

### 187. Polyterpene und Polyterpenoide CXIX<sup>1)</sup>.

#### Über die Anzahl und die gegenseitige Lage der Doppelbindungen bei der Laevo-pimarsäure

von L. Ruzicka und R. G. R. Bacon.

(30. X. 37.)

Die Laevo-pimarsäure ist unter denjenigen natürlichen Harzsäuren, die durch Isomerisierung in die Abietinsäuren übergehen, wohl die am besten charakterisierte. Die Gruppe der Abietinsäuren, welcher Verbindungen von recht verschiedenem Schmelzpunkt und spez. Drehung angehören, ist durch Übereinstimmung der krystallographischen Daten gekennzeichnet<sup>2)</sup>. Die Laevo-pimarsäure kristallisiert dagegen in einem anderen System<sup>3)</sup>. Wir konnten seinerzeit zeigen, dass alle bekannten Abietinsäuren zwei Doppelbindungen besitzen, von denen die eine leichter katalytisch hydrierbar ist als die andere<sup>4)</sup>. Da sich die Laevo-pimarsäure schon bei einer Temperatur von 100° zu Abietinsäure isomerisieren lässt, also im Vergleiche mit den sonst in der Terpenreihe bekannten Isomerisierungen äusserst leicht, so war es besonders reizvoll, den Unterschied in der Konstitution der Laevo-pimarsäure und der Abietinsäure zu untersuchen.

In der Literatur wurde nacheinander die Anwesenheit von einer, zwei bzw. drei Doppelbindungen in der Laevo-pimarsäure angenommen. *H. Wienhaus*<sup>5)</sup> konnte verschiedene primäre Koniferenharzsäuren nur bis zur Dihydro-Stufe katalytisch hydrieren und nahm daher für dieselben, ähnlich wie *Aschan* und *Virtanen*<sup>6)</sup> für die Abietinsäure, tetracyclische Struktur und Anwesenheit von nur einer Doppelbindung an. In unserem Laboratorium wurde dagegen gezeigt, dass sowohl Laevo-pimarsäure<sup>3)</sup> wie auch eine andere primäre Koniferenharzsäure<sup>2)</sup> bis zu den Tetrahydro-Produkten katalytisch hydriert werden unter Bedingungen, die eine Isomerisierung als ausgeschlossen erscheinen lassen. Wir haben daher die Schlussfolgerung gezogen, dass in den beiden untersuchten primären Harzsäuren zwei Doppelbindungen vorhanden seien.

<sup>1)</sup> CXVIII. Mitt. Helv. **20**, 1271 (1937).

<sup>2)</sup> Vgl. dazu *Ruzicka* und *Schinz*, Helv. **6**, 662 (1923).

<sup>3)</sup> Vgl. dazu *Ruzicka*, *Balas* und *Vilim*, Helv. **7**, 458 (1924).

<sup>4)</sup> *Ruzicka* und *J. Meyer*, Helv. **5**, 315 (1922); *Ruzicka* und *Schinz*, Helv. **6**, 662 (1923); *Ruzicka*, *J. Meyer* und *Schinz*, Helv. **6**, 1077 (1923). Vgl. auch *Sureda Blanes*, Anal. Soc. españ. fis. y quim. **13**, 176 (1915).

<sup>5)</sup> Z. angew. Ch. **1921**, 256.

<sup>6)</sup> A. **424**, 117 (1921).

*K. Kraft*<sup>1)</sup> glaubte später den Unterschied im Absorptionsspektrum zwischen Abietinsäure und Laevo-pimarsäure so deuten zu können, dass in ersterer zwei und in letzterer drei konjugierte Doppelbindungen anwesend seien. Danach würde beim Übergang von Laevo-pimarsäure in Abietinsäure eine Cyclisierung stattfinden.

Wir hatten in einer vorläufigen Mitteilung<sup>2)</sup> schon einige neue Beobachtungen mitgeteilt, die unsere frühere Schlussfolgerung über die Anwesenheit von nur zwei Doppelbindungen in der Laevo-pimarsäure bestätigen. Wir wollen diese Beobachtungen hier eingehend besprechen und bringen im experimentellen Teil die genaue Beschreibung der Versuche.

