

### 97. Paul Levy: Über Coniferen-Harzsäuren.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Februar 1928.)

In einer vor kurzem gemeinschaftlich mit O. Aschan veröffentlichten Arbeit „Zur Kenntnis der Pinabietinsäure“ teilte ich<sup>1)</sup> mit, daß H. Brunotte und ich bei der Oxydation sog. Steelescher Abietinsäure eine bisher nicht bekannte Dioxy-abietinsäure,  $C_{20}H_{32}O_4$ , erhalten haben. Dieser Befund war insofern überraschend, als früher von uns immer nur die beiden sich bezüglich des Schmelzpunktes und optischen Verhaltens wesentlich voneinander unterscheidenden Tetraoxy-abietinsäuren,  $C_{20}H_{34}O_6$ , und von Ruzicka<sup>2)</sup> eine mit der unserigen nicht identische Dioxy-abietinsäure beobachtet worden sind.

Die von Brunotte und mir als Dioxy-abietinsäure angesprochene Verbindung  $C_{20}H_{32}O_4$  scheint aber in Wirklichkeit das erste Abbauprodukt der mit der Abietinsäure isomeren Dextro-pimarsäure zu sein, wie aus der jüngsten Arbeit von Ruzicka und Balas<sup>3)</sup> „Über Additionsreaktionen und die gelinde Permanganat-Oxydation der Dextro-pimarsäure“ hervorgeht.

Diese nunmehr als Dioxy-dextropimarsäure erkannte Dioxysäure haben wir außer aus Steelescher Abietinsäure auch bei der Oxydation von Abietinsäure — erhalten nach meinem D. R. P. 221889 —, sowie auch von rohem amerikanischen Kolophonium gewonnen. Es ist dies auch gleichzeitig eine Bestätigung der zuletzt von Dupont<sup>4)</sup> geäußerten Ansicht, daß die bisher als einheitliche Verbindungen angesehenen Abietinsäuren immer noch Anteile von isomeren Harzsäuren, z. B. Dextro-pimarsäure, enthalten.

Diese Auffassung kann noch durch einen weiteren Befund gestützt werden, indem ich mit H. Raalf neuerdings unter den katalytischen Hydrierungsprodukten von Abietinsäure, welche wir uns aus amerikanischem Terpentin dargestellt hatten, Dihydro-dextropimarsäure,  $C_{20}H_{32}O_2$ , festgestellt habe. Dieselbe Verbindung ist zuerst von Tschugaeff und Teearu<sup>5)</sup> bei der katalytischen Reduktion von Dextro-pimarsäure beobachtet worden.

Zweifelsohne steht die Bildung von Dioxy-säure neben der höher schmelzenden Tetraoxy-säure in dem einen Falle, und der beiden Tetraoxy-säuren in dem anderen Falle mit der Menge des bei der Oxydation verbrauchten Kaliumpermanganats in engstem Zusammenhang. Bei Anwendung eines großen Überschusses von Oxydationsmittel entstanden die beiden Tetraoxy-säuren nebeneinander, während wir bei den Oxydationsversuchen mit der für 2 Äthylen-Bindungen in der Abietinsäure berechneten Menge Kaliumpermanganat neben Dioxy-dextropimarsäure stets nur die höher schmelzende Tetraoxy-säure erhielten.

Jedenfalls sind aber alle drei von uns erhaltene Oxydationsprodukte der Coniferen-Harzsäuren einheitlich, was wir durch besondere Versuche festgestellt haben, um von vorneherein einem seiner Zeit von Ruzicka<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> B. **60**, 1923 [1927].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **6**, 1097 ff. [1923].

<sup>3)</sup> A. **460**, 202 [1928].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1209 u. f. [1924].

<sup>5)</sup> B. **46**, 1769 [1913].

erhobenen Einwand, daß in der von mir zuerst dargestellten Tetraoxy-säure möglicherweise Mischkrystalle vorlägen, zu begegnen. Für die Konstitutions-Aufklärung der Coniferen-Harzsäuren sind diese Befunde ebenfalls von der größten Bedeutung, da derartige Versuche doch nur mit ganz reinem Material vorgenommen werden sollten.

