichen in der Höhe des Schmelzpunktes und im Verhalten bei wiederholtem Umkrystallisieren nur wenig von den eben erwähnten Produkten ab, geben aber mit denselben eine Schmelzpunktsdepression und ganz verschiedene Analysenwerte, die am besten mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_5$ in Einklang stehen. Nach der Titration waren diese Präparate einbasisch; beim Kochen werden jedoch ungefähr 2 Äquivalente Alkali verbraucht. Über die Natur der Sauerstoffatome ausser denen des ursprünglichen Carboxyls haben wir noch keine festen Anhaltspunkte.

¹⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

Bei der Ozonisation der Lävopimarsäure entsteht in reichlicher Menge Isobuttersäure, in Analogie mit dem Verhalten der Abietinsäure bei der Ozonisation. Diese Beobachtung ist eine Stütze für Formeln mit einer Doppelbindung an der Isopropylgruppe¹⁾.

Der eine von uns (J. D. R.) dankt dem *Salters' Institute of Industrial Chemistry* in London für ein Stipendium, das ihm die Teilnahme an dieser Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil.

Ozonisation des Additionsproduktes von Maleinsäureanhydrid an Abietinsäuremethylester.

Bei unseren früheren Versuchen²⁾ wurde Chloroform als Lösungsmittel benützt. Wir fanden nun, dass man unter diesen Bedingungen oft amorphe, nicht zu krystallisierende Spaltprodukte des Ozonids erhält. Regelmässig günstige Resultate konnten dagegen bei Verwendung eines Gemisches von Eisessig und Essigester erzielt werden.

20 g des Methylesters des Additionsproduktes wurden in einem Gemisch von 600 cm³ Eisessig und 100 cm³ Essigester gelöst. Nach der Sättigung mit Ozon (24-stündiges Durchleiten eines langsamen Ozonstromes aus 4 *Berthelot-Siemens*-Röhren) wurde im Vakuum bei 90—100° zur Trockne verdampft. Der zähe Rückstand wurde mit wenig Methylalkohol verrieben, wodurch man die schmierigen Anteile in Lösung bringen und ein weisses Pulver abscheiden konnte. Umkrystallisieren des letzteren aus wässrigem Aceton lieferte 4 g Krystalle vom Smp. 248—250° (bei langsamem Erhitzen). Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Gelbfärbung.

3,778 mg; 4,046 Subst. gaben 8,98; 9,62 mg CO₂ und 2,42; 2,66 mg H₂O

$C_{25}H_{34}O_8$	Ber. C 64,89	H 7,41%
	Gef. „ 64,83; 64,84	„ 7,17; 7,36%

a. 12,94 mg Subst. verbrauchen beim Titrieren mit ungefähr 0,02-n. Natronlauge in alkoholischer Lösung in der Kälte 2,882 cm³ 0,01-n. Lauge; bei der Fortsetzung der Titration in der Hitze werden insgesamt 4,396 cm³ 0,01-n. Lauge verbraucht.

b. 16,27 mg Subst. wurden mit 3 cm³ alkoholischer 0,5-n. Kalilauge 45 Stunden gekocht, wobei 1,069 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

c. 22,56 mg Subst. wurden 14 Stunden mit 1,5 cm³ 1,1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht und nachher im Laufe von 24 Stunden bei der Kochtemperatur auf ein Drittel eingedampft. Es wurden so 1,460 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht.

$C_{25}H_{34}O_8$	Äquiv.-Gew.	1-bas.	Ber. 462	Gef. a. (i. d. Kälte) 449
		2-bas.	„ 331	„ a. (i. d. Hitze) 294
		3-bas.	„ 154	„ (Verseif.) b. 152, c. 154,5

Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Produktes vom Smp. 248—250° zuerst aus wässrigem Aceton und nachher aus Eisessig konnten in geringer Menge Krystalle vom Smp. ungefähr 265° (bei langsamem Erhitzen) erhalten werden¹⁾. Für die weitere Verarbeitung

¹⁾ Wir sind mit der Fortsetzung dieser Arbeit in verschiedenen Richtungen beschäftigt.

