

Das Filtrat gab nach dem Eindampfen ein rotoranges Öl, aus dem mühsam schmierige Krystalle erhalten wurden. Durch Waschen mit Benzin, Lösen in Aceton und teilweises Verdunsten desselben sowie durch Waschen mit Äther wurden sie gereinigt. Schmp. 120—128°; für Phenylarsinoxyd angegeben 119—120°.

0.1700 g Sbst.: 19.85 ccm n_{10}^2 -Na₂S₂O₃.

C₆H₅OAs. Ber. As 44.62. Gef. As 43.77.

Augenscheinlich war das Oxyd durch etwas Phenyl-arsinsäure verunreinigt.

Das verbleibende, dunkelrotgelbe Öl wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging Anilin über (Chlorkalk-Reaktion); als orangerote Krystalle erschienen, wurde die Destillation abgebrochen und der Kolbenrückstand mit Äther ausgezogen. Durch Verdampfen rote Blättchen. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 53—63°. Mit Azobenzol keine Schmelzpunkts-Depression.

Phospho-arseno-benzol.

7.35 g Phenylarsin und 8.66 g Phosphorylchlorid in 30 ccm Äther reagierten erst, als bei 50° Wasserbad-Temperatur der Äther fast völlig abdestilliert war, dann aber plötzlich unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung. Die entstehende, gelbstichig weiße Krystallmasse zeigte unter dem Mikroskop feine Nadeln. Schmp. des Phospho-arseno-benzols nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 181°.

3.596 mg Sbst.: 7.030 g CO₂, 1.195 g H₂O. — 0.2738 g Sbst.: 0.5468 g CO₂ (Messinger). — 0.1932 g Sbst.: 14.85 ccm n_{10}^2 -Na₂S₂O₃.

C₁₂H₁₀PAs. Ber. C 55.36, H 3.87, As 28.81. Gef. C 53.72, 54.48, H 3.75, As 28.81.

Umkrystallisieren des Phospho-arseno-benzols aus Benzol gab Arsenobenzol vom Schmp. 199—203°. Lösen in Xylol und 2-stdg. Erhitzen der Lösung auf 130° gab uneinheitliche Krystalle, feine weiße Nadeln und größere gelbe Blättchen. Das Gemisch begann bei 146—148° zum Teil zu schmelzen; bei 201° war die Schmelze klar. Schmp. der mechanisch ausgelesenen gelben Blättchen 138—145°. Angegeben für Phosphobenzol 149 bis 150°.

Aus Benzol gab das Krystallgemisch wieder nur Arsenobenzol.

396. Paul Levy: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure und einige Abkömmlinge derselben.

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

(Eingegangen am 15. August 1929.)

Für die Konstitutions-Ermittlung der den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildenden Abietinsäure, C₂₀H₃₀O₂, hat man sich vorwiegend des oxydativen Abbaus mit Kaliumpermanganat bedient, wobei auf Grund der Arbeiten von Ruzicka, Dupont und Levy meistens Oxy-säuren erhalten worden sind, die noch in nächster Beziehung zu der Abietinsäure stehen. Nach den Untersuchungen von Ruzicka, Meyer und Pfeiffer¹⁾ können aber auch — zumal bei Anwendung eines

¹⁾ Helv. chim. Acta 8, 645 [1925].

großen Überschusses von Kaliumpermanganat oder energischer Ozonisation von Abietinsäure-methylester — Säuren entstehen, wie z. B. $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$, welche als Abkömmlinge des Cyclohexans aufzufassen sind.

Eine zu dieser Klasse gehörende Verbindung hatte ich²⁾ bereits vor langer Zeit bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure erhalten und als Hexahydro-phthalsäure, $C_8H_{12}O_4$, angesprochen. Gegen meine Ansicht wurden aber mit Recht von Aschan und Virtanen³⁾, sowie von Ruzicka⁴⁾ Bedenken geäußert, weil Hexahydro-phthalsäure nicht ohne weiteres aus Reten, $C_{18}H_{18}$, welches heute in seiner Konstitution einwandfrei aufgeklärt ist und sich aus Abietinsäure leicht gewinnen läßt, entstehen kann.