Im Anschluß hieran sind wir zur Zeit mit der Feststellung des genetischen Zusammenhanges der Dioxy-dextropimarsäure mit einer der beiden Tetraoxy-säuren beschäftigt, indessen sind die Versuche noch nicht abgeschlossen und können daher erst in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Die von Jonas<sup>6)</sup> geäußerte Ansicht, daß der Nachweis von Doppelbindungen bei Coniferen-Harzsäuren schwierig und unsicher sei, dürfte durch die Darstellung reiner, einheitlicher, hydroxyl-haltiger Abkömmlinge entkräftet sein, da der Unterschied in den berechneten Zahlen für Kohlen- und Wasserstoff bei der Abietin- und Pimarsäure bzw. den sich davon ableitenden Oxy-säuren doch recht beträchtlich ist.

Eine Feststellung der Zahl der Äthylen-Bindungen allein auf Grund der bei der katalytischen Hydrierung entstehenden Reduktionsprodukte der Coniferen-Harzsäuren ist indessen nicht möglich, da die Hydrierungs-Fähigkeit mehrkerniger Körper außer von der Zahl, Art und Stellung der Doppelbindungen noch wesentlich von der Reduktions-Methode selbst abhängt. Hierauf wiesen schon Tschugaeff und Teearu<sup>5)</sup> bei der Hydrierung der Dextro-pimarsäure ganz richtig mit folgenden Worten hin:

„Daß die Dextro-pimarsäure 1 Doppelbindung enthält, kann natürlich nur unter einem gewissen Vorbehalt ausgesprochen werden. Man kann nämlich von einer einzigen Doppelbindung nur in dem Falle reden, wenn die Pimarsäure keine besonders schwer hydrierbare Doppelbindung bzw. keinen aromatischen Rest enthält.“

Dieses alles deckt sich mit einer vor langer Zeit von mir<sup>7)</sup> gemachten Beobachtung, daß sich die Abietinsäure mit den damals bekannten Reduktions-Methoden überhaupt nicht hydrieren ließ. Auch hängt die Aufnahme von 1 oder 2 Mol. Wasserstoff der Coniferen-Harzsäuren bei der katalytischen Hydrierung wesentlich von dem Lösungsmittel, dem Katalysator und der Temperatur, bei welcher die Reduktion vorgenommen wird, ab, worauf Ruzicka<sup>8)</sup> verschiedentlich hingewiesen hat.

### Beschreibung der Versuche.

(Nach praktischen Versuchen von Dr.-Ing. H. Brunotte<sup>9)</sup> und  
Dipl.-Ing. H. Raalf.

#### I. Oxydation von Abietinsäure in Form von Natrium-abietinat.

a) Mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat: Das zu den Oxydationsversuchen benutzte Natrium-abietinat war nach dem Deutsch. Reichs-Pat. 221889 hergestellt worden, jedoch mit der Abweichung, daß an Stelle von Äthylalkohol aceton-freier Methylalkohol zum Lösen des Kolophoniums verwendet wurde. Auch ist es zweckmäßig, bei Benutzung von

<sup>6)</sup> Ztschr. angew. Chem. **35**, 322 [1922].

<sup>7)</sup> B. **40**, 3659 [1907].

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta **5**, 331—344 [1922].

<sup>9)</sup> Auszug aus der nicht gedruckten Dissertat. von H. Brunotte: Oxydationsversuche an Coniferen-Harzsäuren, Aachen 1927.

Methanol nur soviel von demselben zu nehmen, wie gerade zum Lösen des Kolophoniums und zur Darstellung des Natriummethylats nötig ist. Das meist nach einigen Tagen in krystalliner Form ausgeschiedene Natriumabietinat, dessen Ausbeute in der Regel ca. 20% des Kolophoniums betrug, wurde für die Analyse (Natrium-Bestimmung) zweimal aus absol. Äthylalkohol umkrystallisiert. Im trocknen Zustande stellte das Salz schneeweiße Nadelchen dar, welche bei der Analyse auf  $C_{20}H_{29}O_2Na$  stimmende Zahlen gaben.