²⁾ Helv. 16, 177 (1933); H. Waldmann, Diss. E.T.H. Zürich, S. 72.

verwendete man vorläufig das Präparat vom Smp. 248—250, da beide die gleichen Analysenwerte gaben.

Bei mehrstündigem Kochen mit methylalkoholischer Lösung von Semicarbazid-acetat erhielt man ein amorphes Pulver, das aus Benzollösung mit Benzin gefällt wurde und dann unscharf zwischen 200—245° unter Zersetzung schmolz. Nach dem N-Gehalt (Gef. 9,6%) liegt wohl ein Gemisch vor (Ber. für $C_{26}H_{37}O_3N_3$ N 8,1%).

In alkalischer Lösung konnte beim Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin kein stickstoffhaltiges Umsetzungsprodukt erhalten werden.

Durch Stehenlassen der Substanz vom Smp. 248—250° in methylalkoholischer Lösung mit ätherischer Diazomethanlösung wurde ein amorpher Ester erhalten, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach der Methoxylbestimmung dürfte in der Hauptsache ein Tetramethylester vorliegen (Ber. für $C_{25}H_{36}O_9$, CH_3O 23,8%, Gef. im Durchschnitt 23—24%). Dieser Methylester gab beim Kochen mit Hydroxylamin-acetat in methylalkoholischer Lösung kein stickstoffhaltiges Umsetzungsprodukt.

Reduktion des Ozonisationsproduktes nach Clemmensen.

2 g des Ozonisationsproduktes vom Smp. 248—250° wurden in 50 cm³ Eisessig gelöst und mit 50 g amalgamierten Zinkspänen und 150 cm³ konz. Salzsäure, unter andauerndem Durchleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff, 5—6 Stunden bis zur Auflösung des Zinks gekocht. Durch Versetzen mit 1 Liter Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen mit Wasser erhielt man ein amorphes Gemisch, das beim Umkrystallisieren aus wenig Methanol geringe Mengen langer Nadelchen vom Smp. 290° lieferte. Dieses Präparat war leicht löslich in warmem Essigester, beim Kochen fiel aber nach wenigen Minuten ein farbloses feinkrystallinisches Pulver vom Smp. 295° aus. Es ist unsicher, ob die Nadelchen vom Smp. 290° schon rein waren. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Gelbfärbung.

3,339 mg Subst. gaben 8,15 mg CO₂ und 2,38 mg H₂O

11,16 mg Subst. wurden 8 Stunden mit 3 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 0,968 cm³ dieser Lauge verbraucht wurden.

$C_{24}H_{34}O_7$	Ber. C 66,4	H 7,8 % $\frac{1}{4}$	Mol.-Gew. 112
	Gef. „ 66,57	„ 7,98% $\frac{1}{4}$	„ 115

Die Ausbeute an diesem krystallinen Produkt war äusserst gering. Etwas besser, aber auch nicht 2% übersteigend, war die Ausbeute, wenn man die ätherische Lösung der Säure mit Diazomethan umsetzte und den erhaltenen Methylester aus Methanol umkrystallisierte. Smp. 200°.

2,976 mg Subst. gaben 7,366 mg CO₂ und 2,20 mg H₂O

13,89 mg Subst. wurden 50 Stunden mit 3 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 0,738 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

8,552 mg Subst. wurden 8 Stunden mit 3 cm³ 0,1-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wobei 0,366 cm³ dieser Lauge verbraucht wurden.

