

343. Ossian Aschan und Paul Levy: Zur Kenntnis der Pinabietinsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsingfors u. d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1927.)

I. Oxydation der Pinabietinsäure mit Kaliumpermanganat.

Durch verschiedene Arbeiten des einen von uns, Aschan¹⁾, „Über die Pinabietinsäure“ dürfte zweifelsohne eine große Ähnlichkeit, wenn nicht sogar Identität mit der von dem anderen von uns, Levy²⁾, aus dem amerikanischen Kolophonium gewonnenen Abietinsäure hinreichend festgestellt sein. Indessen hatten die von Aschan³⁾ und seinen Mitarbeitern zum endgültigen Beweise der Richtigkeit einer solchen Auffassung ausgeführten Oxydationsversuche der Pinabietinsäure mittels Kaliumpermanganats behufs Darstellung der Tetraoxy-abietinsäure, $C_{20}H_{34}O_6$, nicht den gewünschten Erfolg, und wir (Aschan und Levy) vereinbarten deswegen, diese Arbeit gemeinsam vorzunehmen, zu welcher Aschan das Ausgangsmaterial liefern, während Levy die Pinabietinsäure der Einwirkung von Kaliumpermanganat unterziehen sollte.

Dieses ist, wie bereits von Levy⁴⁾ vor einiger Zeit kurz mitgeteilt worden ist, geschehen, und es entsteht tatsächlich bei der Oxydation von Pinabietinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat „Tetraoxy-abietinsäure“, wenn auch nicht in so guter Ausbeute wie bei der gleichen Behandlung der nach den verschiedensten Methoden aus amerikanischem Kolophonium dargestellten Abietinsäure.

Beiläufig sei erwähnt, daß die in jüngster Zeit von Ruzicka⁵⁾ zu seinen Oxydationsversuchen benutzte Abietinsäure, welche nach den Angaben von Steele⁶⁾ hergestellt worden war, Levy und Brunotte⁷⁾ ebenfalls reichlich Tetraoxy-abietinsäure neben einer bisher nicht bekannten Dioxy-abietinsäure, $C_{20}H_{32}O_4$, von welcher bereits 2 Isomere von Ruzicka⁸⁾, sowie Rau und Simonsen⁹⁾ beschrieben worden sind, geliefert hat.

Die zu unseren Oxydationsversuchen verwendete Pinabietinsäure, von welcher zweierlei Präparate, von verschiedenen Darstellungsweisen herrührend, vorlagen, stellt weiße Krystalle vom Schmp. 168—170° bzw. 167—169° dar. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatte sich der Schmelzpunkt auf 173—175° bzw. 172° bis 174° erhöht. Jedoch wurde von weiterem Umlösen Abstand genommen, weil Aschan¹⁰⁾ hierbei schon früher nur ein langsames Ansteigen des Schmelzpunktes — bis etwa 182° — beobachtet hatte, und ein häufiges Umkrystallisieren naturgemäß immer Substanzverluste zur Folge hat, was bei der Kostbarkeit der Pinabietinsäure und ihrer relativ schwierigen und ziemlich umständlichen Gewinnungsweise unbedingt vermieden werden mußte.

¹⁾ A. 424, 117ff, 133ff., 150ff. [1921]; B. 55, 2944 [1922].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1739 [1905].

³⁾ A. 424, 202ff [1921]; B. 55, 2949 [1922]

⁴⁾ B. 59, 1307 [1926].

⁵⁾ Helv. chim. Acta 6, 1099 [1923].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1334ff. [1922].

⁷⁾ Aus der demnächst erscheinenden Dr.-Ing.-Dissertat. von H. Brunotte.

⁸⁾ Helv. chim. Acta 6, 1100, 1105 [1923].

⁹⁾ C. 1926, II 2640.

¹⁰⁾ A. 424, 121ff. [1922]

Beschreibung der Versuche.

(Praktisch durchgearbeitet von Hanns Brunotte.)