Der mittels Diazomethan oder durch Umsetzung des Silbersalzes mit Methyljodid aus Laevo-pimarsäure hergestellte kristallisierte Methylester vom Smp. 63—64° weist eine Molekularrefraktion auf, die sehr genau für die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen spricht ( $EM_D = +0,1$ ). Laevo-pimarsäure nimmt in alkoholischer Lösung in Gegenwart des Katalysators von *Adams* und *Shriner* nur 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung eines Gemisches von Dihydrosäuren, woraus ein Präparat vom Smp. 135—136° isoliert wurde, dessen Analyse auf eine Dihydrosäure stimmt. Die Mol.-Refraktion des daraus bereiteten Methylesters vom Smp. 88° entspricht der Anwesenheit von einer Doppelbindung ( $EM_D = +0,6$ ). Diese Befunde stimmen mit unserer früheren Beobachtung überein, wonach Laevo-pimarsäure in Essigesterlösung in Gegenwart von wässriger kolloider Platinlösung nach *Skita* nur bis zur Dihydrostufe hydriert wird. Wir konnten aber damals Laevo-pimarsäure mittels Platinschwarz, das durch Schütteln mit Luft nach *Willstätter* und *Waldschmidt-Leitz* wiederholt aktiviert worden war, bis zu einem Gemisch von Tetrahydroverbindungen hydrieren. Die Analysen dreier Präparate, deren Schmelzpunkte unscharf waren und zwischen 130° und 160° lagen, stimmten sehr gut für die Tetrahydrosäure. Wir haben uns jetzt nachträglich davon überzeugt, dass unsere damaligen Analysenpräparate doch noch geringe Mengen Dihydrosäuren enthalten haben mussten, da sie mit Tetranitromethan<sup>3)</sup> schwache Gelbfärbungen geben. Die Laevo-pimarsäure zeigt also bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platin-schwarz in neutraler Lösung ein ähnliches Verhalten wie die Abietinsäuren; es werden in beiden Fällen nur ungefähr 1,8 Mol Wasserstoff aufgenommen. Durch die Elementaranalyse lässt sich natürlich in einem Präparate die Anwesenheit von höchstens 20% Dihydrosäure nicht erkennen.

<sup>1)</sup> A. 520, 133 (1935).

<sup>2)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 55, 546 (1936).

<sup>3)</sup> Tetranitromethan wurde erst nach unserer ersten Hydrierung der Laevo-pimarsäure als wichtiges Reagens für reaktionsträge Doppelbindungen in der Reihe der Polyterpene erkannt. Vgl. *Ruzicka, Huysen, Pfeiffer* und *Seidel*, A. 471, 21 (1929).

Es wurde daher die Dihydro-laevo-pimarsäure vom Smp. 135 bis 136° in Eisessiglösung in Gegenwart des Platinkatalysators von *Adams* und *Shriner* hydriert, wobei ein Gemisch von Tetrahydro-säuren entsteht, das mit Tetranitromethan keine Färbung mehr gibt. In einem Kontrollversuch wurde vorher festgestellt, dass die Dihydrosäure durch Eisessig allein nicht verändert wird, dass also unter den Bedingungen der Hydrierung keine Isomerisierung eintreten konnte. Ein durch Umkrystallisieren des Gemisches der Tetrahydrosäuren erhaltenes Präparat vom Smp. 195—197° lieferte einen Methylester vom Smp. 76—77°, dessen Mol.-Refraktion auf eine tricyclische gesättigte Verbindung stimmt ( $EM_D = +0,4$ ).

Wir haben weiter die überraschende Beobachtung gemacht, dass Laevo-pimarsäure schon bei Raumtemperatur mit Maleinsäure-anhydrid in Benzollösung nach *Diels* und *Alder* reagiert. Beim Zusammenbringen der beiden Reagenden tritt eine starke Gelbfärbung der Benzollösung ein, die nach ungefähr 1-stündigem Stehen verschwunden ist unter quantitativer Bildung des Additionsproduktes. Bei einer Temperatur von 50—60° ist die Addition schon nach wenigen Minuten beendet. Das erhaltene Präparat erwies sich als vollständig identisch<sup>1)</sup> mit dem erst oberhalb 100° entstehenden Additionsprodukt von Abietinsäure an Maleinsäure-anhydrid. Abietinsäure gibt mit Maleinsäure-anhydrid in Benzollösung gleichfalls eine starke Gelbfärbung, die auch nach monatelangem Stehen bestehen bleibt, ohne dass Addition stattfindet; ebensowenig tritt Umsetzung beim Kochen der Benzollösung statt.