4,564 mg Subst. gaben 4,459 mg AgJ (Mikro-Zeisel)

C₂₆H₃₈O₇ Ber. C 67,5 H 8,2 (CH₃O)₂ 13,3 % $\frac{1}{3}$ Mol.-Gew. 154 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. 231
 Gef. „ 67,52 „ 8,28 „ 12,92% Äquiv.-Gew. 188, 234

Dehydrierung des Reduktionsproduktes. 15 g des amorphen Reduktionsproduktes wurden mit 5 g eines Katalysators, der durch Niederschlagen von Palladium auf Bariumsulfat hergestellt worden war und 10% Palladium enthielt, 6 Tage auf 320—330° erhitzt. Die anfangs heftige Gasentwicklung hatte danach fast aufgehört. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Bei der Destillation erhielt man 3 g dickes Öl vom Sdp. 160 bis 220° (0,2 mm). Die mittleren Anteile (Sdp.170—200°) lieferten in alkoholischer Lösung ein krystallisiertes Trinitrobenzol. Das orangefarbige Produkt schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 138°. Dieses Präparat bestand aus gelben Nadelchen.

3,250 mg Subst. gaben 7,757 mg CO₂ und 1,46 mg H₂O

C₂₅H₂₃O₆N₃ Ber. C 65,05 H 5,02%
 Gef. „ 65,09 „ 5,03%

Es wurden auch 1,1 g des krystallisierten Dimethylesters mit 1 g 10-proz. Palladium-Kohle 6 Tage auf 310° erhitzt. Aus dem destillierten Dehydrierungsgemisch scheideten sich geringe Mengen von Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 62° schmolzen. Farblose Plättchen.

Gelinde Oxydation von Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat.

Es wurde gearbeitet nach einer früher für die Oxydation der Abietinsäure beschriebenen Vorschrift¹⁾.

39 g Lävopimarsäure wurden in einer verdünnten Kalilauge, enthaltend 10 g Kaliumhydroxyd in 800 cm³ Wasser, aufgelöst und dazu in Stickstoffatmosphäre unter Rühren bei 0° eine 1-proz. Lösung von 28 g Kaliumpermanganat (etwa 2 Atome Sauerstoff) im Laufe von 6 Stunden langsam zugefügt. Den abgeschiedenen Braunstein filtrierte man ab und kochte ihn einigemal mit Wasser auf, wonach er keine organische Substanz mehr enthielt. Die filtrierte Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und der entstandene Niederschlag filtriert (= 2 g). Aus der Mutterlauge wurde eine weitere Fällung (26 g) erhalten durch Ansäuern mit Essigsäure in geringem Überschuss. Zur Mutterlauge fügte man Salzsäure zu, wodurch wieder eine Fällung (3 g) erzielt werden konnte.

Kohlendioxydfällung. Die Substanz schmolz bei etwa 200° (unter Zersetzung) und verbrannte ohne Rückstand, enthielt also keinen anorganischen Anteil. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, war gering. Beim Umkrystallisieren aus Aceton erhielt man Präparate von schwankenden Schmelz-

¹⁾ Helv. 6, 1097 (1923).

punkten, z. B. zuerst bei 205—207°, und dann nach nochmaligem Umlösen bei 201—202° (jedesmal unter Zersetzung). Die Substanz bestand aus feinen seidenglänzenden Krystallen, und war identisch mit der in Aceton schwerlöslichen Substanz der Eisessigfällung. Mit Tetranitromethan in Eisessig trat keine Färbung ein. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid auf 100° konnte kein krystallisiertes Reaktionsprodukt erhalten werden.

Essigsäurefällung. Diese Substanz war in Aceton leichtlöslich und schmolz bei etwa 193—195° (unter Zersetzung). Nach einer weitgehenden fraktionierten Krystallisation aus wässrigem Aceton wurden schwer- und leichtlösliche krystallisierte Produkte erhalten. Das schwerer lösliche Präparat war identisch mit dem der Kohlendioxydfällung; der Schmelzpunkt änderte sich sogar beim Aufbewahren, so sank z. B. der Schmelzpunkt von 206—207° des Analysenpräparates nach einigen Tagen auf 199—200° und nach 1 Monat auf 197—198°. In der Regel wurde die Substanz in Form einer feinen seidenglänzenden Masse erhalten, manchmal aber waren es feine Nadelchen.

4,686 mg Subst. (Smp. 206—207°) gaben 12,20 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O
 10,440 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren in alkoholischer Lösung 1,514 cm³ 0,02-n. Natronlauge.