0.4357 g Sbst. (mit  $H_2SO_4$  abgeraucht): 0.0938 g  $Na_2SO_4$  Glührückstand. —  
0.3215 g Sbst.: 0.0695 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{20}H_{29}O_2Na$ . Ber. Na 7.09. Gef. Na 6.97, 7.00.

Die Oxydationen wurden im großen und ganzen nach den früher von Levy<sup>10)</sup> gemachten Angaben ausgeführt. Die Aufarbeitung geschah jedoch in folgender, etwas abgeänderter Form: Der nach dem Übertreiben der flüchtigen Fettsäuren mit Wasserdampf zurückbleibende Harzkuchen, welcher die Hauptmenge der Oxydationsprodukte der Abietinsäure enthielt, wurde in Ammoniak gelöst und mit Bariumchlorid-Lösung versetzt, wobei sich ein festes Bariumsalz A abschied. Dasselbe wurde abgesaugt und getrocknet. Beim Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade auf etwa  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Volumens, was zweckmäßig unter Einleiten eines Luftstromes in die einzudampfende Flüssigkeit geschieht, damit sich an der Oberfläche keine dichte Decke von Bariumsalz bildet, erhält man Bariumsalz B in fester Form. Im Filtrat verbleibt gelöst Bariumsalz C.

Aus allen 3 Salzen fällt beim Ansäuern mit Salzsäure eine feste, gelblich gefärbte Säure aus, die für sich mit Äther ausgeschüttelt wird. Alsdann verfährt man genau so, wie Raalf und ich<sup>11)</sup> es bei der Oxydation von rohem Kolophonium beschrieben haben. Aus den Aceton-Lösungen a, b und c krystallisierten stets wechselnde Mengen von Tetraoxy-abietinsäure aus. Diese Säure war identisch mit der früher von Levy<sup>10)</sup> beobachteten, bei 251–252° schmelzenden Verbindung  $C_{20}H_{34}O_6$ , was durch Analyse, Titration und spez. Drehung bewiesen wurde.

Aus Bariumsalz A: 0.1628 g Sbst.: 0.3872 g  $CO_2$ , 0.1350 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{34}O_6$ . Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 64.89, H 9.28.

0.2354 g Sbst. verbrauchten 6.40 ccm KOH, verlangt 6.54 ccm (1 ccm der Lauge enthielt 0.0054554 g KOH).

0.1235 g, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.21^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -42.51^\circ$ .

Aus Bariumsalz B: 0.2002 g Sbst.: 0.4758 g  $CO_2$ , 0.1656 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{34}O_6$ . Ber. C 64.83, H 9.25. Gef. C 64.84, H 9.26.

0.2019 g Sbst. verbrauchten 5.55 ccm KOH, verlangt 5.61 ccm (1 ccm der Lauge enthielt 0.0054554 g KOH).

0.1057 g, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.18^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -42.5^\circ$ .

Zur Widerlegung einer von Ruzicka<sup>2)</sup> geäußerten Vermutung, daß die von uns bei den zahlreichen Oxydations-Versuchen, welche wir mit der Abietinsäure ausgeführt haben, erhaltene Tetraoxy-abietinsäure möglicherweise „nicht einheitlich sei, sondern aus Mischkrystallen bestände“, haben wir folgende Versuche vorgenommen.

10 g Tetraoxy-abietinsäure, Schmp. 249–251°, wurden in möglichst wenig Methanol warm gelöst und zur Bildung des neutralen Kalium-

<sup>10)</sup> B. 42, 4305 u. f. [1909].