Ich habe daher diese Verhältnisse, wie im praktischen Teil eingehend beschrieben ist, mit mehreren Mitarbeitern nachgeprüft und außerdem noch andere Abkömmlinge der Abietinsäure der Einwirkung von Salpetersäure unterzogen. Dabei haben wir aber niemals die Bildung von Trimellitsäure, $C_9H_6O_6$, wie Ruzicka und Pfeiffer⁴⁾ angegeben haben, feststellen können. Ebenso wenig haben wir die Entstehung von Nitro-abietinsäure, sowie von derselben nahestehenden Verbindungen, mit deren Darstellung sich insbesondere Johansson⁵⁾, Virtanen⁶⁾ und neuerdings Dubourg⁷⁾ beschäftigten, beobachtet. Es folgt hieraus zweifelsohne, daß es ausschließlich von den Versuchs-Bedingungen abhängt, ob eine Oxydation oder Nitrierung stattfindet.

Von den bei den nachstehenden Untersuchungen entstandenen und von uns isolierten Verbindungen seien genannt: die bereits eben erwähnten Verbindungen $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$, sowie die flüchtigen Körper $C_3H_6(NO_2)_2$ und $C_3H_5Br_2NO_2$, von welchen ich den ersten schon in der A. Classenschen Festschrift beschrieben habe. Die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ ist übrigens eine polymere Form der früher von mir als Hexahydro-phthalsäure, $C_8H_{12}O_4$, angesprochenen Verbindung²⁾, wodurch die Richtigkeit der von Ruzicka⁴⁾ vertretenen Ansicht erwiesen ist.

Beschreibung der Versuche.

(Experimentell durchgeführt von Dipl.-Ing. Th. Pesch
und Dr. phil. A. Clauberg.)

I. Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure.

a) Unter Verwendung anfänglich von verd., später von konz. Säure: Die Oxydationsversuche wurden genau nach den von mir²⁾ früher gemachten Angaben ausgeführt. Jedoch wurde neuerdings ein besonders reines Präparat Abietinsäure benutzt, welches sich auf Grund des Schmp. und der spezif. Drehung als identisch mit der Säure von Schulz⁸⁾ erwiesen hat und sich am schnellsten und in guter Ausbeute folgendermaßen darstellen läßt:

2 kg amerikanisches Kolophonium werden in 2000 ccm Methanol gelöst, wobei man dafür Sorge trägt, daß nur nuß-große Stücke, kein Staub, zur Verwendung gelangen. Darauf wird die alkohol. Lösung unter ständigem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **81**, 151 [1913].

³⁾ A. **424**, 182 [1921].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **8**, 636 [1925].

⁵⁾ Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **1917**, Nr. 19, 15.

⁶⁾ A. **424**, 205 [1921].

⁷⁾ Bull. Institut du Pin, Heft **41**, 241 [1927] u. Heft **59**, 138 [1929].

⁸⁾ cf. Chem.-Ztg. **41**, 666 [1917].

mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das unter diesen Umständen krystallin ausfallende Produkt, welches $[\alpha]_D^{15} = -69.82^{\circ}$ zeigte, wird nach meinem Dtsch. Reichs-Pat. 221889 in das Natrium-abietinat übergeführt, aus welchem die Abietinsäure wieder durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz das Präparat bei $166-168^{\circ}$ und zeigte $[\alpha]_D^{15} = -95.17^{\circ}$. Weiteres 3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhöhte den Schmp. auf $170-171^{\circ}$ und die spezif. Drehung auf -98.45° .