Die überaus leichte Bildung des schwerlöslichen Additionsproduktes an Maleinsäure-anhydrid veranlasste die Anwendung dieser Umsetzung zur quantitativen Bestimmung der Laevo-pimarsäure im Fichtenharz, woraus sie sich durch Salzbildung und mittels Lösungsmittel bisher nur in einer Ausbeute von etwa 1—2% gewinnen liess. Unter der allerdings nicht genauer kontrollierbaren Annahme, dass im Gallipot ausser Laevo- und Dextro-pimarsäure keine andere Harzsäure anwesend sei, berechnete *G. Dupont*<sup>2)</sup> für die beiden Säuren ein Mengenverhältnis von ungefähr 2 : 1, wonach also 66% der Harzsäuren des Gallipot aus Laevo-pimarsäure bestehen sollten. Wir liessen das aus einheimischem Fichtenharz bereitete Harzsäuregemisch bei Raumtemperatur mit Maleinsäure-anhydrid reagieren und erhielten so das Additionsprodukt der Laevo-pimarsäure in 20-proz. Ausbeute.

Danach wäre also nur etwa  $\frac{1}{3}$  der von *G. Dupont* für das Gallipot angenommenen Menge Laevo-pimarsäure in dem von uns unter-

<sup>1)</sup> Nach Smp. und Mischprobe, sowie spezifischer Drehung des Additionsproduktes wie auch seines Methylesters.

<sup>2)</sup> Bl. [4] **29**, 725 (1921); vgl. dazu unsere Bemerkungen in *Helv.* **6**, 678, Anm. 3 (1923) und **7**, 459 (1924).

suchten Harz anwesend. Es wird von Interesse sein, Fichtenharze verschiedenen Ursprungs auf den Gehalt an Laevo-pimarsäure zu prüfen.

Kurz nach unserer vorläufigen Mitteilung teilte *K. Kraft*<sup>1)</sup> die Resultate der Titration von Laevo-pimarsäure und der Dihydro-laevo-pimarsäure mit Benzopersäure mit, wobei 2 bzw. 1 Atom Sauerstoff verbraucht worden waren, was also mit unserer Schlussfolgerung auf die Anwesenheit von nur zwei Doppelbindungen in der Laevo-pimarsäure übereinstimmt.

Unsere Beobachtungen über die Addition von Maleinsäure-anhydrid an Laevo-pimarsäure wurde inzwischen durch *H. Wienhaus* und *W. Sandermann*<sup>2)</sup> ergänzt. Diese Autoren arbeiteten allerdings nicht mit Laevo-pimarsäure selbst, sondern mit einer „ursprünglichen Kiefernharzsäure“ vom Smp. 139—142° und  $[\alpha]_D = -112^{\circ 3)}$ , woraus sich zwar nicht quantitativ aber doch in guter Ausbeute bei Raumtemperatur das von uns beschriebene Additionsprodukt der Laevo-pimarsäure an Maleinsäure-anhydrid bildete.

Wir haben ferner versucht, einen Beitrag zu liefern zur Beantwortung der Frage, ob die Abietinsäuren und die Laevo-pimarsäure das gleiche Kohlenstoffgerüst enthalten, oder aber ob der partiell hydrierte Phenanthrenring der Abietinsäure aus einem andersartigen Ringsystem der Laevo-pimarsäure durch eine Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts entstehe. Die beste Stütze für das Vorliegen des Phenanthrenringes in der Abietinsäure scheint uns durch *Ruzicka* und *Waldmann*<sup>4)</sup> erbracht worden zu sein, die bei der Dehydrierung dieser Säure mit Palladium-Kohle bei 320—330° in 90-proz. Ausbeute Reten erhielten. *Wienhaus*, *Ritter* und *Sandermann*<sup>5)</sup> übertrugen diese Methodik auf die „ursprüngliche Kiefernharzsäure“ vom Smp. 139—142° und  $[\alpha]_D = -112^{\circ}$  und erhielten dabei die gleiche Ausbeute an Reten. Da die zweifach ungesättigten ursprünglichen Säuren unter den Bedingungen der Dehydrierung zunächst in Abietinsäure übergehen, untersuchten wir das Verhalten der teilweise oder vollständig hydrierten Säuren. In Kontrollversuchen ergaben Dihydro- und Tetrahydro-abietinsäure beim Erhitzen mit Palladium-Kohle eine ungefähr 70-proz. Ausbeute an Reten, die ebenfalls ausgehend von Dihydro- und Tetrahydro-laevo-pimarsäure erzielt werden konnte. Man darf wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass schon in der Laevo-pimarsäure der Phenanthrenring vorliegt, und dass der Übergang von Laevo-pimar-

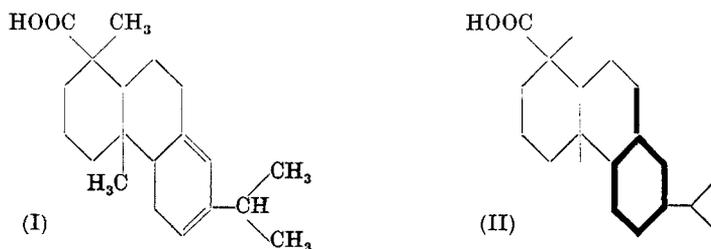
1) A. 524, 1 (1936).      2) B. 69, 2202 (1936).

