und Benzol-Kohlenstofftetrachlorid erhöhte den Smp. auf 226—227°. Nach der Mischprobe ist das Produkt identisch mit dem oben durch Verseifung des Additionsproduktes von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure-methylester erhaltenen. $[\alpha]_D = -28^0$ (in etwa 10-proz. Chloroformlösung).

3,786 mg Subst. gaben 9,94 mg CO_2 und 2,78 mg H_2O

$C_{24}H_{32}O_5$ Ber. C 71,96 H 8,06%

Gef. „ 71,61 „ 8,22%

Umsetzung von Dextro-pimarsäure-methylester mit Maleinsäure-anhydrid.

20 g Dextro-pimarsäure-methylester wurden mit 6,2 g Maleinsäure-anhydrid 90 Stunden auf 150° erhitzt. Das erhaltene braune Harz wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht und dann mit Wasser digeriert, um die unveränderten Ausgangsstoffe zu entfernen. Aus der Petrolätherlösung wurden 6 g Dextro-pimarsäure-ester regeneriert. Die unlöslichen Anteile schüttelte man längere Zeit mit Äther und Sodalösung. Beim Ansäuren der letzteren fielen 16 g eines festen Pulvers aus, das aus Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Nach der Veresterung über das Silbersalz war das erhaltene Produkt nicht unzersetzt destillierbar und die Hauptmenge blieb als nicht destillierbarer Rest zurück.

Beim Arbeiten bei 190° war das Resultat nicht besser. Erwärmen der Ausgangsstoffe in Toluollösung führte nur zu ganz geringen Mengen des Umsetzungsproduktes.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.

Polyterpene und Polyterpenoide LXXIV [1]).
Oxydation der Methylester der Dextro-pimarsäure und der Dihydro-dextro-pimarsäure mit Benzopersäure

von L. Ruzicka und B. Frank.

(2. IX. 32.)

Wir hatten schon früher[2]) festgestellt, dass bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Dextro-pimarsäure ziemlich genau 2 Atome Sauerstoff verbraucht werden. Jetzt wiederholte Kontrollversuche bestätigten dieses Resultat. Im Zusammenhange damit durchgeführte Versuche, ein Reaktionsprodukt in krystallisierter Form zu isolieren, führten noch zu keinem günstigen Ergebnis. Daher gingen wir dazu über, den bei 69—70° schmelzende Methylester der Dextro-pimarsäure mit Benzopersäure zu behandeln, da so einmal eine glattere Trennung des Reaktionsproduktes von der beigemengten Benzoesäure möglich ist und dann auch eine Reinigung desselben durch Destillation versucht werden konnte. Man kam dabei merkwürdigerweise nicht über eine Sauerstoffzahl von etwa 1,6. Eine

[1]) LXXIII. Mitt. Helv. **15**, 1289 (1932). [2]) R. **47**, 368 (1928).

Reinigung des Umsetzungsproduktes konnte nur durch Destillation im Hochvakuum erzielt werden, wobei man das zu erwartende Dioxyd als Öl in analysenreiner Form erhielt. Da man die Dextropimarsäure mit Kaliumpermanganat und Chromsäure über krystallisierte Zwischenprodukte oxydieren kann, so haben wir vorläufig verzichtet, Abbauversuche mit diesem amorphen Derivat anzustellen.

Dagegen schien es uns von präparativem Interesse zu sein, die Einwirkung von Benzopersäure auf den Methylester der Dihydrodextro-pimarsäure zu untersuchen, um durch weiteren Abbau des Oxyds vielleicht einen Beitrag zur Bestimmung der Lage der weniger reaktionsfähigen, in einem Ringe sich befindenden, Doppelbindung[1]) der Dextro-pimarsäure zu erhalten. Wir waren sehr erstaunt, bei der Einwirkung von überschüssiger Benzopersäurelösung auf den Dihydroester eine Sauerstoffzahl von genau 2 zu konstatieren. Die Analysenwerte des destillierten öligen Reaktionsproduktes lagen zwischen denen des Monoxyds und des Dioxyds. Um die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens zu ergründen, liessen wir nur 1 Mol Benzopersäure auf den Dihydroester einwirken. Das ölige Reaktionsprodukt wurde wieder durch Destillation gereinigt, wonach die Hauptfraktion zur Hälfte krystallisierte und aus einem bei 54—55° schmelzenden Isomeren des Dextro-pimarsäure-methylesters bestand. Die daraus durch Verseifung gewonnene isomere Dextro-pimarsäure schmolz bei 215—216°, also 4° höher als die natürliche Säure. Bei der katalytischen Hydrierung des neuen Methylesters konnte zwar nach erfolgter Verseifung nur eine Dihydrosäure isoliert werden. Da letztere jedoch mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung gibt, so ist die Anwesenheit zweier Doppelbindungen im Ausgangsstoff sehr wahrscheinlich. Wir haben es hier also mit einer typischen dehydrierenden Wirkung der Benzopersäure zu tun, wie sie *Windaus* und *Lüttringhaus*[2]) beim α-Ergostenol-acetat und dem „Dihydroergosterin I" beobachteten, wo die entsprechenden Dehydroprodukte gleichfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurden.