Nach G. Dupont⁹⁾ ist eine Säure mit diesen Eigenschaften rein und einheitlich. Die Richtigkeit dieser Auffassung erhellt aus folgendem Versuch: 125 g der so gewonnenen Abietinsäure vom Schmp. $169-170^{\circ}$ und $[\alpha]_D^{15} = -97.05^{\circ}$ wurden, entsprechend meinen früheren Angaben¹⁰⁾, mit Kaliumpermanganat oxydiert und aufgearbeitet. Es wurde an nicht flüchtigen Produkten — in völliger Übereinstimmung mit Rouin¹¹⁾ — ausschließlich die von mir¹²⁾ zuerst beobachtete Tetraoxy-abietinsäure, $C_{30}H_{34}O_6$, erhalten, während sich auch nicht eine Spur der sonst gleichzeitig gebildeten Dioxy-säure $C_{29}H_{32}O_4$ nachweisen ließ, was die Einheitlichkeit dieser Abietinsäure hinreichend beweist.

In Arbeit genommen wurden 200 g Abietinsäure, welche mit 1000 ccm Salpetersäure ($d = 1.18$) unter Rückfluß 24 Stdn. bei ca. 125° erhitzt wurden. Es traten hierbei reichlich nitrose Gase auf, und im Kühler wurden deutlich ölförmige Tropfen sichtbar, welche beim Abkühlen erstarrten. Sie wurden mit Äther aufgenommen und, wie später ausgeführt, behandelt. Als die Salpetersäure verbraucht zu sein schien, wurde zu der abgekühlten Oxydationsflüssigkeit, die an der Oberfläche eine dicke Kruste von rotbraunem Harz enthielt, dasselbe Quantum HNO_3 ($d = 1.40$) gegeben und das Erhitzen fortgesetzt. Hierbei wurde wiederum das Auftreten von Öltropfen im Kühler wahrgenommen, was aber schon bedeutend schwächer geworden war. Nach 24-stdg. Erhitzen ließ man abkühlen und setzte vorsichtig 500 ccm HNO_3 ($d = 1.52$) zu. Nachdem man weitere 24 Stdn. erhitzt hatte, war von Harz nichts mehr zu sehen, Die Aufarbeitung erfolgte folgendermaßen: Die eben erwähnte Äther-Lösung, welche die bei der Oxydation der Abietinsäure gebildeten Öltropfen enthielt, wurde zur Entfernung von Salpetersäure mehrmals mit Wasser geschüttelt, bis das Waschwasser keine HNO_3 -Reaktion mehr zeigte. In der nunmehr mit Glaubersalz getrockneten Lösung, die filtriert wurde, ließ man den Äther durch Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure restlos verdunsten. Der Rückstand bildete eine nur schwach gelblich gefärbte, krystalline Masse von campher-ähnlichem Aussehen. Das Produkt war in sämtlichen gebräuchlichen Solvenzien spielend leicht löslich und mußte, da die Menge für eine Destillation nicht ausreichte, in diesem Zustand analysiert werden. Der Schmp. lag bei 53° , was auf das Vorliegen von 2.2-Dinitro-propan¹³⁾ hindeutete und auch durch die Analyse bestätigt wurde.

4.517 mg Sbst.: 4.480 mg CO_2 , 1.78 mg H_2O . — 4.620 mg Sbst.: 4.580 mg CO_2 , 1.9 mg H_2O . — 3.344 mg 0.561 ccm N (23.5° , 757 mm). — 2.377 mg Sbst.: 0.410 ccm N (24° , 757 mm).

$C_{30}H_{34}(NO_2)_2$. Ber. C 26.86, H 4.51, N 20.90.
Gef. „ 27.06, 27.05, „ 4.41, 4.60, „ 19.76, 19.74.

Da das 2.2-Dinitro-propan nur in geringer Ausbeute isoliert worden war, mußte sich die Hauptmenge der Oxydationsprodukte in der Salpeter-

⁹⁾ Privatmitteilung.

¹⁰⁾ B. **61**, 620 [1928].

