

II. Sdp. 150—250°; $d_4^{20} = 0.8372$; $n_D^{21} = 1.4615$.
 0.1408 g Sbst.: 0.4487 g CO₂, 0.1673 g H₂O. Gef. C 86.92, H 13.30.

III. Sdp. 250—360°; $d_4^{20} = 0.9306$; $n_D^{21} = 1.5110$.
 0.2014 g Sbst.: 0.6478 g CO₂, 0.2125 g H₂O. Gef. C 87.74, H 11.81. Optisch in-
 aktiv; Jod-Zahl: 4.1.

354. N. D. Zelinsky und N. N. Semiganowsky: Über die optische Aktivität der durch Zersetzung von Harzsäuren mittels Aluminiumchlorids gewonnenen Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]
 (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Wegen der weiten Verbreitung der Harzsäuren im Pflanzenreich, namentlich in den Nadelhölzern, stellten wir uns, im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten¹⁾, die Frage nach dem Verhalten dieser Säuren bei der thermischen Zersetzung in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ciamician²⁾ hat bereits festgestellt, daß bei starkem Erhitzen von Abietinsäure und Benzoeharz mit der 10-fachen Menge Zinkstaub ein rotbraunes Destillat entsteht, das schwerer als Wasser ist und Kohlenwasserstoffe enthält, die mit denen des Steinkohlen-Teers identisch sind: Toluol, Naphthalin, Anthracen und deren Derivate. Nach Emmerling³⁾ bildet sich hierbei ein grünes, stark fluorescierendes Öl „von den allgemeinen Eigenschaften des Harzöls“. Nach dem Abtreiben der leichten Fraktionen mit Dampf konnte er die Gegenwart von Heptylen nachweisen. Die Fraktionen über 100° hat er nicht untersucht. Bei der Fraktionierung der Harzessenz, d. h. der leichten Anteile des rohen Harzöles, das bei der trocknen Destillation des Kolophoniums entsteht, gewann Tilden⁴⁾, neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, folgende Kohlenwasserstoffe: 1) Sdp. 95—97°; wahrscheinlich Heptan; 2) Sdp. 103—104°, von der Zusammensetzung: C 86.90, H 12.39 und 3) Sdp. 245—290°; von diesem wies der bei 245—247° siedende Teil eine analoge Zusammensetzung auf. Näher wurden diese Fraktionen nicht untersucht. Nach Schultze⁵⁾ ist das Harzöl ein sehr kompliziertes Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die hydrierte Reten-Derivate enthalten. Das mit Alkali sorgfältig entsäuerte Harzöl war von angenehmem, aromatischem Geruch und fluorescierte stark. Sdp. 300—350°; $d_4^{15} = 0.9693$; Drehung (bei $l = 1$ dm) = -39.96° . Nach Behandlung mit Schwefelsäure verschwand die Fluorescenz; der Geruch war der des Kerosins; gegen Permanganat war das Öl indifferent. Bei $l = 1$ dm war die Drehung der einzelnen Fraktionen = -3.23° bis -20.22° . Beim Oxydieren des raffinierten Öles ging ein Teil des Öles in Trimellitsäure, das Oxydationsprodukt des Oktahydro-retens, über; der andere Teil gab einen gesättigten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 198.5—200° und der Zusammensetzung: C 88.18, H 10.60, der nicht näher untersucht wurde. Durch Destillation der Abietinsäure gewannen verschiedene Autoren (Easterfield und Bagley⁶⁾, Levy⁷⁾,

1) B. 60, 1793 [1927], 61, 1054 [1928], 62, 1264 [1929].

2) B. 11, 269 [1878].

3) B. 12, 1444 [1879].

4) B. 13, 1604 [1880].

5) A. 359, 129 [1908].

6) Journ. chem. Soc. London 85, 1246.

7) B. 39, 3043 [1906].

Aschan und Virtanen⁸⁾ im Vakuum siedende Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}$, $C_{19}H_{30}$ und $C_{17}H_{26}$.

Beschreibung der Versuche.

Unsere Harzsäuren wurden aus dem weißen Harz der Nadelbäume gewonnen. Sie waren gelbbraun gefärbt und selbst in gereinigtem Zustande optisch inaktiv. Die Bereitung geschah durch Auflösen des Harzes in Äther und Ausschütteln mit verd. Sodalösung; aus dem so erhaltenen Auszug wurden die Säuren nach Beseitigung des Äthers mittels Salzsäure ausgeschieden. Dieses Präparat verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. P. Bobrow.

170 g dieser Säuren wurden mit 34 g $AlCl_3$ (20%) behandelt. Anfangs schieden sich unter starkem Aufschäumen gasförmige, brennbare Produkte ungesättigten Charakters aus. Alsdann ging ein dunkelgrünes Öl von Phenol-Geruch über. Die Gesamtmenge des Destillats war 123 g (72.7%). Im Rückstand blieb ein ebenfalls nach Phenol riechendes Pech. Die leichten Fraktionen wurden mit Dampf in Gegenwart von Alkali abgetrieben; ihre Menge betrug 14 g (8.2%); sie gingen über Natrium ohne Zersetzung innerhalb 95–240° über; $n^{20} = 1.4847$, woraus auf einen reichen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen geschlossen werden kann. Mit Permanganat tritt rasche Entfärbung ein. Nach der Hydrierung über Pt-Kohle bei 200° fällt das Lichtbrechungsvermögen bis auf $n^{20} = 1.4628$ und tritt Indifferenz gegen Permanganat ein. Der größte Teil ging über Natrium innerhalb 130–190° über; $d_4^{20} = 0.8413$.