<sup>11)</sup> B. 59, 1302 [1926].

salzes mit methylalkoholischer Kalilauge (Phenol-phthalein als Indicator) scharf titriert. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und die wäßrige Lösung zur gänzlichen Entfernung des Methanols auf dem Wasserbade eingedampft, was mehrmals wiederholt wurde. Sodann wurde in die wäßrige Lösung des Kalium-tetraoxyabietinats während 24 Stdn. Kohlensäure eingeleitet. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Filtrat fällte Kohlensäure noch eine weitere Menge, die mit der ersten vereinigt wurde. Nach insgesamt 96 Stdn. wurde das Einleiten eingestellt und nochmals filtriert. Zugabe von Eisessig zum Filtrat bewirkte Ausscheidung eines weißen Niederschlages, der abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser eingedampft. Beim Versetzen des mit wenig Wasser aufgenommenen Rückstandes mit Salzsäure fiel nichts aus, die Lösung blieb völlig klar.

Die im Vakuum getrocknete Kohlensäure-Fällung 6.25 g zeigte roh den Schmp. 246—248°, aus Alkohol umkrystallisiert, Sintern bei 248—249° und Schmp. 250—251°. Die getrocknete Eisessig-Fällung (3.5 g) schmolz bei 249—250°.

Es war also die gesamte Substanzmenge, von geringen, unvermeidlichen Verlusten abgesehen, unverändert wiedergewonnen worden. Auch Misch-Schmelzpunkte der beiden Fraktionen untereinander und mit dem Ausgangsmaterial zeigten keine Depression.

Nachdem also festgestellt war, daß durch Fällung einer neutralen Kalium-tetraoxyabietinat-Lösung mit Kohlensäure und Eisessig eine Veränderung bzw. Zerlegung der Ausgangs-Substanz in Isomere nicht bewirkt wurde, wurde zum Überfluß auch ein Versuch mit Salzsäure ausgeführt. Das zu diesem Zwecke in der gleichen Weise, wie vorstehend beschrieben, aus 1 g Tetraoxy-säure hergestellte, neutrale Kaliumsalz wurde in wäßriger Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei die gesamte Menge als amorphes, weißes Pulver ausfiel. Der Niederschlag zeigte roh einen Schmp. von 236—237°, der sich aber schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort auf 250 bis 251° erhöhte. Misch-Schmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial erwies ihre Identität. Somit ist also unzweifelhaft festgestellt, daß in der Tetraoxy-abietinsäure vom Schmp. 250—251° ein durchaus einheitliches Produkt vorliegt, wofür auch die folgenden optischen Verhältnisse dieser Verbindung sprechen.

Wie bereits erwähnt, beträgt die spez. Drehung der über die Bariumsalze gewonnenen Tetraoxy-abietinsäure ca.  $-42^\circ$  von umkrystallisiertem Produkt, während dieselbe von roher Säure bei etwa  $-37^\circ$  liegt. Nur einmal beobachteten wir allerdings eine höhere spez. Drehung, und zwar bei einer Säure, die in einer Ausbeute von 13 g direkt aus der Aceton-Lösung der nach dem Abblasen der Fettsäuren mit Wasserdampf hinterbliebenen Harzmasse — also ohne Arbeiten über die Bariumsalze — erhalten worden war. Sie zeigte folgende Konstanten:

0.2350 g Rohprod. (Schmp. 248°), gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.56^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{15} = -59.57^\circ$ .

0.2878 g umkrystallisierte Sbst. (Schmp. 249—251°), gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.70^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -60.81^\circ$ .

Die Gewinnung der Tetraoxy-säure über die Bariumsalze hat also ein Zurückgehen der spez. Drehung zur Folge im Mittel auf etwa  $-40^\circ$ , was

vielleicht auf die nochmalige Behandlung mit Mineralsäure (Salzsäure) beim Ausfällen der Tetraoxy-säure aus den Bariumsalzen zurückzuführen ist. Bei der Ausscheidung der Tetraoxy-säure durch Kohlensäure, Eisessig und Salzsäure aus neutralem Kalium-tetraoxyabietinat beobachtet man gleichfalls wieder ein Fallen der spez. Drehung, und zwar folgendermaßen:

1) Kohlensäure-Fällung: 0.2018 g Rohprod. (Schmp. 246—248°), in 25 ccm absol. Alkohol gelöst:  $\alpha_D = -0.79^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -23.54^0$ ; 0.2112 g umkrystallisierte Stbst. (Schmp. 250—251°), in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.24^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -28.41^0$ .