Die Oxydation der Pinabietinsäure wurde mit der nicht umkrystallisierten Substanz vom Schmp. 168—170° (Präparat A) und Schmp. 167—169° (Präparat B) vorgenommen.

Drehungsvermögen: Präparat A. 0.2648 g in 25 ccm absol. Alkohol, $\alpha_D = -0.22^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -20.77^\circ$. Dasselbe Präparat aus Methanol umkrystallisiert, Schmp. 173—175°; 0.3243 g in 25 ccm absol. Alkohol. $\alpha_D = -0.28^\circ$, entspr. $[\alpha]_D^{15} = -21.58^\circ$.

Präparat B. 0.2583 g in 25 ccm absol. Alkohol, $\alpha = -0.20^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = -19.36^\circ$. Das aus Methanol umkrystallisierte Produkt schmolz bei 172—174°; 0.2276 g in 25 ccm absol. Alkohol, $\alpha_D = -0.20^\circ$ oder $[\alpha]_D^{15} = -21.97^\circ$.

In beiden Fällen wurden 60 g Pinabietinsäure verarbeitet, welche in eine Lösung von 11 g Kalihydrat in 2 Litern Wasser unter ständigem Umrühren eingetragen wurden. Nachdem sich die Pinabietinsäure vollkommen gelöst hatte, wurde die schwach gelbgefärbte, stark schäumende Harzseifen-Lösung, welche ständig auf 2—4° gehalten wurde, langsam mit Kaliumpermanganat-Lösung unter dauerndem Umrühren versetzt. Bis zur Rotfärbung, welche etwa $\frac{1}{2}$ Stde. bestehen bleiben soll, wurden bei A 105 g Kaliumpermanganat in 3.5 Litern Wasser und bei B 108 g in 5.4 Litern Wasser verbraucht. Bei beiden Oxydationsversuchen dauerte die Zugabe der Kaliumpermanganat-Lösung 6 Stdn., jedoch wurde das Rühren der Oxydationsflüssigkeit noch längere Zeit fortgesetzt.

Die Aufarbeitung der beiden Chargen erfolgte in engster Anlehnung an die früher von Levy¹¹⁾ gemachten Angaben. Der reichlich ausgeschiedene Braunstein wurde abgesaugt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Zur Neutralisierung und Abscheidung von evtl. unveränderter Pinabietinsäure wurde in das Filtrat während 12 Stdn. Kohlensäure in mäßig starkem Strome eingeleitet, wodurch sich die Flüssigkeit bald milchig-weiß färbte und sich ein voluminöser Niederschlag abschied, der nur sehr schwer filtriert werden konnte und beim Zusammenballen auf dem Filter schwach gelbliche Farbe annahm.

Der Niederschlag wurde mit Filter getrocknet und dann mit Aceton extrahiert, in welchem sich die Kohlensäure-Fällung mit schwach gelblicher Farbe löste. Nach Verjagen des Lösungsmittels blieb ein hellbraunes Harz zurück, welches von den meisten Solvenzien sehr leicht aufgenommen wurde und nur in Aceton etwas schwerer löslich war. Indessen gelang es auch mit diesem Lösungsmittel nicht, ein krystallines Produkt zu erhalten. Wir verfahren daher in der Weise, daß wir das Harz in Äther lösten und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat trockneten. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit wenig heißem Aceton aufgenommen.

Aus der schwach braungefärbten Lösung krystallisierten nach einiger Zeit farblose, warzenförmige Aggregate in geringer Menge aus, doch war die Ausbeute so minimal, daß lediglich der Schmelzpunkt bei 105—107° bestimmt werden konnte.

In diesem Produkte lag möglicherweise Dioxy-abietinsäure, $C_{20}H_{32}O_4$, vor, welche von Ruzicka¹²⁾ unter ganz bestimmten Verhältnissen bei der Oxydation von Abietinsäure erhalten worden war.

¹¹⁾ B. 42, 4306 [1909], 59, 1305 [1926].¹²⁾ Helv. chim. Acta 6, 1099 [1923].