¹¹⁾ Bull. Institut du Pin, Heft **52**, 197—198 [1928] und Heft **59**, 133 [1929].

¹²⁾ B. **42**, 4307 [1909].

¹³⁾ Windaus, Ztschr. physiol. Chem. **102**, 161 [1918].

säure-Lösung befinden, durch welche zur Gewinnung weiterer flüchtiger Stoffe Wasserdampf durchgeleitet wurde. Das Destillat wurde mit Ammoniumnitrat gesättigt und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand, welcher deutlich nach Fettsäuren roch, war jedoch so gering, daß er nicht identifiziert werden konnte.

Zur Gewinnung der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte wurde die Oxydationsflüssigkeit, die intensiv gelb gefärbt war, auf dem Wasserbade eingedampft. Zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure wurde das Eindampfen unter ständiger Zugabe von kleinen Mengen Wasser ziemlich lange fortgesetzt. Die alsdann zurückbleibende Harzmasse wurde mit Wasser versetzt, wodurch ein Teil mit gelber Farbe in Lösung ging. Aus der wäßrigen Lösung schied sich bei einer gewissen Konzentration ein sandiges Pulver ab, welches abgesaugt wurde. Es ließ sich sowohl aus Wasser, als auch aus Aceton umkrystallisieren und schmolz nach mehrmaligem Umlösen bei 22,4° unter starker Gasentwicklung, welche bereits einige Grade tiefer begonnen hatte.

5.064 mg Sbst.: 10.035 mg CO₂, 3.05 mg H₂O. — 5.084 mg Sbst.: 10.07 mg CO₂, 3.00 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₆. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 54.06, 54.04, H 6.74, 6.61.

Auf Grund der Analysen unterliegt es keinem Zweifel, daß hier dieselbe Verbindung vorliegt, welche Ruzicka bei der Oxydation von Abietinsäure (Steele¹⁴) mit überschüssigem Kaliumpermanganat erhalten hat.

Von diesem Produkt, welches stets bei der Oxydation von Abietinsäure mit Salpetersäure, selbst wenn sie nach einem anderen Verfahren, z. B. nach dem alten Levyschen Dtsch. Reichs-Pat. 221889, hergestellt war, beobachtet wurde, liegen zahlreiche Analysen vor, die fast immer auf C₁₁H₁₆O₆ gut stimmten. Eine Angabe derselben findet sich in der demnächst erscheinenden Dissertation von Dipl.-Ing. Th. Pesch. Mitunter wurden aber bei den Analysen auch Zahlen gefunden, die für C um einige Zehntel Prozent zu hoch waren. Es wurde daher versucht, den jeweiligen Salpetersäurerückstand, welchem die Mineralsäure vollständig entzogen war, nach einem von Windaus¹³) beschriebenen Verfahren, welches mit gutem Erfolg zur Trennung der bei der Oxydation von Cholesterin mit Salpetersäure entstandenen Säuren gedient hat, zu behandeln. Der in Wasser lösliche Anteil von der Abietinsäure-Oxydation wurde mit Kalkmilch gekocht, wodurch ein Calciumsalz entstand. Dasselbe wurde mit dem überschüssigen Calciumhydroxyd abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure zersetzt. Durch wiederholtes Ausäthern wurden die organischen Anteile gewonnen, welche nach dem Abdestillieren des Äthers in Form eines rotbraunen Harzes zurückblieben. Dieselben wurden mit wenig Aceton aufgenommen, aus welchem sich nach einiger Zeit schöne, meßbare Krystalle abschieden. Dieselben wurden mehrmals aus Wasser — falls erforderlich bei Gegenwart von Tierkohle — umkrystallisiert und schmolzen dann scharf bei 214° unter Gasabspaltung. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmten gut auf eine Verbindung C₁₂H₁₈O₆.