2) Eisessig-Fällung: 0.2186 g roh (Schmp. 245—247°), in 25 ccm absol. Alkohol gelöst:  $\alpha_D = -0.20^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -22.87^0$ .

0.2013 g umkryst. (Schmp. 249—250°), in 25 ccm absol. Alkohol gelöst:  $\alpha_D = -0.22^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -27.32^0$ .

3. Salzsäure-Fällung: 0.2045 g roh (Schmp. 236—237°), in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = -0.20^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -24.45^0$ .

0.2163 g umkryst. (Schmp. 250—251°), in 25 ccm absol. Alkohol gelöst:  $\alpha_D = -0.24^0$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -27.74^0$ .

Oxydation von Abietinsäure in Form von Natrium-abietinat.

b) Mit der genau auf 2 Atome Sauerstoff berechneten Menge  $\text{KMnO}_4$ : Bei den zahlreichen, von uns ausgeführten Oxydations-Versuchen, bei welchen stets ein großer Überschuß an Oxydationsmittel, ca. das Doppelte der für 2 Atome Sauerstoff berechneten Menge, angewendet wurde, ist es uns nie gelungen, die Dioxy-abietinsäure von Ruzicka<sup>2)</sup>, auch nur in Spuren, zu erhalten, während wir stets die Bildung der Tetraoxy-abietinsäure vom Schmp. 250—251° beobachteten. Wir verfahren daher genau nach der Vorschrift von Ruzicka<sup>2)</sup> folgendermaßen, unter Verwendung der nach der Gleichung  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}$  berechneten Menge Kaliumpermanganat.

215 g Natrium-abietinat — entsprechend 200 g Abietinsäure — wurden in 3.2 l Wasser gelöst und unter Eiskühlung und ständigem Rühren mit 152 g Kaliumpermanganat in 10.4 l im Laufe von 15 Stdn. versetzt. Nach 1-tägigem Stehen wurde vom Manganschlamm abgesaugt und alsdann längere Zeit in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, wobei sich ein dichter Niederschlag abschied. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum auf Ton getrocknet. Die 31 g wiegende, sandige Masse wurde mit absol. Methylalkohol digeriert und begann erst nach sehr langer Zeit, in Form feiner Nadelchen zu krystallisieren. Sie wurden abgesaugt, aus Methanol umkrystallisiert und schmolzen unter Gasentwicklung und Braunfärbung zwischen 220° und 222°. Aus der Mutterlauge schieden sich nochmals Krystalle ab, die nach Sintern bei 208—212° einen Schmp. 215° bis 216° hatten. Aus wäßrigem Äthylalkohol umgelöst, resultierten farblose Krystalle, die von 222—224° unter Gasentwicklung und Bräunung schmolzen. Aus dem harzigen Rückstand ließen sich mit unserer Bariumsalz-Methode, aus Bariumsalz A, noch 1.5 g der bei 222—224° schmelzenden Säure gewinnen. Dieses Produkt war rechtsdrehend und erwies sich als identisch mit einer Dioxy-säure, die wir auch bei der Oxydation von Steelescher Säure<sup>12)</sup> erhalten haben, auf die bereits hier hingewiesen sein möge und auf die später noch näher eingegangen wird.

Das Filtrat der Kohlensäure-Fällung wurde nicht, wie früher, eingedampft, sondern mit Eisessig versetzt; dabei schieden sich reichlich weiße Flocken ab, die sich nach und nach am Boden des Gefäßes festsetzten. Sie wurden abgesaugt und wogen, gut getrocknet, 110 g. Sie waren mit keinem Lösungsmittel krystallin zu erhalten und wurden deswegen über die Bariumsalze verarbeitet. Dabei ergab Bariumsalz B 4.6 g Krystalldrusen,

<sup>12)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1333 [1922].

die bei 244—246° sinterten und bei 247—248° schmolzen. Aus Bariumsalz C wurden Krystallaggregate vom Schmp. 240—245° erhalten. Beide Produkte wurden zusammen aus Äthylalkohol umkrystallisiert und erwiesen sich auf Grund des Schmp. 250° als Tetraoxy-abietinsäure, deren Misch-Schmp. mit aus Natrium-abietinat nach dem älteren Verfahren hergestellter keine Depression erfuhr.