Die weitere Verarbeitung des nach Entfernen der Kohlensäure-Fällung verbleibenden Filtrates geschah in der Weise, daß dasselbe zunächst auf ein geringes Volumen eingedampft wurde. Sodann wurde der Rückstand mit verd. Schwefelsäure versetzt, wobei ein intensiver Geruch nach Fettsäuren auftrat und sich ein weißer Niederschlag abschied. Durch wiederholtes Ausäthern wurden die entstandenen Oxydationsprodukte gewonnen. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein rotbraunes Harz, durch welches zur Entfernung von flüchtigen Verbindungen — Fettsäuren — Wasserdampf geleitet wurde. Die Isolierung und Identifizierung derselben unterblieb, weil sie schon früher von Aschan als Propionsäure und Isobuttersäure charakterisiert worden waren.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Oxydationsprodukte — ein rotbrauner Harzkuchen — wurden zunächst in Äther gelöst. Der über Natriumsulfat getrockneten Äther-Lösung wurde sodann das Lösungsmittel durch Destillation entzogen. Es blieb hierbei ein Harz zurück, welches mit wenig heißem Aceton aufgenommen wurde. Da aber sogar nach monatelangem Stehen keine Krystallbildung zu erkennen war, wurde die Isolierung der eventuellen krystallinen Anteile der Oxydationsprodukte vermittels der früher von Levy¹³⁾ beschriebenen Bariumsalz-Methode versucht. Dabei wurden erhalten von Bariumsalz „A“ je 50 g, von Bariumsalz „B“ je ca. 20 g und von „C“ in heiden Fällen nur geringe Spuren. Entsprechend den von Levy¹³⁾ bei der Oxydation von rohem amerikanischem Kolophonium gemachten Angaben wurden aus den verschiedenen Bariumsalzen vermittels verd. Salzsäure die bei der Oxydation der Pinabietinsäure entstandenen Säuren in Freiheit gesetzt, wobei beobachtet wurde, daß die sauren Anteile aus Bariumsalz „A“ sehr schwer, aus „B“ schon leichter und aus „C“ sehr leicht von Äther aufgenommen wurden.

An krystallinem Produkt wurden bei der Oxydation der Pinabietinsäure (Präparat A) nur aus Aceton-Lösung b¹⁴⁾ 0.2 g erhalten. Sie hatten einen Schmelzpunkt von 253—254⁰ (korr.) und erwiesen sich somit als Tetraoxyabietinsäure. Die Ausbeute an Krystallisaten war bei der Oxydation der Pinabietinsäure (Präparat B) etwas besser und betrug aus Aceton-Lösung a 0.1 g und aus b 1.0 g. Erstere bildeten derbe Krystalle vom Schmp. 247⁰ bis 248⁰, während aus Aceton-Lösung b nur feinstes Krystallpulver erhalten wurde, welches bei 258⁰ noch nicht klar durchgeschmolzen war. Zur Reinigung wurde dasselbe zweimal aus trockenem Aceton umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen, schön ausgebildeten, meßbaren Krystalle lag bei 250—251⁰.

Bereits auf Grund der Schmelzpunkts-Verhältnisse, die für die Tetraoxyabietinsäure besonders charakteristisch sind, waren wir berechtigt, die allerdings nur in schlechter Ausbeute entstandenen krystallinen Anteile der Oxydation der Pinabietinsäure als Tetraoxyabietinsäure anzusprechen, welche Auffassung noch durch die Analysenresultate bestätigt wurde.

Oxydationsprodukt der Pinabietinsäure (Präparat A), welches nicht umkrystallisiert, sondern nur mit Aceton gut ausgewaschen war:

4.837 mg Sbst.: 11.430 mg CO₂, 4.09 mg H₂O. — 4.931 mg Sbst.: 11.670 mg CO₂, 4.13 mg H₂O.

C₂₀H₃₄O₆. Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 64.45, 64.54, H 9.46, 9.37.

¹³⁾ B. 59, 1309 [1926].

¹⁴⁾ Erklärung dieser Bezeichnung ebenfalls B. 59, 1309 [1926].