3) Diese Säure ist sehr ähnlich unserer aus einem einheimischen Fichtenharz isolierten ursprünglichen Säure vom Smp. 142—144° und  $[\alpha]_D = -138^{\circ}$ , Helv. 6, 668 (1923).

4) Helv. 16, 847 (1933).      5) B. 69, 2199 (1936).

säure in Abietinsäure nur auf einer Wanderung von Doppelbindungen oder rein sterischen Änderungen beruht.

*Ruzicka, Ankersmit und Frank*<sup>1)</sup> nahmen auf Grund der Bildung des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure die Anwesenheit einer konjugierten Doppelbindung an und zogen für Abietinsäure die Lage der Doppelbindungen nach Formel I in Erwägung. Aus dem oben beschriebenen Verhalten von Abietinsäure und Laevo-pimarsäure gegen Maleinsäure-anhydrid ergibt sich wohl eindeutig die Ableitung des gemeinsamen Additionsproduktes von der Laevo-pimarsäure. Man ist weiter zur Annahme gezwungen, dass oberhalb 100° Abietinsäure mit geringen Mengen Laevo-pimarsäure im Gleichgewichte steht. Die Entfernung der letzteren Säure



aus dem Gleichgewichtsgemische durch Anlagerung an Maleinsäure-anhydrid führt zur allmählichen vollständigen Umwandlung von Abietinsäure in Laevo-pimarsäure. Der Übergang von Abietinsäure in Laevo-pimarsäure ist etwas überraschend, da der umgekehrte Vorgang, wie schon oben erwähnt worden ist, zu den ungewöhnlich leicht vor sich gehenden Isomerisierungen gehört. Die Abietinsäure stellt sicherlich einen beständigeren Zustand vor als die Laevo-pimarsäure, was aber mit der Anwesenheit kleiner Mengen der unbeständigen Form nicht im Widerspruche steht.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die Doppelbindungen in der Abietinsäure gleichfalls konjugiert oder aber isoliert sind. Da nach *K. Kraft*<sup>2)</sup> Laevo-pimarsäure ein Absorptionsmaximum bei 272,5 m $\mu$  aufweist (log K = 3,9), während im Absorptionsspektrum der Abietinsäure ein nach dem Kurzwelligen verschobenes Maximum bei 237,5 m $\mu$  (log K 4,2) vorkommt, so ist wohl eine isolierte Stellung der Doppelbindungen bei der Abietinsäure wahrscheinlich. Die Labilität des Systems der konjugierten Doppelbindungen in der Laevo-pimarsäure

<sup>1)</sup> Helv. 15, 1289 (1932), vgl. auch Helv. 16, 169 (1933).

<sup>2)</sup> A. 520, 138 (1935). Die Dextro-pimarsäure zeigt nach *Kraft* ein Maximum bei 233 m $\mu$  (log K 2,5). *Kraft* hält es für möglich, dass dieses Maximum durch geringe Verunreinigung mit Abietinsäure bedingt sein könnte. Da aber jetzt sowohl für Abietinsäure wie auch für Dextro-pimarsäure eine nicht konjugierte Lage der beiden Doppelbindungen folgt, so könnte das von *Kraft* beobachtete Maximum (log K 2,5) doch der Dextro-pimarsäure zukommen, die übrigens leicht von Abietinsäure befreibar ist.

wird sicherlich damit zusammenhängen, dass durch deren besondere Anordnung eine starke Spannung im Ringsystem verursacht wird.

Für die Doppelbindungen bei der Abietinsäure kommen allein die in Formel II dick ausgezogenen Bindungen in Frage<sup>1)</sup>. Da ein Additionsprodukt an Maleinsäure-anhydrid nur möglich ist bei Lagerung beider Doppelbindungen in demselben Ringe, so müssen die konjugierten Doppelbindungen der Laevo-pimarsäure im untersten Sechsring stehen. Über weitere Versuche zur Feststellung der genauen Lage der Doppelbindungen bei beiden Säuren werden wir demnächst berichten.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>

#### *Beitrag zur Trennung der Laevo-pimarsäure von der Dextro-pimarsäure<sup>3)</sup>*

(bearbeitet von *S. Kuiper*, organ.-chem. Laboratorium der Universität Utrecht, 1929.)