0.1518 g Sbst.: 0.4837 g CO_2 , 0.1710 g H_2O . Gef. C 86.90, H 12.60.

Das im Kolben zurückgebliebene schwere Öl wurde samt der Alkalilösung mit Äther ausgezogen und dann getrocknet; über Natrium ging es bei 16 mm in folgenden Grenzen über:

I. 140–200°. 16 g (9.9%); II. 200–230°. 48 g (28.2%); III. 230–340°. 15 g (8.8%). Der Destillations-Rückstand betrug 20 g.

Alle Fraktionen (79 g) waren grünlichgelb gefärbt, fluorescierten stark blau und verharzten leicht beim Erwärmen; sie waren jetzt aber rechtsdrehend, d. h. der Drehungssinn ist entgegengesetzt im Vergleich zu dem der Fraktionen aus dem von Schultze untersuchten entsäuerten Harzöl.

$[\alpha]_D$: I. +22.26°, II. +15.71°, III. +14.2° (in Chloroform-Lösung).

Nach 2 Wochen wurden diese Fraktionen stark dunkel, weshalb die I. Fraktion vor der Analyse nochmals über Natrium destilliert werden mußte. Der Hauptteil ging bei 760 mm innerhalb 240–350° über; $d_4^{20} = 0.9694$, $n^{22} = 1.5490$.

0.1187 g Sbst.: 0.3882 g CO_2 , 0.1105 g H_2O . Gef. C 89.17, H 10.41.

Das Drehungsvermögen war nach der Destillation geringer geworden: $[\alpha]_D = +13^{\circ} 13'$; Jod-Zahl = 109.6.

Nach dem Durchleiten von Kohlensäure wurden aus der alkalischen Lösung 7 g Phenole vom Sdp. 175–220° gewonnen.

Die Fraktionen I, II und III wurden vereinigt (53 g) und mit 11 g $AlCl_3$ nochmals der Zersetzung unterworfen, wobei 25 g (47%) eines stark nach Erdöl riechenden Destillats gewonnen wurden. Bei dieser zweiten

⁸⁾ A. 424, 209.

Zersetzung der optisch aktiven, ungesättigten Öle entstand viel Pech. Das Zersetzungsprodukt ist dem der Zersetzung des Cholesterylens⁹⁾ mit Aluminiumchlorid sehr ähnlich. Das Destillat der zweiten Zersetzung reagierte sehr schwach mit Permanganat. Die leichten Anteile wurden mit Dampf abgetrieben, wobei insgesamt 3 Fraktionen aufgefangen wurden:

I. Sdp. 60—150°. . . 7.5 g, mit Benzin- und deutlichem aromatischen Geruch; $d_4^{20} = 0.7762$, $n^{18} = 1.4359$.

0.1361 g Sbst.: 0.4330 g CO₂, 0.1614 g H₂O. Gef. C 86.77, H 13.27.

II. Sdp. 150—250°. . . 7.5 g, mit Petroleum- und aromatischem Geruch; $d_4^{20} = 0.8756$, $n^{18} = 1.4941$.

0.1670 g Sbst.: 0.5402 g CO₂, 0.1717 g H₂O. Gef. C 88.22, H 11.50.

III. Sdp. 120—240° bei 12 mm. . . 10 g, mit Petroleum- und aromatischem Geruch; $d_4^{20} = 0.9556$, $n^{22} = 1.5490$.

0.2293 g Sbst.: 0.7533 g CO₂, 0.2077 g H₂O. Gef. C 89.60, H 10.37. Jod-Zahl **3.3**.

Alle drei Fraktionen erwiesen sich als optisch inaktiv.

Aus diesen Daten erhellt die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von dem Grad der Ungesättigtheit der Öle, wie wir sie auch bei den Ölen aus Cholesterin und Cholesterylen beobachteten (vergl. die voranstehende Mitteilung).

Wie man sieht, ist die Elementarzusammensetzung der inaktiven Fraktion III dieselbe, wie bei der rechtsdrehenden Fraktion 140—200° (16 mm), die bei der ersten thermischen Zersetzung der Harzsäuren gewonnen wurde. Die Fraktion III ist aber inaktiv und fast fluoreszenzlos.