C ₂₀ H ₃₂ O ₄	Ber. C 71,37	H 9,60%	Äquiv.-Gew. 336
	Gef. „ 71,01	„ 9,31%	„ 345

Die in Aceton ziemlich leichtlösliche Substanz krystallisierte aus diesem Lösungsmittel in Form prismenförmiger Krystalle vom Smp. 194—196°.

3,596 mg Subst. gaben 9,38 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O
 9,070 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren in alkoholischer Lösung 1,373 cm³ 0,02-n. Natronlauge.

C ₂₀ H ₃₂ O ₄	Ber. C 71,37	H 9,60%	Äquiv.-Gew. 336
	Gef. „ 71,14	„ 9,34%	„ 331

Noch zweimaliges Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton steigerte den Schmelzpunkt auf 196—198°.

4,778; 3,993 mg Subst. (Smp. 196—198°) gaben 12,53; 10,47 mg CO₂ und 4,00; 3,30 mg H₂O
 Gef. C 71,51; 71,51 H 9,37; 9,26%

Mit Tetranitromethan in Chloroformlösung trat keine Gelbfärbung ein. Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid auf 100° wurden nur amorphe Produkte erhalten.

Salzsäurefraktion. Aus wässrigem Aceton schied sich eine zähe Masse ab, die beim Stehen teilweise krystallisierte. Die Krystalle konnten durch Waschen mit Äther von den leicht löslichen schmierigen Anteilen befreit werden. Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton, worin die Substanz ziemlich gut löslich war, führte zu feinen seidenglänzenden Nadelchen, die nach dem Trocknen im Vakuum (bei 100°) bei 192—194° schmelzen. Die geringe Menge Krystalle wurde nochmals aus wässrigem Aceton umgelöst, wonach sie bei 206° schmolz. Nach der Analyse (Gef. C 66,8 und H 9,2%) liegt wohl ein Gemisch vor; die Titration spricht für eine einbasische Verbindung (Äquiv.-Gew. Gef. 353).

Weitergehende Oxydation der Lävopimarsäure mit Kaliumpermanganat.

13 g des Gemisches der Oxydationsprodukte aus den Mutterlaugen der Eisessigfällung des oben beschriebenen Versuches, die grösstenteils amorph waren, wurden in einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd und 200 cm³ Wasser mit einer 1-proz. Lösung von 9,1 g Kaliumpermanganat oxydiert, unter Einhaltung der oben geschilderten Bedingungen (aber ohne Stickstoffschutz). Bei der Aufarbeitung wurde mit Kohlendioxyd kaum ein Niederschlag erhalten, wohl dagegen mit Essigsäure, ohne dass es aber gelang, Krystalle aus dieser Fällung zu isolieren. Schliesslich wurde mit Salzsäure gefällt und die erhaltenen 2 g Substanz mit 150 cm³ Äther digeriert. Dabei blieb ein kleiner Teil ungelöst und wurde filtriert; durch allmähliches Verdunsten der ätherischen Lösung konnten weitere Mengen der gleichen Substanz, insgesamt etwa 0,25 g, erhalten werden, die bei 192—194° schmolz. Beim Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton erhielt man feine seidenglänzende Nadelchen vom Smp. 196—198°, der sich bei wiederholtem Umlösen nicht mehr änderte. Mit der oben beschriebenen Substanz des gleichen Schmelzpunkts gemischt, wurde eine Depression von etwa 10—12° beobachtet. Die neue Substanz ist im Gegensatz zu der oben beschriebenen in Äther und Chloroform wenig löslich, und krystallisiert in feinen Nadelchen, während sich letztere in der Regel in derben Prismen abscheidet. Mit Tetranitromethan in Chloroform trat keine Gelbfärbung ein. Zur Analyse wurde bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

4,128; 4,408 mg Subst. gaben 10,27; 10,96 mg CO₂ und 3,31; 3,55 mg H₂O
16,930 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren in alkoholischer Lösung in der Hitze 4,793 cm³ 0,01-n. Kalilauge.