Frisches, ziemlich weiches französisches Gallipot wurde zur Abtrennung der flüssigen Anteile durch Flanelltücher filtriert. 25 kg der so erhaltenen Masse wurden zweimal aus 80-proz. Alkohol umgelöst, wonach 5,2 kg Krystallisat von  $[\alpha]_D = -80^\circ$  zurückblieben. Dieses Gemisch wurde in 36 Liter 3-proz. Natronlauge bei  $60^\circ$  gelöst. Nach 24-stündigem Stehen filtrierte man die abgeschiedenen 3 kg Natriumsalze,  $[\alpha]_D = -82^\circ$ , ab. Über den Gang der fraktionierten Krystallisation von 2,9 kg dieses Natriumsalzes orientiert folgende Tabelle (S. 1548).

Aus den stark rechtsdrehenden Fraktionen wurde die Dextro-pimarsäure gewonnen.

Die ersten sauren Fraktionen, die durch Kohlendioxyd aus den Natriumsalzen gewonnen wurden, enthalten einen amorphen Bestandteil, der leichter löslich ist als die Pimarsäuren. Aus den später folgenden Fraktionen, mit einer stärker negativen Drehung als etwa  $-140^\circ$ , wird die Laevo-pimarsäure durch Umkrystallisieren aus Aceton gewonnen. Aus den Fraktionen mit einer weniger negativen Drehung als  $-140^\circ$  kann aufs neue Natriumsalz bereitet und die Fraktionierung von vorne begonnen werden. Für die weitere Arbeit wurde nur ganz reine Laevo-pimarsäure verwendet von  $[\alpha]_D = -282^\circ$  (in etwa 2—3-proz. alkoholischer Lösung).

<sup>1)</sup> Helv. 14, 546 (1932).

<sup>2)</sup> Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>3)</sup> Die hier mitgeteilten Einzelheiten bilden eine Ergänzung der früheren Angaben in Helv. 7, 465 (1924).

Tabelle 1<sup>1)</sup>.

Fraktionierte Krystallisation der Natriumsalze der Pimarsäuren.

Nummer der Krystallisation	Gelöstes Na-salz in kg	Dessen $[\alpha]_D$ in 3-proz. alkohol. Lösung	Gelöst in Wasser im Verhältnis	Auskry-stallisier-tes Na-salz in kg	Dessen $[\alpha]_D$ in 3-proz. alkohol. Lösung	Aus der Mutter-lauge mit CO <sub>2</sub> ge-fällte Säure in g	Deren $[\alpha]_D$ in 3-proz. alkohol. Lösung
1	2,9	-82,2 <sup>o</sup>	1:3	?	-86,4 <sup>o</sup>	?	-53 <sup>o</sup>
2	?	-86,4 <sup>o</sup>	1:3	2,26	-97,2 <sup>o</sup>	?	-60 <sup>o</sup>
3	2,26	-97,2 <sup>o</sup>	1:4	2,02	-96,6 <sup>o</sup>	?	-97,2 <sup>o</sup>
4	2,02	-96,6 <sup>o</sup>	1:4	1,83	-94,3 <sup>o</sup>	100	-110 <sup>o</sup>
5	1,83	-94,3 <sup>o</sup>	1:4	1,78	-83,3 <sup>o</sup>	40	-108 <sup>o</sup>
6	1,78	-83,3 <sup>o</sup>	1:7	1,66	-82,2 <sup>o</sup>	90	-100,4 <sup>o</sup>
7	1,66	-82,2 <sup>o</sup>	1:7	1,50	-78,6 <sup>o</sup>	112	-110,2 <sup>o</sup>
8	1,50	-78,6 <sup>o</sup>	1:8	1,40	-69,4 <sup>o</sup>	84	-188,8 <sup>o</sup>
9	1,40	-69,4 <sup>o</sup>	1:9	1,32	-62,2 <sup>o</sup>	60	-173,3 <sup>o</sup>
10	1,32	-62,2 <sup>o</sup>	1:9	1,23	-54,4 <sup>o</sup>	64	-197,2 <sup>o</sup>
11	1,23	-54,4 <sup>o</sup>	1:10	1,08	-42,3 <sup>o</sup>	128	-189,3 <sup>o</sup>
12	1,08	-42,3 <sup>o</sup>	1:18	0,95	-21,1 <sup>o</sup>	104	-200 <sup>o</sup>
13	0,95	-21,1 <sup>o</sup>	1:20	0,89	-8,4 <sup>o</sup>	53	-162,3 <sup>o</sup>
14	0,89	-8,4 <sup>o</sup>	1:20	0,84	+3,3 <sup>o</sup>	46	-121,6 <sup>o</sup>
15	0,84	+3,3 <sup>o</sup>	1:25	0,76	+19,2 <sup>o</sup>	70	-94,6 <sup>o</sup>
16	0,76	+19,2 <sup>o</sup>	1:25	0,69	+33,1 <sup>o</sup>	63	-86,4 <sup>o</sup>
17	0,69	+33,1 <sup>o</sup>	1:45	0,58	+44,8 <sup>o</sup>	82	-62,3 <sup>o</sup>
18	0,58	+44,8 <sup>o</sup>	1:45	0,52	+51,6 <sup>o</sup>	76	-53 <sup>o</sup>