4.711 mg Sbst.: 9.625 mg CO₂, 2.91 mg H₂O. — 4.811 mg Sbst.: 9.850 mg CO₂, 3.03 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₆. Ber. C 55.79, H 7.03. Gef. C 55.74, 55.86, H 6.91, 7.05.

¹⁴) Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1334ff. [1922].

Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen und Mikro-Titrationen, welche von Frau Privatdozent Dr.-Ing. Maria Lipp ausgeführt worden sind, wofür ich derselben bestens danke, erbrachten den Beweis, daß die Substanz nicht die früher von mir fälschlich angenommene Formel $C_8H_{12}O_4$, sondern $C_{12}H_{18}O_6$ besitzt. Trotz zahlreicher Oxydationen der Abietinsäure ist es mir nur in diesem Falle gelungen, die Säure $C_{12}H_{18}O_6$ zu fassen. Es entstand vielmehr sonst immer die Säure $C_{11}H_{16}O_6$.

0.0279 g Sbst. in 3.9835 g Aceton: $\Delta = 0.041^0$. — 0.0531 g Sbst. in 3.9835 g Aceton: $\Delta = 0.077^0$.

Ber. Molgew. 258.2. Gef. Molgew. 293.8, 297.8.

4.508 mg Sbst. verbrauchten 5.37 ccm = 2.966 mg KOH; 4.609 mg Sbst. verbr. 5.56 ccm KOH = 3.071 mg KOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 86.07. Gef. Äquiv.-Gew. 85.28, 84.21.

Das Filtrat von der Calcium-Fällung wurde mit Bleiacetat-Lösung versetzt, wodurch ein weißes Bleisalz gefällt wurde. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit verd. Schwefelsäure versetzt. Mehrmals ausgeäthert, hinterließ die Äther-Lösung einen rotbraunen, harzigen Rückstand, welcher mit Aceton aufgenommen wurde. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich bei einer gewissen Konzentration schöne Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser, analysenrein waren. Der Schmp. lag konstant bei $224-225^0$. Die Verbrennung ergab für $C_{11}H_{16}O_6$ stimmende Werte.

4.958 mg Sbst.: 9.840 mg CO_2 , 2.95 mg H_2O . — 4.795 mg Sbst.: 9.520 mg CO_2 , 2.84 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 54.14, 54.16, H 6.66, 6.63.

3.778 mg Sbst. verbr. 4.56 ccm = 2.51 mg KOH; 5.925 mg Sbst. verbr. 7.19 ccm = 3.972 mg KOH.

Ber. Äquiv.-Gew. 81.39. Gef. Äquiv.-Gew. 84.16, 83.7.

Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure.

b) Unter Verwendung eines Gemisches aus 1 Tl. rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) und 3 Tln. konz. Säure ($d = 1.40$): Wir verfahren genau nach den Angaben von Windaus¹³). Die fein gepulverte Abietinsäure, 18 g, wird unter Eiskühlung mit einem ebenfalls eisgekühlten Gemisch von 300 ccm HNO_3 (bestehend aus 75 ccm Säure $d = 1.52$ und 225 ccm Säure $d = 1.40$) in kleinen Mengen übergossen. Auf Zusatz der ersten Portionen, etwa 30 ccm, trat eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung roter Dämpfe ein unter gleichzeitiger Bildung eines porösen Harzkuchens, welcher, nachdem die Salpetersäure ganz zugegeben ist, auf der Oberfläche schwimmt. Die Reaktion steht dann zunächst still, kommt aber beim Anwärmen auf 50^0 erneut in Gang und verläuft dann bei $50-70^0$ gleichmäßig weiter unter reichlicher Entwicklung nitroser Gase. Beim Schütteln löst sich der Harzkuchen restlos in der Flüssigkeit, die — langsam weiter reagierend — $1\frac{1}{2}$ Stdn. sich selbst überlassen wird. Dann wird 1 Stde. auf 100^0 und 2 Stdn. auf etwa 130^0 erhitzt. Es folgt ein Abdestillieren von etwa 120 ccm Flüssigkeit, und dann treibt durchgeleiteter Wasserdampf noch evtl. vorhandene flüchtige Stoffe ab. Aus den vereinigten Destillaten ließ sich nur ein stechend riechendes Produkt gewinnen, das aber wegen der verschwindend geringen Menge nicht identifiziert werden konnte. Die Hauptanteile der Oxydation befanden