Aus Pinabietinsäure (Präparat B) gewonnenes, zweimal aus Aceton krystallisiertes Oxydationsprodukt:

4.738 mg Sbst.: 11.260 mg CO₂, 4.16 mg H₂O. — 4.922 mg Sbst.: 11.690 mg CO₂, 4.26 mg H₂O.

C₂₀H₃₄O₆. Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 64.81, 64.77, H 9.83, 9.69.

Zur weiteren Identitäts-Feststellung der aus Pinabietinsäure A und B erhaltenen Tetraoxy-abietinsäure mit dem gleichen Produkte, gewonnen aus Natrium-abietinat¹⁵⁾ und rohem amerikanischem Kolophonium¹⁶⁾, wurden jeweils Mischungen hergestellt, die keine Schmelzpunkts-Depression zeigten. Dasselbe war der Fall, als Tetraoxy-säure aus Pinabietinsäure A und B unter sich gemischt, auf Schmelzpunkt untersucht wurde.

Drehungsvermögen: 0.2181 g Tetraoxy-säure aus Pinabietinsäure in 25 ccm absol. Alkohol. $\alpha_D^{25} = -0.316^0$, $[\alpha]_D^{15} = -36.2^0$. — 0.1235 g Tetraoxy säure aus Natrium-abietinat in 25 ccm absol. Alkohol: $\alpha_D^{25} = -0.21^0$, $[\alpha]_D^{15} = -42.51^0$.

Krystallform: Tetraoxy-säure aus Pinabietinsäure, derb-prismatisch, Augit-ähnlich; aus Natrium-abietinat, lang prismatisch entwickelt ohne erkennbare pyramidale oder Basis-Begrenzungsflächen. Bei beiden Vergleichsprodukten wurden Auslöschungsschiefen von 30—31⁰ beobachtet.

2. Oxydation der Pinabietinsäure mit Salpetersäure.

Bei ihren eingehenden Untersuchungen der Pinabietinsäure haben Aschan¹⁷⁾ und seine Mitarbeiter auch das Verhalten dieser Säure gegenüber Salpetersäure in der Wärme studiert und gehofft, die von Levy¹⁸⁾ bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure beobachtete *trans*-Hexahydro-phthalsäure zu fassen, um auch auf diese Weise eine Ähnlichkeit oder sogar Identität der Pinabietinsäure mit Abietinsäure begründen zu können. Da dieses aber nicht gelungen war, so wurde der Versuch der Einwirkung von Salpetersäure auf Pinabietinsäure nach Übereinkommen zwischen Aschan und Levy nochmals von Levy ausgeführt. Jedoch sei hier bereits erwähnt, daß auch Levy die früher von ihm gewonnene Hexahydro-phthalsäure nicht wieder erhalten hat. Ebensovienig hat sich aber auch Trimellitsäure fassen lassen, welche zuerst von Ruzicka¹⁹⁾ bei der Oxydation von sog. Steelescher²⁰⁾ Abietinsäure mit Salpetersäure dargestellt worden ist. Beiläufig sei bemerkt, daß Trimellitsäure nach Schreder²¹⁾ auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kolophonium entsteht. Gleichzeitig erhielt Schreder²²⁾ Isophthalsäure, welche Levy neuerdings bei der oxydativen Einwirkung von Salpetersäure auf Pinabietinsäure beobachtet hat.

Beschreibung des praktischen Versuchs (ausgeführt von H. Brunotte.)

30 g Pinabietinsäure wurden in einem Schwickerathschen Kolben mit 150 ccm Salpetersäure ($d = 1.18$) übergossen und ganz allmählich auf 100⁰ erwärmt. Darauf wurde das Erhitzen im Ölbad 20 Std. bei 110—115⁰ fortgesetzt und erkalten gelassen, bevor weitere 150 ccm Salpetersäure ($d = 1.40$) zugesetzt wurden. Nachdem mit dieser Säure 48 Std. auf 110⁰ bis 115⁰ erhitzt worden war, wurde wiederum auf Zimmer-Temperatur abgekühlt und dann nochmals mit weiteren 75 ccm Salpetersäure ($d = 1.52$)

¹⁵⁾ Levy, B. **42**, 4305 [1909].