## II. Oxydation von Steelescher Abietinsäure (mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat wie unter I b).

Nachdem wir bei der Oxydation von Natrium-abietinat mit der genau 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge wiederum keine Spur von Ruzickascher<sup>2)</sup> Dioxy-abietinsäure erhalten hatten, lag es nahe, auch die nach den Angaben von Steele hergestellte Abietinsäure, die nach Ruzicka<sup>2)</sup> weitgehendst mit seiner Hochvakuum-Abietinsäure übereinstimmen soll, mit Kaliumpermanganat zu oxydieren. Beiläufig seien nur die Ausbeuten angeführt, welche nach der von Steele<sup>12)</sup> gegebenen Vorschrift erhalten wurden. Aus 1000 g Kolophonium erhielten wir bei der Abscheidung aus Eisessig 500 g Roh-Abietinsäure, welche aus 525 ccm Äthylalkohol umkrystallisiert wurden. Die sich hierbei ergebenden 183 g schwach gelblich gefärbter Abietinsäure wurden nochmals in 225 ccm Alkohol umgelöst und lieferten bei schnellem Abkühlen 140 g rein weißer Krystalle, die in Büscheln vereinigt kleine, dreieckige Platten bildeten.

Die von uns bestimmte spez. Drehung betrug in alkohol. Lösung bei der aus Eisessig erhaltenen Rohsäure  $[\alpha]_D^{15} -38.5^\circ$ , bei dem einmal krystallisierten Produkt  $[\alpha]_D^{15} -51.94^\circ$  und bei dem zweimal umgelösten  $[\alpha]_D^{15} -55.14^\circ$ . Steele gibt  $-80^\circ$  und Ruzicka  $-77.3^\circ$  an.

125 g obiger Abietinsäure wurden mit 22.5 g Kalihydrat in 2 l Wasser unter Umrühren in Lösung gebracht und im Verlaufe von 15 Stdn. unter Eiskühlung und dauerndem Rühren mit 95 g  $\text{KMnO}_4$  in 6.5 l Wasser versetzt. Die Aufarbeitung der Oxydationsprodukte lehnte sich streng an die unter I b) gemachten Angaben an. Im vorliegenden Falle betrug die Ausbeute bei der Kohlensäure-Fällung 27 g, die sich als schwer löslich in Äther erwiesen. Deswegen wurde eine Extraktion mit Äther in der Wärme vorgenommen, und zwar so lange, wie noch etwas von Äther aufgenommen wurde. Aus der hellbraunen Äther-Lösung hatten sich schon nach 12 Stdn. farblose Krystalldrusen abgeschieden. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther resultierten 6.4 g farblose Krystalle, die nach vorherigem Sintern ab 190° bei 207° schmolzen. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch sich der Schmp. der Substanz auf 217° erhöht hatte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden feine weiße Nadelchen erhalten, die nach bei 220° beginnendem Sintern unter Gasentwicklung bei 222—224° klar geschmolzen waren. Die Substanz ist in Äther, Aceton und Methylalkohol ziemlich schwer löslich, während sie von Äthylalkohol in der Wärme leichter gelöst wird. Sie ist im Gegensatz zur Tetraoxy-abietinsäure rechtsdrehend.

5.048 mg Sbst.: 13.190 mg  $\text{CO}_2$ , 4.42 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 5.170 mg Sbst.: 13.510 mg  $\text{CO}_2$ , 4.50 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ . Ber.  $\dot{\text{C}}$  71.38, H 9.59. Gef. C 71.29, 71.28, H 9.80, 9.74.

Aus den Analysen-Resultaten erhellt, daß der Verbindung die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$  zukommt. Sie ist eine einbasische Säure.

0.1206 g verbrauchten 3.73 ccm KOH, verlangt 3.66 ccm (1 ccm der Lauge enthielt 0.005501 g KOH).