sich auch in diesem Falle in der Salpetersäure gelöst. Die Aufarbeitung geschah auch hier derart, daß durch längeres Abdampfen auf dem Wasserbade die Salpetersäure restlos entfernt wurde. Sodann wurde der schließlich überbleibende Harzkuchen mit heißem Wasser übergossen und sowohl die gelbe Lösung als auch das gebildete Harz mit Kalkmilch in der Wärme behandelt. Das ausgeschiedene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelsäure zersetzt. Es wurde ausgeäthert und alsdann der Äther abdestilliert. Der mit Aceton aufgenommene Rückstand kristallisierte nach einiger Zeit aus. Durch mehrfaches Umlösen aus Wasser wurde ein Produkt erhalten, welches bei 216° schmolz. Aus den Analysenzahlen geht hervor, daß man es unzweifelhaft mit einem Gemisch der beiden Säuren $C_{11}H_{16}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ zu tun hat.

4.672 mg Sbst.: 9.330 mg CO_2 , 2.85 mg H_2O . — 4.700 mg Sbst.: 9.330 mg CO_2 , 2.84 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.08, H 6.61.

$C_{12}H_{18}O_6$. Ber. C 55.79, H 7.03.

Gef. C 54.48, 54.27, H 6.83, 6.76.

Das Filtrat des Ca-Salzes wird mit Bleiacetat versetzt und das Bleisalz schön entsprechend aufgearbeitet. Der Schmp. des ebenfalls aus Wasser in schönen, derben Krystallen erhaltenen Produktes lag bei 222°. Die Analysenzahlen deuten auf das Vorliegen von $C_{11}H_{16}O_6$.

4.994 mg Sbst.: 9.890 mg CO_2 , 3.11 mg H_2O . — 5.039 mg Sbst.: 9.985 mg CO_2 , 3.12 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 54.03, 54.06, H 6.97, 6.93.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydro-dibrom-abietinsäure.

a) Zuerst unter Verwendung von verd. Salpetersäure, dann von konz. Säure: Die benötigte bromierte Abietinsäure, $C_{20}H_{32}O_2Br_2$, war nach meinen Angaben¹⁵⁾ dargestellt worden. Die als Ausgangsprodukt dienende Abietinsäure zeigte $[\alpha]_D^{25} = -102.8^\circ$ und Schmp. 171°. Ihr Reinheitsgrad drückte sich auch durch besonders große Schwerlöslichkeit in kaltem Eisessig aus. Das Löslichkeits-Verhältnis war etwa 1 Gew.-Tl. Säure auf 15—16 Vol.-Tle. Eisessig. Die Ausbeute an Dihydro-dibrom-abietinsäure betrug 46.98% d. Th.

100 g Dihydro-dibrom-säure wurden, entsprechend den Angaben unter Ia), mit dem 5-fachen Volumen Salpetersäure ($d = 1.18$) versetzt und dann — zunächst ganz schwach — allmählich immer höher erhitzt, wobei auch BrH -Dämpfe entweichen, trotzdem sehr gut gekühlt wurde. Genau wie bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure traten auch hier Öltropfen auf, die mit dem im Kühler kondensierten Wasser zurückflossen. Um das Öl bei späteren Versuchen direkt aufzufangen, bedienten wir uns eines besonders konstruierten Kühlers, der ein Ablassen des Öles während der Oxydation ohne jegliche Belästigung gestattete und in der erwähnten Dissertation von Dipl.-Ing. Th. Pesch abgebildet ist. Die hauptsächlichliche Bildung des Öles erfolgt beim Erhitzen der Dihydro-dibrom-abietinsäure mit der Salpetersäure $d = 1.18$. Seine Entstehung wird schon schwächer beim Kochen mit der Salpetersäure $d = 1.4$ (500 ccm) und hört ganz auf, wenn 250 ccm HNO_3 $d = 1.52$ zugesetzt werden. Die jeweilige Erhitzungs-