*Molekularrefraktion von Laevo-pimarsäure-methylester.*

Die reine Säure wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmolz der erhaltene Ester bei 63—64<sup>o</sup>.

$[\alpha]_D = -268^o$  (in 10-proz. ätherischer Lösung)

$n_D^{65} = 1,5083$  (im Abbe-Refraktometer),  $n_D^{72} = 1,5074$  (im Eykman-Refraktometer),  $d_4^{78} = 0,9981$ , daraus Ber.  $d_4^{72} = 1,0029$ ,  $M_D$  für  $C_{21}H_{32}O_2$  Ber. = 93,29, Gef. = 93,41 (bei 72<sup>o</sup>).

Ein Methylester mit dem gleichen Schmelzpunkt wird auch gewonnen beim Kochen des Silbersalzes der Laevo-pimarsäure in ätherischer Lösung mit Methyljodid; die Drehung war in diesem Falle etwas geringer  $[\alpha]_D = -262^o$ .

*Dihydro-laevo-pimarsäure.*

10 g Laevo-pimarsäure wurden in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol in Gegenwart von 0,1 g Platinoxid-Katalysator bei  $\frac{1}{10}$  Atm. Überdruck hydriert, wobei nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wird. Auch bei längerem

<sup>1)</sup> Fragezeichen in der Tabelle bedeuten Verlust der betreffenden schriftlichen Notizen.

Schütteln findet weitere Hydrierung nur spurenweise statt. Nach dem Filtrieren wurde die alkoholische Lösung bei tiefer Temperatur im Vakuum zur Trockne verdunstet und das Reduktionsprodukt aus wässrigem Aceton umkrystallisiert. Wir geben hier die Schmelzpunkte und spezifischen Drehungen (in 2-proz. alkoholischer Lösung) nach 1-, 2- und 3-maligem Umkrystallisieren wieder.

1) 124—130°,  $[\alpha]_D = +26^\circ$ ; 2) 130—134°,  $[\alpha]_D = +30^\circ$ ; 3) 135—136°,  $[\alpha]_D = +35^\circ$

Der aus einer Dihydrosäure vom Smp. 135—136° über das Silbersalz von *F. Balas*<sup>1)</sup> hergestellte und analysierte *Methylester* schmolz bei 88° und zeigte folgende Daten:

$$d_4^{111} = 0,9593, d_4^{102} = 0,9645, n_D^{102} = 1,4841, M_D \text{ für } C_{21}H_{34}O_2 \text{ } \overline{1}$$

Ber. = 93,8, Gef. = 94,4 (bei 102°).

Eine Probe der Dihydro-laevo-pimarsäure vom Smp. 130 bis 134° liess man 5 Tage bei Raumtemperatur in Eisessiglösung stehen. Die spezifische Drehung sowie Schmelzpunkt bleiben danach unverändert. Erhitzen der Säure auf 90° in Eisessiglösung führte zu einer schwachen Gelbfärbung und Verschmierung. Die regenerierte Säure war dagegen im Schmelzpunkt unverändert.