Zur Feststellung der Einheitlichkeit der Säure wurde ebenso verfahren, wie bei der Tetraoxy-abietinsäure eingehend ausgeführt worden ist.

2 g der Dioxy-säure vom Schmp. 218<sup>0</sup> wurden in möglichst wenig Methanol gelöst und die Lösung mit methylalkoholischer Kalilauge bis zur Neutralisation titriert. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde zur gänzlichen Entfernung des Lösungsmittels verschiedentlich auf dem Wasserbade mit kleinen Mengen Wasser eingedampft. Alsdann wurde in die farblose, wäßrige Lösung des Kalium-dioxyabietinats (Kalium-dioxypimarats)! Kohlensäure eingeleitet. Alsbald fiel ein dichter, weißer Niederschlag aus, der nach 24-stdg. Einleiten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Im Filtrat konnte durch weiteres Kohlensäure-Einleiten eine nochmalige geringe Fällung erhalten werden, die mit der ersten vereinigt wurde. Nach insgesamt 48 Stdn. wurde das Einleiten von Kohlensäure eingestellt. Auf Zusatz von Eisessig zum Filtrat konnte aber keinerlei Ausfällung mehr erhalten werden, es zeigte sich lediglich eine Opaleszenz. Die gesamte angewandte Menge Dioxy-säure wurde also wiedergewonnen. Das Kohlensäure-Fällungsprodukt zeigte denselben Schmp. wie das Ausgangsmaterial. Die Verhältnisse der spez. Drehung der Dioxy-säure waren dieselben wie bei der Tetraoxy-abietinsäure. Auch hier trat durch Feststellung der Einheitlichkeit eine Abnahme des Drehvermögens ein.

0.0819 g von der Oxydation des Natrium-abietinats (Versuch Ib), Schmp. 222—224<sup>0</sup>, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = +0.08^0$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +24.42^0$ .

0.1828 g des Oxydationsversuches von Steelescher Säure, Schmp. 218—220<sup>0</sup>, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = +0.21^0$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +28.72^0$ .

0.1130 g Kohlensäure-Fällung des Kaliumsalzes der Dioxy-säure, Schmp. 218<sup>0</sup>, gelöst in 25 ccm absol. Alkohol:  $\alpha_D = +0.074^0$ ;  $[\alpha]_D^{15} = +16.37^0$ .

Hier wird also auch durch Behandeln der Dioxy-säure mit Säure der Wert der spez. Drehung herabgesetzt. Nach den von Ruzicka und Balas<sup>3)</sup> gemachten Angaben ist die von uns erhaltene Dioxy-säure identisch mit der Dioxy-d-pimarsäure dieser Forscher, wenn auch die spez. Drehung unserer Säure stärker ist.

### III. Ergänzende Versuche zur Oxydation von rohem amerikanischen Kolophonium.

Wie Raalf und Levy<sup>11)</sup> seiner Zeit nachgewiesen haben, entstehen bei der Oxydation von rohem amerikanischen Kolophonium zwei verschiedene Tetraoxy-säuren nebeneinander, von welchen die höher schmelzende linksdrehend und die andere optisch inaktiv war. Eine Trennung derselben war damals mehr zufällig, während wir heute eine Isolierung der beiden Isomeren nach mehreren Methoden möglich gemacht haben, von welchen diejenige vermittels der Ammoniumsalze sich als die geeignetste erwiesen hat. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß das Ammoniumsalz der inaktiven Tetraoxy-säure, Schmp. 209—210<sup>0</sup>, weit schwieriger in überschüssigem Ammoniak löslich ist als das Ammoniumsalz der Tetraoxy-säure vom Schmp. 250—251<sup>0</sup>. Nähere Angaben finden sich hierüber in der demnächst erscheinenden Dissertation von H. Raalf. Dort werden auch die Versuche zur Bestimmung der Einheitlichkeit der niedriger schmelzenden, inaktiven Tetraoxy-säure eingehend behandelt, wie sie für die Einheitlichkeit der Tetraoxy-säure vom Schmp. 250—251<sup>0</sup> und der Dioxy-d-pimarsäure in der vorliegenden Arbeit beschrieben worden sind.