¹⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 81, 148 [1913].

dauer betrug für die einzelnen Zugaben 24 Stdn., so daß im ganzen 72 Stdn. gekocht wurde. Nach dieser Zeit war die Dihydro-dibrom-abietinsäure, die anfänglich auf der Flüssigkeit schwamm, ganz verschwunden. An Öl wurden bei diesem Versuche 10 g erhalten, die zur Entfernung mechanisch gebundener Salpetersäure so lange mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt wurden, bis die Waschwässer keine Salpetersäure-Reaktion mehr anzeigten. Dann wurde das Öl über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und, nachdem es von diesem abfiltriert war, im Vakuum destilliert. Als analysenreine Fraktion wurde der bei 15 mm und 76° übergehende Anteil aufgefangen. Durch die Brom-Bestimmungen wurde das Vorliegen von 1,1-Dibrom-1-nitropropan¹⁶⁾ festgestellt.

0.2034 g Sbst.: 0.3114 g AgBr. — 0.1315 g Sbst.: 0.1999 g AgBr. — 0.3292 g Sbst.: 0.5000 g AgBr.

$C_3H_5Br_2NO_2$. Ber. Br 64.74. Gef. Br 65.15, 64.69, 64.64.

Zur Gewinnung von anderen flüchtigen Oxydationsprodukten wurde durch die Salpetersäure-Lösung Wasserdampf geleitet. Indessen gelang es nicht, solche in nennenswerter Menge zu fassen. Deswegen wurde die Salpetersäure-Lösung wie üblich eingedampft und der harzige Rückstand mit Aceton versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich feste Anteile aus, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließen. Sie schmolzen bei 222° und zeigten ganz das Aussehen der Säure $C_{11}H_{16}O_6$, als welche sie sich auch nach den Analysenzahlen erwiesen.

4.996 mg Sbst.: 9.920 mg CO_2 , 3.02 mg H_2O . — 4.979 mg Sbst.: 9.910 mg CO_2 , 2.93 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 54.17, 54.30, H 6.76, 6.59.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dihydro-dibrom-abietinsäure

b) unter Verwendung eines Gemisches aus 1 Tl. rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) und 3 Tln. konz. Säure ($d = 1.40$): Auch bei diesem Versuch wurde genau nach den Angaben von Windaus¹³⁾ verfahren. Ein flüchtiges Produkt konnte aber nicht erhalten werden. Deswegen mußte sich die Hauptmenge der Oxydationsprodukte in der Salpetersäure gelöst vorfinden. Nach dem Entfernen der Salpetersäure durch längeres Kochen auf dem Wasserbade wurde der harzige Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und, wie bereits ausgeführt, vermittelt Kalkmilch und Bleiacetat in die entsprechenden Salze übergeführt und daraus die zugehörigen Säuren gewonnen. Von der aus dem Calciumsalz erhaltenen Säure war aber nur eine sehr geringe Menge vorhanden, welche gerade für den Schmelzpunkt, der zwischen 213° und 214° lag, genügte.

Die Säure aus dem Bleisalz schmolz zwischen 221—222°, nachdem eine lebhafte Gasabspaltung allerdings schon einige Grade tiefer eingesetzt hatte. Den Analysenzahlen zufolge liegt auch hier die Säure $C_{11}H_{16}O_6$ vor.

4.703 mg Sbst.: 9.320 mg CO_2 , 2.69 mg H_2O . — 4.740 mg Sbst.: 9.370 mg CO_2 , 2.76 mg H_2O .