#### *Tetrahydro-laevo-pimarsäure.*

3,6 g Dihydro-laevo-pimarsäure vom Smp. 135—136° wurden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Raumtemperatur gelöst und in Gegenwart von 0,1 g Platinoxid-Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Sowohl die Lösung wie auch die einzelnen Fraktionen des so hydrierten Säuregemisches gaben mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Zur Aufarbeitung wurde die filtrierte Eisessiglösung mit Wasser versetzt und das erhaltene Produkt aus wässrigem Aceton umkrystallisiert, worin es etwas weniger löslich ist als die Dihydrosäure. Wir geben hier die Schmelzpunkte und spez. Drehungen (in etwa 1—2-proz. alkoholischer Lösung) der 1—4-mal umkrystallisierten Tetrahydrosäure:

1) 181—185°,  $[\alpha]_D = +12^\circ$ ; 2) 189—191°,  $[\alpha]_D = +9^\circ$ ; 3) 193—195°, —; 4) 195—197°,  $[\alpha]_D = +7^\circ$

Beim Mischen des Präparates vom Smp. 195—197° mit einem bei 197—198° schmelzenden Präparat einer Tetrahydro-abietinsäure<sup>2)</sup> trat eine Erniedrigung des Smp. auf etwa 192° ein.

*Methylester.* Nach der Umsetzung eines bei 190—193° schmelzenden Präparates der Tetrahydrosäure mit Diazomethan in ätherischer Lösung, Waschen mit Sodalösung und Wasser wurde das erhaltene Gemisch aus wässrigem Aceton umkrystallisiert. Nach

<sup>1)</sup> Časopis československého lékárnictva 7, Nr. 12 (1927) und 8, Nr. 1—3 (1928).

<sup>2)</sup> Vgl. eine spätere Mitteilung.

dreimaligem Umkrystallisieren wurde der konstant bleibende Smp. 76—77° erreicht. Das Präparat gibt keine Färbung mit Tetranitromethan.

2,888 mg Subst. gaben 8,333 mg CO<sub>2</sub> und 2,86 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{21}H_{36}O_2$  Ber. C 78,70 H 11,09%  
 Gef. „ 78,8 „ 11,2%

$d_4^{91} = 0,9705$ ,  $n_D^{91} = 1,4844$ ,  $M_D$  für  $C_{21}H_{36}O_2$  Ber. = 94,11, Gef. = 94,49  $[\alpha]_D = + 3^\circ$   
 (in 1,5-proz. alkoholischer Lösung.)

*Dehydrierungen mit Palladium-Kohle.*

Gearbeitet wurde durch Erhitzen der Substanz in einem Metallbade auf 320—330°, wobei man die entweichenden gasförmigen Produkte messen konnte. Als Katalysator wurde etwa  $\frac{1}{5}$  des Gewichtes einer 10-proz. Palladium-Kohle beigemischt. Erhitzt wurde so lange bis die Gasentwicklung fast ganz aufgehört hatte, wozu etwa 24 Stunden nötig waren.

Dihydro-abietinsäure. 9,6 g eines Präparates vom Smp. 154—159° wurden mit 2 g Palladium-Kohle erhitzt, wobei etwa 75% der für eine vollständige Dehydrierung berechneten Gasmenge abgespalten wurden. Das erhaltene Gemisch wurde destilliert, wobei 4,9 g bei etwa 190—210° (11 mm) siedeten und fast ganz erstarrten. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte ein bei 97° und nochmaliges Umlösen ein bei 99,5° schmelzende Präparat, das mit reinem Reten vom gleichen Schmelzpunkt gemischt keine Schmelzpunktsdepression zeigte.

Tetrahydro-abietinsäure. 6 g eines bei etwa 140—150° unscharf schmelzenden Gemisches von Tetrahydrosäuren, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigte, entwickelte beim Dehydrieren 65% der berechneten Gasmenge. Bei Zusatz von 1 g frischem Katalysator wurde kein Gas mehr entwickelt. Beim Destillieren erhielt man 2,6 g der bei 190—210° (12 mm) siedenden Fraktion, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Reten lieferte (Smp. und Mischprobe 99—100°).

Dihydro-laevo-pimarsäure. 2,7 g Säure wurden mit 1 g Katalysator erhitzt, wobei 75% der berechneten Menge Gas abgespalten wurden. Man erhielt 1 g der hauptsächlich bei 190—195° (12 mm) siedenden Fraktion, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus reinem Reten bestand.

Tetrahydro-laevo-pimarsäure verhielt sich genau wie die Dihydrosäure.

*Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Laevo-pimarsäure.*

Äquimolekulare Mengen von Laevo-pimarsäure und Maleinsäure-anhydrid wurden bei Raumtemperatur in der 10-fachen Menge

Benzol zusammengegeben. Es tritt sofort eine starke Gelbfärbung des Lösungsmittels ein. Nach etwa 20 Minuten hatte die Färbung schon stark abgenommen und war nach 1 Stunde völlig verschwunden. Nach 12-stündigem Stehen wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der krystallisierte Rückstand bei 100° (10 mm) getrocknet. Der Smp. desselben lag bei 225—226°. Umkrystallisieren aus wässrigem Aceton lieferte farblose Prismen vom Smp. 226—227°, der bei weiterem Umlösen nicht geändert wird.