Die nach Ruzicka und Balas<sup>3)</sup> durch Oxydation der Dextro-pimarsäure mit wenig Kaliumpermanganat entstehende Dioxy-dextropimarsäure,  $C_{20}H_{32}O_4$ , welche nach den von uns in dieser Arbeit gemachten Ausführungen mit der irrtümlich früher von uns<sup>1)</sup> als Dioxy-abietinsäure bezeichneten Verbindung identisch ist, haben wir auch direkt aus Kolophonium mit wenig Kaliumpermanganat erhalten. Sie entsteht gleichzeitig neben anderen Oxydationsprodukten des Kolophoniums und kann in ähnlicher Weise, wie wir ihre Isolierung aus den Oxydationsprodukten von Steelescher Säure unter Absatz II beschrieben haben, herausgearbeitet werden. Der Misch-Schmelzpunkt aus diesem Kolophonium-Derivat und Dioxy-säure aus Steelescher Abietinsäure zeigte keine Depression. Auch wurden bei der Analyse genau auf Dioxy-dextropimarsäure,  $C_{20}H_{32}O_4$ , stimmende Zahlen erhalten.

4.838 mg Sbst.: 12.650 mg  $CO_2$ , 4.15 mg  $H_2O$ . — 4.900 mg Sbst.: 12.830 mg  $CO_2$ , 4.21 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{32}O_4$ . Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 71.33, 71.43, H 9.60, 9.61.

#### IV. Katalytische Hydrierung der Abietinsäure.

10 g Abietinsäure aus selbst gewonnenem Kolophonium, wie es bei der Wasserdampf-Destillation von amerikanischem Terpentin zurückbleibt, wurden 4-mal aus Aceton umkrystallisiert, Schmp. 133–143° und  $[\alpha]_D^{15} = -61^0$ , und zwecks Hydrierung in 95 ccm absol. Äthylalkohol gelöst. Als Katalysator wurden 0.6 g nach Feulgen<sup>13)</sup> hergestellter Platinmohr verwendet und die Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Nach 15 Stdn. war die Reduktion beendet, es war genau 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden. 10 g der Abietinsäure (Sapinsäure) erforderten theoret. 742 ccm Wasserstoff im Normalzustande. Absorbiert wurden 765 ccm Wasserstoff, was auf Normalzustand reduziert 743 ccm ausmacht.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde ein Teil des Alkohols verdampft; beim Erkalten der zurückgebliebenen, alkohol. Lösung wurden 2.6 g des krystallinen Hydrierungsproduktes, Schmp. 180–205°, erhalten. Diese Substanz wurde 7-mal umkrystallisiert, wobei der Schmp. auf 239 bis 241° gestiegen war. Auf Grund dieses Schmelzpunktes und der optischen Drehung:  $[\alpha]_D^{15} = +19.5^0$  erwies sich die Substanz als reine Dihydro-*d*-pimarsäure, was ebenfalls durch die Analyse bestätigt wurde.

4.47 mg Sbst.: 12.880 mg  $CO_2$ , 4.25 mg  $H_2O$ . — 5.236 mg Sbst.: 15.070 mg  $CO_2$ , 5.04 mg  $H_2O$ .

$C_{20}H_{32}O_2$ . Ber. C 78.89, H 10.60. Gef. C 78.61, 78.52, H 10.64, 10.77.

Durch den Nachweis der Dioxy-*d*-pimarsäure unter den Produkten der gelinden Oxydation von Abietinsäure (Levy und Steele), sowie von Dihydro-*d*-pimarsäure unter den katalytischen Hydrierungs-Produkten von Abietinsäure (Sapinsäure) glauben wir den sicheren Nachweis für das Vorkommen von *d*-Pimarsäure erbracht zu haben.

Wir benutzen die Gelegenheit, der Gesellschaft der Freunde der Aachener Hochschule für die Bewilligung der Mittel, die uns die Ausführung des experimentellen Teiles dieser Arbeit ermöglicht haben, unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Aachen, den 16. Februar 1928.

<sup>13)</sup> B. 54, 360 [1921].