Somit entstehen bei der primären Zersetzung von optisch inaktiven Harzsäuren mit Aluminiumchlorid optisch aktive, rechtsdrehende Kohlenwasserstoffe. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß die Harzsäuren, von denen wir ausgingen, Racemate darstellen, und daß AlCl₃ vorwiegend eine Racemat-Komponente zerlegt, was dann die Entstehung unserer optisch aktiven Kohlenwasserstoffe aus inaktiven Säuren verursachen würde. Solch eine Wirkung des Aluminiumchlorids wäre der biochemischen Tätigkeit von Mikroorganismen ähnlich. Viel wahrscheinlicher ist es vielmehr, daß die optische Neutralität unserer Harzsäuren durch eine zufällige Kompensierung der rechtsdrehenden Säuren durch Säuren mit entgegengesetztem Drehungssinn verursacht wird. Bekanntlich ändern Harzsäuren beim Erwärmen ihren Drehungssinn, wobei sie selbstverständlich den Nullpunkt passieren. So haben z. B. Ruzicka und Meyer¹⁰⁾ festgestellt, daß linksdrehende Harzsäuren bei längerem Erwärmen Säuren mit Rechtsdrehung geben¹¹⁾.

Die Tatsache, daß wir aus Harzsäuren Erdöl-Kohlenwasserstoffe erhielten, die an aromatischen Verbindungen reich sind, und der Umstand, daß Ciamician, wie schon erwähnt, Kohlenwasserstoffe gewonnen hat, die mit denen des Steinkohlen-Teers identisch sind, lassen es als wahrscheinlich erscheinen, daß an den erdöl-bildenden Prozessen auch Pflanzenharze ganz wesentlich beteiligt sein dürften.

Ob auch die Harzsäuren, wenigstens zum Teil, als Muttersubstanz des Erdöls dienen können, ist natürlich eine nicht uninteressante Frage. Vielleicht bilden sie gerade zusammen mit dem Cholesterin dasjenige organische Sub-

⁹⁾ vergl. die voranstehende Abhandlung.

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **5**, 338.

¹¹⁾ Über das Verhalten der Pimarsäure gegen polarisiertes Licht s. Caillot, B. **7**, 485 [1874]; Haller, B. **18**, 2167 [1885]; Vesterberg, B. **18**, 3332 [1885]; Abderhalden, Biochem. Handlexikon **7**, 770 [1912].

strat, dessen Zersetzungsprodukte die optische Aktivität des Erdöls hervorgerufen. Die weite Verbreitung der Pflanzenharze in der Natur ist eine Stütze für diese Ansicht. Die Beteiligung der Pflanzenharze an den erdöl-bildenden Prozessen müßte einen erhöhten Gehalt des Erdöls an aromatischen Kohlenwasserstoffen hervorrufen, und tatsächlich sehen wir auch, daß es in der Natur an benzol-reichen Erdölen nicht fehlt.

355. B. Kasansky: Über 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan.

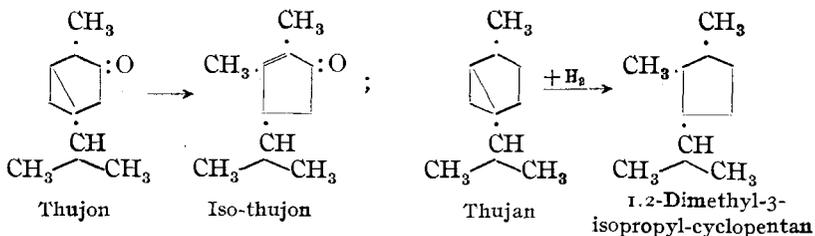
[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Staats-Universität zu Moskau.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

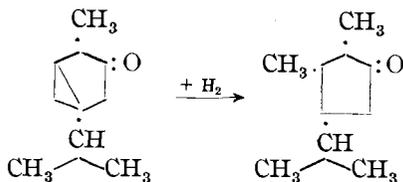
Im Jahre 1904 stellte N. D. Zelinsky¹⁾ fest, daß sich bei der Reduktion von Thujon in Gegenwart von Nickel ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ mit einem 5-gliedrigen Ring bildet; es konnte nach seiner Meinung bei dieser Reaktion sowohl 1.2-Dimethyl-, als auch 1.3-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan entstehen.

1912 führte Kishner²⁾ Thujon durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure unter Sprengung des 3-gliedrigen Ringes in das Hydrobromid über. Nach Abspaltung von HBr und Reduktion nach Sabatier wurde ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erhalten, dessen Struktur vom Verfasser nicht festgestellt wurde. Er neigte aber zu der Ansicht, daß es 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan war.

Von Zelinsky und Kasansky³⁾ wurde 1927 durch Reduktion von Thujen und Thujan über Palladium und bei der nicht umkehrbaren Katalyse von Thujen ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ hergestellt, dessen Eigenschaften denen der obengenannten Verbindungen sehr nahe stehen. Es wäre am natürlichsten, diesem Kohlenwasserstoff aus Analogie mit der Umwandlung von Thujon in Iso-thujon die Konstitution des 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentans zuzuschreiben:



Diese Auffassung wird auch durch die Beobachtungen von Godchot⁴⁾ unterstützt, der durch unmittelbare Reduktion von Thujon in Gegenwart von Nickel Thuja-menthon erhielt:



¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 718 [1904].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1759 [1912].

³⁾ B. **60**, 1096 [1927].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1807 [1927].