4,422 mg Subst. gaben 11,73 mg CO<sub>2</sub> und 3,21 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 72,0 H 8,0%  
 Gef. „ 72,34 „ 8,12%

Es hat sich also quantitativ das Additionsprodukt gebildet. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Additionsprodukt von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure zeigte keine Depression. Auch die spez. Drehungen beider Präparate sind nahezu gleich. In 6-proz. Chloroformlösung zeigte das aus Abietinsäure gewonnene Präparat  $[\alpha]_D = -28,5^\circ$  und das aus Laevo-pimarsäure =  $-29,6^\circ$ .

Das Additionsprodukt tritt noch in einer anderen Modifikation auf. Werden die Prismen vom Smp. 226—227° in kaltem Äther gelöst und diese Lösung einige Minuten geschüttelt, so beginnt rasch eine fast vollständige Abscheidung von schwerer löslichen Nadelchen, die gleichfalls bei 226—227° schmelzen. Diese Eigenschaft kann zur Reinigung verwertet werden, da man so ausgehend von ziemlich unreinen Rohprodukten sofort ein Präparat mit richtigem Schmelzpunkt erhält.

Wird Laevo-pimarsäure mit Maleinsäure-anhydrid in Benzollösung bei 50—60° erhitzt, so verschwindet die gelbe Farbe schon nach wenigen Minuten. Nach dem Verdunsten wurde das gleiche Additionsprodukt wie bei der Umsetzung bei Raumtemperatur erhalten, nur in etwas weniger reinem Zustande.

Methylester. Zu einer ätherischen Lösung des Additionsproduktes wurde Diazomethan gegeben. Beim Stehen krystallisierte ein Teil des gebildeten Methylesters aus. Nach dem Waschen mit Sodalösung wurde das Produkt aus wässrigem Aceton umkrystallisiert. Die drusenförmig angeordneten langen Nadeln schmolzen bei 214—215° und  $[\alpha]_D$  war  $-29,4^\circ$ . Ein analoges Präparat aus Abietinsäure schmolz bei 215—216° und zeigte  $[\alpha]_D = -29,7^\circ$ . Das Gemisch beider Präparate schmolz bei 214—215°.

*Über das Verhalten einer Benzollösung von Maleinsäure-anhydrid und Abietinsäure.*

Bringt man die beiden Komponenten in der 10-fachen Benzolmenge zusammen, so tritt eine ähnlich intensive Gelbfärbung auf,

wie sie bei der Laevo-pimarsäure beschrieben wurde. Beim Aufbewahren einer solchen Lösung unter Luftausschluss trat nach einigen Monaten noch keine Abnahme der Gelbfärbung ein. Verdampfen der Lösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus wässrigem Aceton lieferte nur unveränderte Abietinsäure vom Smp. 163—165° Ebenso wenig trat in kochender Benzollösung eine bemerkbare Bildung des Additionsproduktes ein.

*Umsetzung von Maleinsäure-anhydrid mit frischem Fichtenharz.*

Das verwendete Harz wurde von Fichten am Zürichberg im Sommer 1936 gesammelt. Durch Ausziehen mit Äther wurden unlösliche Verunreinigungen abgetrennt und dann schüttelte man die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge und Wasser aus. Die Harzsäuren (etwa 75% des Rohharzes) wurden aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. 3,1 g der amorphen Säuren wurden in 30 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Maleinsäure-anhydrid in 10 cm<sup>3</sup> Benzol versetzt. Es trat dabei sofort eine intensive Gelbfärbung ein, die auch beim Stehen über Nacht nicht verschwand. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man einen teilweise krystallinen Rückstand, den man in wenig Äther auflöste. Zusatz von viel Petroläther führte zur Fällung eines mit Öl verunreinigten Niederschlags. Umkrystallisieren desselben aus wässrigem Aceton lieferte 0,72 g prismatischer Krystalle vom Smp. 223—225°. Nochmaliges Umkrystallisieren erhöhte den Smp. auf 227—228°.

$[\alpha]_D = -27,4^{\circ}$  (in 6-proz. Chloroformlösung)

3,680 mg Subst. gaben 9,75 mg CO<sub>2</sub> und 2,74 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 71,96 H 8,06%

Gef. „ 72,25 „ 8,33%

Das untersuchte rohe Harzsäuregemisch gibt also das Additionsprodukt in 20-proz. Ausbeute.

Die Mikroanalysen sind in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) durchgeführt worden.

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