¹⁶⁾ Levy, B. **59**, 1302 [1926].

¹⁷⁾ A. **424**, 204 [1921].

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **81**, 150 [1913].

¹⁹⁾ Helv. chim. Acta **8**, 635 [1925].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1334 [1922].

²¹⁾ A. **172**, 96 [1874].

²²⁾ A. **172**, 95 [1874].

48 Stdn. auf 110–115° erwärmt. Nach dieser Zeit hatte die Oxydationsflüssigkeit beim Erkalten eine weingelbe Färbung angenommen und enthielt Spuren eines weißen, sandigen Produktes. Zur vollständigen Entfernung von Salpetersäure wurde auf dem Wasserbade tagelang eingengt und der Rückstand sehr häufig mit geringen Mengen Wasser versetzt. Als jeglicher Geruch nach Salpetersäure verschwunden war, wurde der scharf eingedampfte, sirupöse Rückstand mit Aceton aufgenommen. Aus der hellbraunen Acetonlösung schieden sich erst nach Wochen geringe Mengen eines hellen Pulvers ab, die abgesaugt und aus viel heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Die so erhaltene Substanz stellte feine, farblose Nadelchen dar, welche erst um 325° schmolzen. In diesem Produkt vermuteten wir Isophthalsäure, was durch die Analyse auch bestätigt wurde.

3.921 mg Sbst.: 8.300 mg CO₂, 1.42 mg H₂O. — 4.962 mg Sbst.: 10.490 mg CO₂, 1.76 mg H₂O.

Isophthalsäure, C₈H₆O₄. Ber. C 57.81, H 3.64.

Gef. „ 57.73, 57.66, „ 4.05, 3.97.

Trimellitsäure, C₉H₆O₆. Ber. C 51.42, H 2.88.

Hexahydro-phthalsäure, C₈H₁₂O₄. „ „ 55.78, „ 7.03.

Aus der Mutterlauge der Ausscheidung der rohen Isophthalsäure waren nach Monaten noch weitere Mengen eines festen Körpers auskrystallisiert, die sich von dem anhaftenden Sirup nur auf folgende Weise trennen ließen: Die ganze Masse wurde auf Ton gebracht und im Vakuum-Exsiccator in einer Aceton-Atmosphäre stehen gelassen. Nach mehreren Tagen hatten sich auf dem Tonteller geringe Mengen eines weißen Pulvers ausgeschieden, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, sich ebenfalls als Isophthalsäure erwiesen. Dieselben können auch aus Aceton krystallin erhalten werden.

4.833 mg Sbst.: 10.220 mg CO₂, 1.74 mg H₂O. — 4.793 mg Sbst.: 10.105 mg CO₂, 1.70 mg H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.81, H 3.64. Gef. C 57.67, 57.5°, H 4.03, 3.97.

Aus den vorstehenden Arbeitsergebnissen kann mit Sicherheit gefolgert werden: Die Pinabietinsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Tetraoxy-abietinsäure und bei der Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme Isophthalsäure. Aus ersterem Befunde erhellt eindeutig, daß in der Pinabietinsäure und in der Abietinsäure ein beiden gemeinsamer Anteil vorhanden ist, daß hingegen die Entstehung von Isophthalsäure in dem einen Falle — bei der Oxydation der Pinabietinsäure mit Salpetersäure — und der Nachweis von *trans*-Hexahydro-phthalsäure in dem anderen Falle — bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure — nicht für das Vorkommen eines und desselben Körpers in den beiden Hauptsäuren sprechen.

Durch weitere Versuche, die immerhin eine erhebliche Zeit in Anspruch nehmen, und die wir uns vorbehalten, sollen die Ähnlichkeits- bzw. Identitäts-Verhältnisse der Pinabietinsäure und Abietinsäure noch näher geklärt werden.

Aachen und Helsingfors, den 13. August 1927.