Danach war also anzunehmen, dass der Mehrverbrauch von Benzopersäure bei der Einwirkung von überschüssigem Reagens durch teilweise Sauerstoffaufnahme des entstehenden zweifach ungesättigten Esters bedingt ist, bei dem, im Gegensatze zum Ester der Dextro-pimarsäure selbst, nur die eine Doppelbindung mit Benzopersäure glatt reagiert.

Da alle bisher erwähnten Versuche bei Zimmertemperatur (etwa 12°) ausgeführt wurden, liessen wir noch bei −10° 1 Mol Benzopersäure auf den Methylester der Dihydro-dextro-pimarsäure einwirken. Das Umsetzungsprodukt erstarrte in diesem Falle leicht und es war daraus in guter Ausbeute das erwartete Monoxyd zu

[1]) Vgl. dazu Helv. **15**, 916 (1932). [2]) A. **481**, 119 (1930).

erhalten. Bei zwei von uns bisher durchgeführten Versuchen waren zwei verschiedene krystallisierte Monoxyde entstanden, die analysenrein waren und eine verschiedene Haltbarkeit aufwiesen. Um die präparative Verwertbarkeit des gut haltbaren Oxyds zu prüfen, wurde dessen Aufspaltung mit Eisessig-Schwefelsäure versucht. Nach der Verseifung des Reaktionsproduktes wurde aber kein Dioxyprodukt, sondern ein neues Isomere der Dextro-pimarsäure vom Smp. 186—188° erhalten, das also durch Wasserabspaltung entstanden war.

Diese eigenartigen Resultate vermindern die Aussichten, in der Benzopersäure über ein allgemein und gleichmässig anwendbares Reagens zum Abbau in der Polyterpenreihe zu verfügen.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Dextro-pimarsäure-methylesters mit Benzopersäure.

Messung der Sauerstoffzahl. Aus einer grösseren Reihe von Messungen seien die Resultate zweier typischer Versuche hier angeführt. Es wurde dabei 1,00 g Dextro-pimarsäure-methylester vom Smp. 69—70° mit 30 cm³ einer 0,84-n. Lösung von Benzopersäure in Chloroform, entsprechend 4 Atomen Sauerstoff, bei etwa 12° im Dunkeln stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde bei kleinen entnommenen Proben der Sauerstoffverbrauch bestimmt.

Zeit in Stunden	Verbrauchte Atome O	
	1. Versuch	2. Versuch
3	1,13	—
6	—	1,50
24	1,37	1,60
48	1,43	1,67
72	1,47	1,70
96	1,47	1,70

Verarbeitung. 10,5 g Ester wurden in 200 cm³ 0,95-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 96 Stunden bei etwa 12° im Dunkeln stehen gelassen, wonach 1,60 Atome Sauerstoff verbraucht waren. Dann wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, und da bei wiederholten Versuchen das Reaktionsprodukt nach dem Verdunsten des Chloroforms nicht zum Krystallisieren zu bringen war, reinigte man es durch Destillation. Die bei 0,2 mm Druck erhaltenen Fraktionen waren:

1) 165—190°, 1,3 g, 2) 190—215°, 5,9 g, 3) 215—250°, 1,8 g

Die mittlere Fraktion wurde nochmals destilliert und die zwischen 195—205° (0,2 mm) siedende Hauptmenge analysiert.