20,08 mg Subst. wurden 190 Stunden mit 1,5 cm³ 1,0-n. alkoholischer Kalilauge gekocht, wonach 1,00 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht waren (die Lösung verfärbte sich gelb).

C ₂₀ H ₃₀ O ₅	Ber. C 68,52	H 8,63%	Mol.-Gew. 350
C ₂₀ H ₃₂ O ₅	Ber. „ 68,16	„ 9,14%	„ 352
	Gef. „ 67,85; 67,81	„ 8,98; 9,01%	Äquiv.-Gew. 353; 201

Diese Substanz wurde nochmals aus Essigester umkrystallisiert und 10 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet, wonach das Präparat bei 210° schmolz.

7,37 mg Subst. wurden mit 3 cm³ 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 22 Stunden gekocht, wonach 0,476 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht waren.

C₂₀H₃₂O₅ 1/2 Mol.-Gew. Ber. 176 Gef. 155

Bei einem anderen Versuch wurde der krystallisierte Anteil der Salzsäure-Fällung einmal aus Aceton umkrystallisiert, worin die Substanz schwer löslich war, und dann nochmals zweimal aus Essigester umgelöst. Der Schmelzpunkt lag bei 214°. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

5,396; 5,328 mg Subst. gaben 13,445; 13,325 mg CO₂ und 4,37; 4,34 mg H₂O
Gef. C 67,95; 68,20 H 9,08; 9,13%

Ozonisation der Lävopimarsäure.

2 g Lävopimarsäure wurden in 20 cm³ Kohlenstofftetrachlorid unter Eiskühlung bis zur Beständigkeit gegen Brom ozonisiert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur wurde der Rückstand einige Stunden mit Wasser auf 100° erhitzt und dann im Vakuum zur Trockne verdampft, wobei für vollständige Kondensation der flüchtigen Produkte gesorgt wurde. Mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gibt das Destillat keine Trübung. Zur Neutralisierung benötigte das Destillat etwa 6 cm² 1-n. Natronlauge¹⁾. Die Salzlösung wurde zur Trockne verdampft, mit Thionylchlorid erwärmt und schliesslich in bekannter Weise das Anilid bereitet. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzin oder Cyclohexan lag der Schmelzpunkt bei 103—104°. Sublimieren im Hochvakuum bei 90° änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,918 mg Subst. gaben 10,55 mg CO₂ und 2,77 mg H₂O
C₁₀H₁₃ON Ber. C 73,56 H 8,03%
Gef. „ 73,44 „ 7,90%

Die Mikroanalysen sind in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

74. Zur Kenntnis der Diterpene

(36. Mitteilung²⁾)

Über die sogenannte Pyroabietinsäure

von L. Ruzicka, R. G. R. Bacon, L. Sternbach und H. Waldmann.

(2. IV. 38.)

Bei längerem Erhitzen von Abietinsäure (Smp. 158° und $[\alpha]_D = -68^\circ$) auf 300° erhielten *Ruzicka* und *Meyer*³⁾ ein Umwandlungsprodukt, das bei 170—172° schmolz und dessen $[\alpha]_D = +46^\circ$ war (in Alkohol). Es wurde damals schon gezeigt, dass sich dieses Produkt mit Platinkatalysator in Eisessig zu einem Gemisch von Tetrahydrosäuren C₂₀H₃₄O₂ hydrieren lässt. Ein solches stark rechtsdrehendes Produkt wurde inzwischen wiederholt in verschiedenen Laboratorien unter modifizierten Bedingungen aus Abietinsäure bereitet, wobei ab und zu auch tiefere Schmelzpunkte angegeben

¹⁾ Ein Teil der Lauge wurde für die Neutralisierung der durch Zersetzung des Kohlenstofftetrachlorids entstandenen Salzsäure verbraucht.

²⁾ 35. Mitt. Helv. 21, 583 (1938).

³⁾ Helv. 5, 338 (1922).