$C_{11}H_{16}O_6$. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 54.06, 53.93, H 6.40, 6.52.

¹⁶⁾ Meyer u. Tscherniak, A. 180, 118 [1876].

III. Einwirkung von Salpetersäure auf Tetraoxy-abietinsäure (Schmp. 251°).

(Experimentell durchgeführt von Dr.-Ing. H. Raalf.)

Dieser Versuch ist der noch nicht gedruckt vorliegenden Raalfschen Doktor-Arbeit entnommen und ist zeitlich vor der Oxydation der Dihydrodibrom-abietinsäure mit Salpetersäure in Angriff genommen worden. Auch hier wurde wieder in engster Anlehnung an die früher von mir gegebene Vorschrift gearbeitet. Von 2 Versuchen, die einmal mit 10 g Tetraoxy-abietinsäure (Schmp. 249–251°), ein anderes Mal mit 12.4 g ausgeführt wurden, sei nur der letztere etwas eingehender beschrieben. Die genannte Menge wurde im Rundkolben mit Rückflußkühler mit 100 ccm Salpetersäure ($d = 1.18$) versetzt und sehr langsam im Wasserbade angewärmt. Nachdem die Temperatur erst 15 Stdn. auf 80° gehalten worden war, wurde sie für kurze Zeit auf 100° und dann auf 130° gesteigert. Dann ließ man erkalten und gab nochmals 100 ccm Salpetersäure ($d = 1.40$) zu. Das Erhitzen erfolgte genau wie mit der verdünnteren Säure und wurde so lange fortgesetzt, bis keine roten Dämpfe mehr sichtbar waren, was nach 24-stdg. Erhitzen der Fall war. Die überschüssige Salpetersäure wurde anfänglich durch Einblasen von Wasserdampf entfernt. Um das Oxydationsprodukt aber vollständig frei von Salpetersäure zu erhalten, wurde der Kolben-Inhalt in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter ständigem Ersatz des verdampften Wassers durch neue Mengen eingeeengt. Bei einer gewissen Konzentration schieden sich aus der wäßrigen Lösung weiße Krystalle und ein öliges Harz ab. Nach Abgießen der wäßrigen Lösung, die langsam weiter krystallisierte, wurden Krystalle und Harz durch Behandeln mit kaltem Aceton getrennt, wobei das Harz in Lösung ging. Die aus Aceton ungelösten Krystalle schmolzen bei 215–216° unter Gasabspaltung.

4.672 mg Sbst.: 9.240 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. — 4.920 mg Sbst.: 9.700 mg CO₂, 2.99 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₆. Ber. C 54.08, H 6.61. Gef. C 53.96, 53.79, H 6.90, 6.80.

Aus der Lösung des Harzes in Aceton schieden sich ebenfalls Krystalle ab, die bei 209° weich wurden und bei 218–219° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmolzen. Auch hier scheint wieder ein Gemisch der Säuren C₁₁H₁₆O₆ und C₁₂H₁₈O₆ vorzuliegen, da die Analysenzahlen zwischen den Werten für beide Säuren liegen. Aus der Mutterlauge des Harzes schieden sich noch reichlich Krystalle aus, welche bei 220–221° unter Gasentwicklung schmolzen. Auch von dieser Substanz wurden Analysen ausgeführt. Die erhaltenen Werte sprechen für das Vorliegen der Säure C₁₁H₁₆O₆.

Aus der Fülle des angeführten Tatsachenmaterials und der Arbeiten der anderen Harzforscher ergibt sich mit Sicherheit, daß im Molekül der Abietinsäure ein Reten-Skelett vorkommt, das endständig einen substituierten Hexahydro-benzol-Ring enthält. Dieser Befund ist allerdings nicht neu, da demselben bereits in den Formeln von Ruzicka und Aschan Rechnung getragen wird.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde uns wesentlich durch die uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Mittel, für welche wir auch an dieser Stelle danken möchten, erleichtert.

Aachen, 14. August 1929.