4,209 mg Subst. gaben 11,20 mg CO_2 und 3,435 mg H_2O

$C_{21}H_{32}O_4$ Ber. C 72,4 H 9,2 %

Gef. „ 72,57 „ 9,13%

Bereitung des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters.

85 g Dextro-pimarsäure-methylester vom Smp. 69—70° und $[\alpha]_D = +78{,}7°$ (in etwa 15-proz. Benzollösung) wurden in 350 cm³ Essigester mit 0,05 g Platinschwarz hydriert, wobei in kurzer Zeit 1 Mol Wasserstoff aufgenommen war. Der beim Konzentrieren der Lösung erhaltene Dihydroester schmolz bei 79—80° und änderte seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht. $[\alpha]_D = +18{,}7°$ (in etwa 23-proz. Benzollösung).

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit überschüssiger Benzopersäure bei etwa 12°.

Je 0,5 g des Dihydroesters wurden in 10 cm³ 0,624-n. Benzopersäurelösung gelöst und weiter wie bei dem Dextro-pimarsäureester gearbeitet. Es seien hier nur die Resultate zweier Versuche angegeben.

Zeit in Stunden	Verbrauchte Atome O	
	1. Versuch	2. Versuch
6	1,50	1,47
24	2,06	1,92
48	2,14	2,00
120	2,14	2,00

Einige solcher Proben wurden zusammen durch Schütteln mit Lauge aufgearbeitet. Da das nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Öl nicht krystallisierte, wurde es im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge siedete bei 170—175° (0,15 mm). Die Analysenwerte liegen zwischen den für ein Monoxyd und ein Dioxyd berechneten (Gef. C 73,6 und H 9,6%, Ber. für $C_{21}H_{32}O_3$ C 75,9 und H 9,6, für $C_{21}H_{32}O_4$ C 72,4 und H 9,2%).

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit 1 Mol Benzopersäure bei 12°.

10 g Dihydroester gelöst in 80 cm³ 0,85-n. Benzopersäurelösung in Chloroform (= 1,1 Atom Sauerstoff) hatten nach 3-stündigem Stehen vollständig ausreagiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde destilliert. Bei 0,2 mm Druck erhielt man 8,5 g eines bei 168—172° siedenden farblosen Öls und 1,5 g des bis über 200° siedenden Nachlaufs. Die tiefere Fraktion krystallisierte nach einigem Stehen, wurde mit wenig kaltem Methylalkohol verrieben und im Eiskasten einige Tage stehen gelassen. Die Krystalle (= fast die Hälfte der Fraktion) wurden abfiltriert. Die Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen des Alkohols einen öligen Anteil, der nach Destillation und Analyse aus einem Gemisch von Dihydroester und Monoxyd bestand (Gef. C 78,0 und H 10,1%). Der Schmelzpunkt der Krystalle steigt nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Methyl-

alkohol auf 54—55°. Ausser diesem wurde auch noch ein bei 52—53° schmelzendes Präparat von einer anderen Darstellung herrührend analysiert.

a) Smp. 54—55°; 3,706 mg Subst. gaben 10,84 mg CO_2 und 3,31 mg H_2O
b) Smp. 52—53°; 3,429 mg Subst. gaben 10,01 mg CO_2 und 3,085 mg H_2O

$C_{21}H_{32}O_2$	Ber. C 79,68	H 10,19%	
	Gef. „ 79,79; 79,61	„ 10,00; 10,07%	

Der Mischschmelzpunkt des Produktes vom Smp. 54—55° und des Dextro-pimarsäure-esters (Smp. 69—70°) liegt bei etwa 50°. $[\alpha]_D = +52°$ (in etwa 15-proz. Benzollösung), während $[\alpha]_D$ des Dextro-pimarsäure-methylesters $= +79°$ (in etwa 17-proz. Benzollösung) ist.

Die nach der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Lauge erhaltene Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Methylalkohol konstant bei 215—216°. $[\alpha]_D$ = ungefähr $+60°$ (in etwa 1,5-proz. alkoholischer Lösung). Mit der bei 211° schmelzenden Dextro-pimarsäure, $[\alpha]_D = +57°$ (in alkoholischer Lösung), wird ein Mischschmelzpunkt von 212—213° beobachtet.

3,506 mg Subst. gaben 10,20 mg CO_2 und 3,12 mg H_2O

$C_{20}H_{30}O_2$	Ber. C 79,41	H 10,01%
	Gef. „ 79,35	„ 9,96%

Der Methylester dieses neuen Isomeren der Dextro-pimarsäure wurde in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxyd der katalytischen Hydrierung unterzogen. Das Hydrierungsprodukt verseifte man durch 5-stündiges Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Lauge. Mehrmaliges Umkrystallisieren der erhaltenen Säure zunächst aus Alkohol und dann aus Benzol führte zu einem konstant bei 189—192° unscharf schmelzenden Produkt, dessen Analysenwerte auf eine Dihydrosäure stimmen. Mit Tetranitromethan in alkoholischer Lösung tritt eine starke Gelbfärbung ein.

3,354 mg Subst. gaben 9,715 mg CO_2 und 3,20 mg H_2O
3,006 mg Subst. gaben 8,688 mg CO_2 und 2,87 mg H_2O

$C_{20}H_{32}O_2$	Ber. C 78,88	H 10,60%
	Gef. „ 79,00; 78,83	„ 10,67; 10,68%

Oxydation des Dihydro-dextro-pimarsäure-methylesters mit 1 Mol Benzopersäure bei — 10°.

5 g Dihydroester wurden mit 45 cm³ 0,74-n. Benzopersäurelösung in Chloroform 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war 1 Atom Sauerstoff verbraucht und nach weiteren 24 Stunden fand man den Titer unverändert. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Öl erstarrte rasch und wurde durch Verreiben mit Essigester von schmierigen Anteilen getrennt. Je dreimaliges Umkrystallisieren

aus Essigester und dann Petroläther erhöhte den Schmelzpunkt auf 103—104°, der sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte.

3,290 mg Subst. gaben 9,11 mg CO_2 und 3,00 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_3$ Ber. C 75,4 H 10,2 %
Gef. „ 75,52 „ 10,20%

Nach 1 Monat war der Schmelzpunkt des Präparats auf etwa 70—75° gesunken, ohne dass die Analysenwerte eine wesentliche Änderung erfahren hätten (Gef. C 75,1 und H 10,4%).

Bei einem Versuch, eine grössere Menge dieses Monoxyds herzustellen, erhielt man, ausgehend von 20 g Dihydroester, nach 60-stündigem Stehen mit der entsprechenden Menge Benzopersäure beim Einengen der Chloroformlösung einen Krystallbrei, der filtriert und mit Petroläther gewaschen wurde. Die so gewonnenen mehr als 8 g mikrokrystallinen Pulvers schmolzen bei etwa 100°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther und dann dreimaligem aus Essigester blieb der Schmelzpunkt bei 118—119° konstant. Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 103° schmelzenden Isomeren liegt bei etwa 85°. Der Schmelzpunkt war nach 1 Monat unverändert.

3,616 mg Subst. gaben 10,01 mg CO_2 und 3,33 mg H_2O
3,267 mg Subst. gaben 9,05 mg CO_2 und 3,01 mg H_2O

$C_{21}H_{34}O_3$ Ber. C 75,4 H 10,2%
Gef. „ 75,50; 75,55 „ 10,31; 10,31%

Um eine Aufspaltung des Oxydringes zu versuchen, liess man 1 g eines bei 115—117° schmelzenden Präparats in 12 g Eisessig mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure 96 Stunden stehen. Die Lösung färbte sich dabei schwach rot. Aufgearbeitet wurde durch Eingiessen in Wasser, Ausziehen mit Äther und Waschen der ätherischen Lösung mit Sodalösung und Wasser. Das erhaltene Öl wurde zur Verseifung 5 Stunden mit 15-proz. methylalkoholischer Lauge gekocht. Die erhaltene Säure wurde nach dem Trocknen mit Petroläther verrieben und so von anhaftenden schmierigen Anteilen befreit. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther, anfangs unter Zufügung von Tierkohle, erhielt man schliesslich bei 186—188° schmelzende farblose Krystalle.

3,387 mg Subst. gaben 9,815 mg CO_2 und 2,98 mg H_2O
3,170 mg Subst. gaben 9,21 mg CO_2 und 2,81 mg H_2O

$C_{20}H_{30}O_2$ Ber. C 79,39 H 10,00%
Gef. „ 79,03; 79,13 „ 9,84; 9,92%

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* und *A. Brack* ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule.