

176. Heinrich Wienhaus und Wilhelm Sandermann: Zur Chemie der Harze, III. Mitteil.¹⁾: Oxydation der linksdrehenden ursprünglichen Kiefernharzsäure (Laevopimarsäure).

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden, Abteil. Forstl. Hochschule Tharandt.]
(Eingegangen am 15. März 1938.)

Wie die Harze anderer Coniferen so enthält auch der Terpentin der heimischen Kiefer *Pinus silvestris* L. reichlich die von A. Vesterberg zuerst isolierte und von J. Köhler auch als einheitliches Naturerzeugnis angetroffene Laevopimarsäure. Unsere Beobachtung, daß der linksdrehende Anteil der ursprünglichen Kiefernharzsäure schon bei Zimmertemperatur mit Maleinsäure-anhydrid²⁾ und Chinon reagiert (während die anderen Bestandteile hierbei aus dem Spiele bleiben), läßt nach den bisherigen Erfahrungen der Dien-Synthese den Schluß zu, daß die Molekel der Laevopimarsäure zwei Äthylenbindungen in Konjugation zueinander enthält. Auffallend ist immer noch, daß die Säure unter den üblichen Bedingungen der katalytischen Hydrierung nach den übereinstimmenden Ergebnissen von uns und anderen Autoren nur 2 H-Atome pro Mol. aufnimmt und erst unter Umständen, unter denen schon eine Sprengung etwa vorhandener labiler Ringe erfolgen könnte, weitere 2 H-Atome addiert³⁾, während die isomere Sylvinsäure in unseren Versuchen schon in alkoholischer Lösung ohne weiteres bis zur Tetrahydrostufe reduziert wurde.

Um über die Lage der beiden Äthylenbindungen in der Laevopimarsäure Klarheit zu gewinnen, haben wir Oxydationsversuche mit ursprünglicher Kiefernharzsäure angestellt.

In der Kälte wurde das Kaliumsalz der Harzsäure in wäßriger Lösung mit Permanganat oxydiert, bis die violette Farbe einige Minuten bestehen blieb. Der Verbrauch entsprach 3—4 At.O auf 1 C₂₀H₃₀O₂. Während die isomere Sylvinsäure unter diesen Bedingungen ein Oxydationsprodukt gibt, aus dem leicht bis zu 10% Tetrahydroxy-sylvinsäure C₂₀H₃₀O₂(OH)₄ abzutrennen sind⁴⁾, schied im vorliegenden Falle zunächst Kohlensäure etwas Harzsäure C₂₀H₃₀O₂ vom Schmp. 172° mit der besonders bemerkenswerten Rechtsdrehung [α]_D: + 61.2⁰⁵) und weiterhin Essigsäure, zum Schluß Schwefel-

¹⁾ I. u. II. Mitteil.: B. **69**, 2198 u. 2202 [1936].

²⁾ Die grundlegenden Versuche sind zuerst in der Dissertat. von W. Sandermann beschrieben worden, die am 23. 1. 1936 von der Leipziger Philos. Fakultät angenommen und 2—3 Monate später gedruckt wurde. In dem Heft der Journ. Soc. chem. Ind. **55**, 546 vom 3. 7. 1936, haben R. G. R. Bacon u. L. Ruzicka eine vorläufige Notiz über die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Laevopimarsäure gebracht, die uns durch das Referat im C. **1936** II, 2144 vom 16. Sept., bekanntgeworden ist, nachdem unsere ausführliche Mitteil. v. 14. 7. 1936 in den B. **69**, 2202 [1936], erschienen war. Dies ist der Tatbestand gegenüber einer Angabe der gleichen Autoren in den Helv. chim. Acta **20**, 1542 [1937], ihre Beobachtungen seien inzwischen durch uns ergänzt worden.

³⁾ Die vollständige Hydrierung in der zweiten Stufe ist erst neuerdings L. Ruzicka u. R. G. R. Bacon mit Platinoxid in Eisessig gelungen, s. Helv. chim. Acta **20**, 1542 [1937].

⁴⁾ H. Wienhaus, Ztschr. angew. Chem. **34**, 257 [1921]; Dissertat. H. Engelhardt, Göttingen 1924.

⁵⁾ Aus altem Terpentinöl und durch Erhitzen von Terpentin haben vor zwei Jahren G. Dupont u. J. Dubourg, C. **1937** I, 4109, eine ebenfalls rechtsdrehende „Pyroabietinsäure“ ([α]₅₄₆₁: + 54.2°) gewonnen, die etwas niedriger schmolz (155—159°).

säure amorphe Säuregemische aus, aus denen nur spärlich (zu 0.1%) Nadelchen krystallisierten, die bei 243° schmolzen und die Zusammensetzung einer Dihydroxy-harzsäure $C_{20}H_{30}O_2(OH)_2$ aufwiesen. Eine von H. H. Müller⁶⁾ aus Fichtenharz in gleicher Weise dargestellte Säure hat dieselben Eigenschaften, und die Mischung beider Präparate schmolz auch bei 243°. Wir vermuten, daß sie sich von der Dextropimarsäure ableitet.

Die Titration des harzig-amorphen Hauptproduktes ergab ein Äquivalentgewicht 350, ungefähr ein Mittel aus den Zahlen für eine Di- und eine Tetrahydroxysäure (336, 370). Als gelegentlich der mit Essigsäure erhaltene Teil, der immer weitaus überwog, mit alkoholischer Kalilauge wieder in Lösung gebracht wurde, schied sich in der Kälte ein krystallisiertes Kaliumsalz aus, und zwar in einer Menge von 10% der angewandten Säure. Die aus ihm wieder freigemachte Säure war und blieb zwar wieder amorph, gab aber mit Diazomethan einen Methylester in schönen Nadeln vom Schmp. 183° (korr.), dessen Analyse auf die Formel $C_{21}H_{34}O_5$ wies.

Diesen Ester gewannen wir dann stets leicht in größerer Menge durch Einwirkung von Diazomethan unmittelbar auf die mit Essigsäure abgeschiedene Säure in ätherischer Lösung. Die Estergruppe erwies sich als schwer verseifbar; mit alkoholischem Kali bei 150° erzwungen, führte die Verseifung zu einer Säure, die wiederum nicht krystallisierte. Durch eine Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel überzeugten wir uns noch davon, daß eine Estergruppe vorhanden war, auf die zwei O-Atome in der Formel $C_{21}H_{34}O_5$ anzurechnen sind. In der Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff gaben sich ferner zwei Hydroxylgruppen zu erkennen. Da der Ester nicht mit Hydroxylamin reagierte, so ist für das fünfte Sauerstoffatom Oxydbindung anzunehmen. Seiner Beständigkeit zufolge gehört das Oxyd zu den γ - oder δ -Oxyden. Man kann den Ester unter 12 mm Druck unzersetzt destillieren. Beim Versuch der katalytischen Hydrierung und bei begrenzter Einwirkung von Ozon (1 : 1 Mol.) wie auch gegenüber Tetranitromethan in Äther erwies er sich als durchaus gesättigt. Mit Chlorwasserstoff entstand unter milden Bedingungen ein Monochlorid $C_{21}H_{33}O_4Cl$ und bei verlängerter Einwirkung ein Trichlorid $C_{21}H_{33}O_3Cl_3$. Im ersten Falle deutet der leichte Austausch auf eine tertiäre Hydroxylgruppe hin. Im zweiten Falle wird vermutlich noch die Oxydbrücke gelöst. Die leichte Bildung eines krystallisierten Monoacetats vom Schmp. 124° läßt mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine sekundäre (oder auch primäre) Stellung der anderen Hydroxylgruppe schließen. Daß die Hydroxyle *cis*-Stellung zueinander haben, kann man daraus entnehmen, daß eine neutralisierte Boraxlösung auf Zugabe des Esters gegen Phenolphthalein sauer wird.

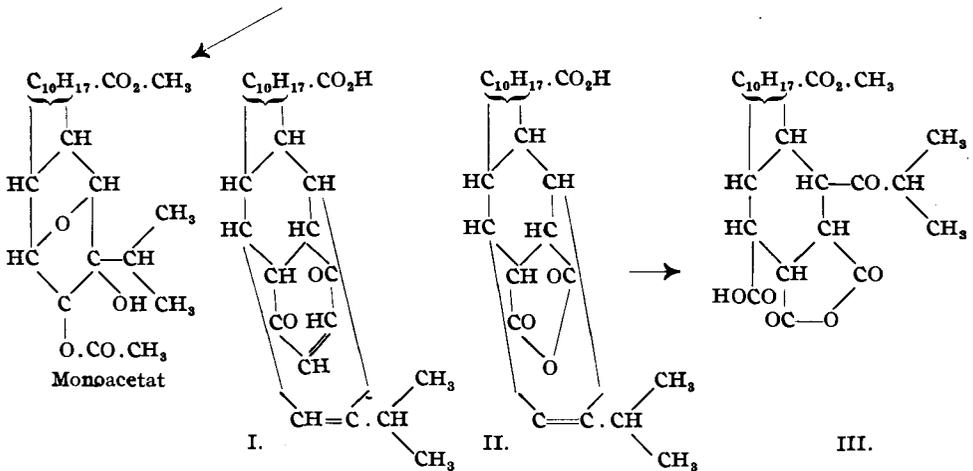
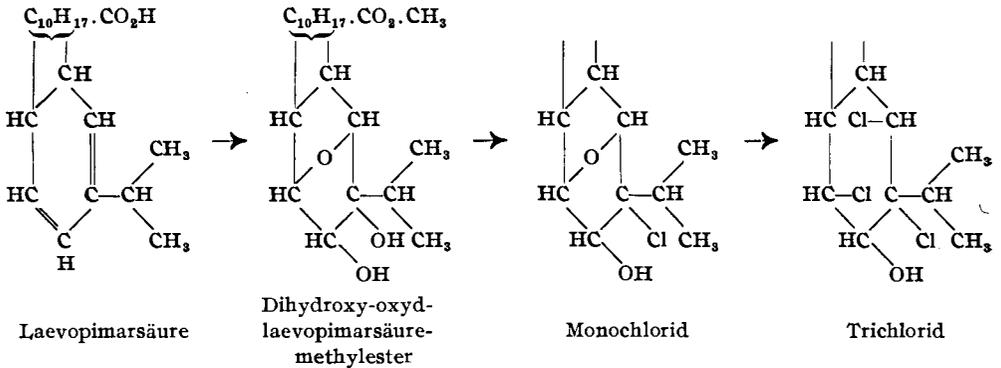
Um sicher zu gehen, haben wir noch ein Präparat mit etwa 80%⁷⁾ Laevopimarsäure (aus Galipot, $[\alpha]_D - 242.6^\circ$) der Oxydation mit Permanganat unterworfen und dabei mit 31% Ausbeute den Dihydroxy-oxyd-ester $C_{21}H_{34}O_5$ vom Schmp. 183° erhalten. Ist schon aus diesem Grunde kein Zweifel mehr, daß das Produkt zur Laevopimarsäure gehört, so hat sich überdies noch gezeigt, daß keine Spur von ihm entsteht, wenn man die „Restsäuren“, die nach Abtrennung der Laevopimarsäure mit Chinon aus

⁶⁾ Dissertat. Göttingen 1927, 45 u. 65. Dort auch weitere analytische Angaben über die Säure und ihren kryst. Methylester vom Schmp. 184°.

⁷⁾ Der Gehalt wurde durch Umsetzung mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol, Zugabe von Wasser und Titration des benzol-ätherischen Auszugs mit Lauge bestimmt.

der ursprünglichen Kiefernharzsäure verbleiben, oxydiert und methyliert. Ebensovienig haben wir solche Krystalle nach gleicher Behandlung von reiner Dextropimarsäure und Sylvinsäure wahrgenommen. Sie traten aber auf, wenn diesen Säuren kleinere Mengen ursprünglicher Kiefernharzsäure beigemischt wurden.

Allen diesen Übergängen wird eine Formel der Laevopimarsäure gerecht, welche die beiden Äthylenbindungen in dem Sechsring enthält, der die Isopropylgruppe trägt, zum Beispiel in der folgenden Lage:

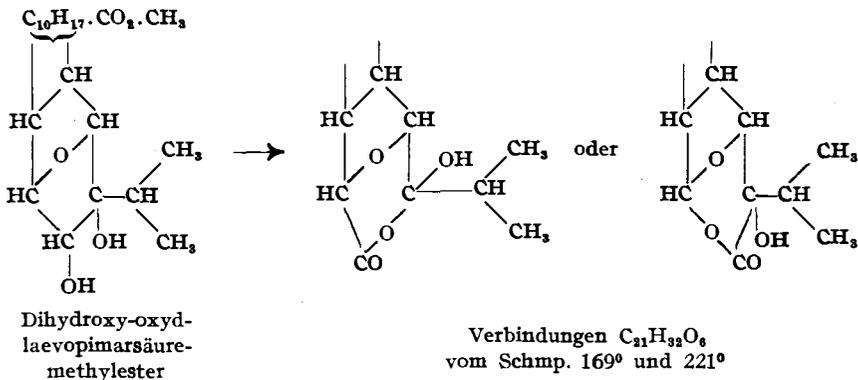


Ganz ungezwungen erklärt sich mit dieser Teilformel auch die leichte Addition von Chinon und Maleinsäure-anhydrid zu den Verbindungen I und II. Zudem ist nach der Formel II leicht ersichtlich und sogar zu erwarten, daß aus dem Methylester bei der Ozonisation die bereits bekannte (aber etwas anders formulierte) Keto-ester-säure $C_{25}H_{34}O_8$ ⁹⁾ (III) entsteht und diese Säure, wie wir inzwischen noch festgestellt haben, bei der Einwirkung von Chromsäure Aceton abspaltet.

⁹⁾ Nach L. Ruzicka und Mitarbeitern, *Helv. chim. Acta* **16**, 169 [1933]; vergl. unsere Mitteil. B. **69**, 2202 [1936].

Unter der Wirkung von etwas konz. Schwefelsäure wird der Dihydroxy-oxyd-ester in eine isomere Verbindung vom Schmp. 201° umgelagert. Diese Umwandlung läßt sich wegen der Drehungsänderung der alkoholischen Lösung im Polarimeter zeitlich verfolgen. Sie verläuft⁹⁾ weit langsamer als bei der Laevopimarsäure.

Während ein Versuch zur Aufspaltung des Dihydroxy-oxyd-esters vom Schmp. 183° mit Bleitetraacetat nur zu einer zähen gelben Masse führte, und Permanganat selbst in Siedehitze nur schwer einwirkte, ergab die Oxydation mit Salpetersäure eine Monocarbonsäure anscheinend von der Formel $C_{21}H_{30}O_8$, die erst um 245° unter Zersetzung schmolz, und mit Chromsäure (2—3 At. O) bei Zimmertemperatur ein zunächst amorphes Produkt, das aber auf Zugabe von Aceton Plättchen vom Schmp. 169° und auf Zugabe von Methanol etwas schwerer lösliche derbe Krystalle vom Schmp. 221° hervorbrachte. In geringerer Menge wurde die Verbindung vom Schmp. 169° auch erhalten, wenn nur so viel Chromsäure zur Anwendung kam, wie zur Überführung der sekundären Hydroxyl- in die Ketogruppe nötig schien. Beide Krystallarten zeigten dieselbe Zusammensetzung $C_{21}H_{32}O_6$. Die somit isomeren Verbindungen reagierten beide neutral, enthielten noch eine Hydroxylgruppe, wie die Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff zeigte, und verbrauchten in Alkohol im Verhältnis 1:1 Mol. Kali beim Erwärmen. Da die Verseifung der Estergruppe weit schwerer erfolgt, so ist anzunehmen, daß eine Lactongruppe aufgespalten wurde. Die höherschmelzende und in besserer Ausbeute (15—20%) erhaltene Verbindung ließ sich mit Chromsäure weiter abbauen zu einer Verbindung $C_{18}H_{26}O_5$, die Nadeln bildete, bei 136° schmolz, ein kristallisiertes Oxim vom Schmp. 180° gab und eine Hydroxylgruppe aufwies (Ausb. 13%). Ihre Oxydation mit Permanganat führte zu einer Verbindung $C_{17}H_{26}O_8$ (oder $C_{17}H_{26}O_8$) vom Schmp. 139°, die ein Kaliumsalz bildete und sich als Monocarbonsäure erwies. Diese letzten Versuche müssen mit etwas mehr Material wiederholt werden. Es steht nichts im Wege, die Lactonbildung an Hand der vorhergehenden Formeln folgendermaßen zu deuten:



⁹⁾ Näheres in der Versuchsbeschreibung. Über die Kennzeichnung der Umlagerung als monomolekulare Reaktion s. Dissertat. W. Sandermann, S. 54.

Beschreibung der Versuche.

Versuche der Oxydation ursprünglicher Kiefernharzsäure.

Jeweils 75.5 g ($1/4$ Mol) Harzsäure, die aus frischem Kiefernterpentin in der früher angegebenen Weise¹⁰⁾ abgetrennt war, zwischen 130 und 143° schmolz und deren $[\alpha]_D$ in den Grenzen —86 bis —108° lag, wurden in 600 ccm $n/2$ -Kalilauge gelöst und unter Rühren und guter Kühlung mit Schnee-Kochsalz im Laufe einiger Stunden tropfenweise mit einer 4-proz. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis nach Zufluß von durchschnittlich 2400 ccm die violette Farbe 2—3 Min. bestehen blieb. Für das Verhältnis $2O:1C_{20}H_{30}O_2$ würden 1318 ccm (52.7 g $KMnO_4$) genügt haben. Die Filtrate und Auszüge des Manganschlamms mit heißem Wasser wurden unter Einleiten von Kohlendioxyd eingedampft. Sie gaben, nach dem Erkalten mit Kohlendioxyd gesättigt, an Äther jeweils etwa 3.7 g dunkle Harzsäure ab. Schöne klare Krystalle, die wir aus diesem Teil gewannen, erwiesen sich durch die Analyse und Titration mit Kalilauge als Harzsäure $C_{20}H_{30}O_2$, schmolzen bei 172°, waren auch in der Form ähnlich der Sylvinsäure, zeigten aber überraschenderweise eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D: +61.2^\circ$ (0.50 g in Äther, 10 ccm, +3.06°). Das Hauptprodukt der Oxydation fiel erst auf Zusatz der berechneten Menge Essigsäure aus. Es war in Äther nicht ganz leicht löslich und schied auf Zusatz von viel Äther zunächst wieder schwerer lösliche Anteile (etwa 12%) aus, so daß auf diese Weise schon eine gewisse Reinigung erfolgen konnte. Nach der Essigsäure erzeugte Schwefelsäure nur noch etwa 3 g amorphe Fällung.

Die mit Essigsäure gefällte Hauptmenge schied in einem Falle nach dem Trocknen und Abdestillieren des größten Teils Äther 0.08 g Nadeln aus, die bei 243° schmolzen.

3.421 mg Sbst.: 8.958 mg CO_2 , 2.972 mg H_2O .

$C_{20}H_{30}O_2(OH)_2$. Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 71.42, H 9.72.

Eine andere Portion Kiefernharzsäure mit etwas stärkerer Linksdrehung gab nach der Oxydation diese Nadeln nicht, wohl aber schöne Krystalle eines Kaliumsalzes (7 g), als das Produkt in 2-n. alkohol. Kalilauge gelöst wurde und in der Kälte stehen blieb. Die mit Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz freigemachte Säure bildete ein weißes amorphes Pulver, schmolz bei 105—112° und reagierte nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung (Titration mit Kalilauge).

3.791 mg Säure: 9.155 mg CO_2 , 3.063 mg H_2O . — 1 g Säure: 0.525 ccm $n/2$ -alkohol. Kalilauge.

$C_{20}H_{30}O_5$. Ber. C 68.13, H 9.16, Äquiv.-Gew. 352. Gef. C 65.86, H 9.04, Äquiv.-Gew. 381.

Anscheinend ist diese Säure nicht einheitlich. Als sie aber in ätherischer Lösung mit Diazomethan umgesetzt wurde, fielen reichlich Nadeln vom Schmp. 183° aus.

Dieselben Nadeln gab das amorphe Hauptprodukt (Eisessig-Fällung), nachdem es mit ätherischer Diazomethan-Lösung behandelt und ein Teil Äther abdestilliert war. Auf dem Saugfilter mit Äther gewaschen und aus Äther umkrystallisiert, machten sie wenigstens 10% vom Gewicht der zur Oxydation gebrachten Harzsäure aus. Die verfilzten weißen Nadelchen der reinen Verbindung lösten sich leicht in Eisessig (1:2 g), mittelschwer in

¹⁰⁾ B. 69, 2201 [1936].

Methanol (1:15 g) und schwer in Äther (1:50 g). Sie zeigten $[\alpha]_D: +14.0^\circ$ (0.500 g Ester in Methanol, 10 ccm, $\alpha_D: +0.70^\circ$).

2 g Laevopimarsäure mit $[\alpha]_D: -242.6^\circ$ (in Äther), von der 7 g in der bekannten Weise über das Ammonium- und Natriumsalz aus 400 g Galipot-säure gewonnen waren, gaben beim gleichen Oxydations- und Veresterungs-Verfahren im ganzen 0.75 g der Nadeln vom Schmp. 183° , deren Mischung mit einer Probe der aus Kiefernharzsäure dargestellten nicht tiefer schmolz.

Untersuchung des Dihydroxy-oxyd-laevopimarsäure-methylesters.

Die Mikro-Elementaranalyse und die Mikro-Bestimmungen nach Zerevitinoff und Zeisel wiesen die Richtung für eine weitere Prüfung:

4.055 mg Sbst.: 10.230 mg CO_2 , 3.450 mg H_2O . — 16.440 mg Sbst.: 2.5 ccm Methan (12°, 731 mm). — 3.766 mg Sbst.: 2.710 mg AgJ.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{OCH}_3$ oder $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$.

Ber. C 68.81, H 9.29, OH 9.52, OCH_3 8.45. Gef. C 68.79, H 9.52, OH 10.66, OCH_3 9.51.

Als eine Probe unter 12 mm Druck destilliert wurde, ging sie bei etwa 300° Luftbad-Temperatur über und erstarrte gleich wieder zu Nadeln, die gleich ihrer Mischung mit undestilliertem Material bei 183° schmolzen. Die Destillation ohne Vak. mit Kaliumbisulfat und mit Zinkstaub ergab gelbe Öle, deren Analysen den Zusammensetzungen nach $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3$, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_3$ bzw. $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$ entsprachen.

0.2 g Dihydroxy-oxyd-ester wurden in 15 ccm Aceton mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Als nach Zugabe von Äther mit Wasser ausgeschüttelt worden und der Äther verdunstet war, blieben Nadeln zurück, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton bei $200\text{--}201^\circ$ schmolzen und 0.12 g wogen. Ihre Lösung reagierte nicht mit Hydroxylamin-chlorhydrat.

4.105 mg Sbst.: 10.360 mg CO_2 , 3.332 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Ber. C 68.80, H 9.29. Gef. C 68.83, H 9.08.

Der Ester war also in eine isomere Verbindung verwandelt worden.

In einer Lösung von 0.4 g Ester in absol. Methanol (20 ccm, 2-dm-Rohr) wurde diese Umwandlung nach Zugabe von 0.50 g konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur polarimetrisch verfolgt:

Nach	0	24	48	72	96	120 Stdn.	Endwert
$[\alpha]_D$	+14.0°	+9.0	+5.0°	+1.0°	-2.0°	-4.0°	+27°

Je 0.1 g vom ursprünglichen wie von diesem isomeren Ester wurden in Alkohol mit 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und soviel $n/2$ -alkohol. Kalilauge versetzt, daß die Lösung gerade schwach rot wurde. Auf Zugabe einer Lösung von 0.2 g Borsäure in Wasser, die mit derselben Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert war, verschwand die Farbe. Sie kehrte erst wieder, nachdem 5 Tropfen $n/2$ -Kalilauge zugegeben worden waren.

Im Acetylierungskölbchen wurde eine Probe des ursprünglichen Dihydroxy-oxyd-esters vom Schmp. 183° mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Sandbade erhitzt. In Äther auf die übliche Weise gereinigt und getrocknet, erwies sich das Produkt nach 4-stdg. Verseifung mit 20 ccm $n/2$ -alkohol.

Kalilauge als ein Monoacetat. Es wurde nach einigen Tagen krystallin. Eine andere Probe gab nach Reaktion mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und der fünffachen Menge Pyridin das Monoacetat in Nadeln vom Schmp. 124°.

3.276 mg Acetat: 8.114 mg CO₂, 2.646 mg H₂O. — 1.000 g Acetat: 5.6 ccm n/2-Lauge.
 C₂₁H₃₃O₅(CO·CH₃). Ber. C 67.60, H 8.88, CO·CH₃ 10.5.
 Gef. „ 67.55, „ 9.04, „ 12.0.

Eine Lösung von 1 g Dihydroxy-oxyd-ester in trockenem Äther sättigten wir bei 0° mit Chlorwasserstoff. Beim Eindunsten blieb ein gelbes Harz, das sich nach einigen Bemühungen mit verschiedenen Lösungsmitteln beim Reiben mit einem Glasstab plötzlich in einen Krystallbrei verwandelte. Er wurde mit Äther gewaschen, 2-mal aus Methanol umkrystallisiert und ergab dann 1 g winzige Prismen, die bei 167° schmolzen.

3.624 mg Chlorid: 8.778 mg CO₂, 2.732 mg H₂O. — 4.331 mg Chlorid: 1.644 mg AgCl. — 11.040 mg Chlorid: 0.70 ccm Methan (12°, 732 mm).
 C₂₁H₃₃O₄Cl. Ber. C 65.8, H 8.6, Cl 9.23, OH 4.42.
 Gef. „ 66.06, „ 8.44, „ 9.39, „ 4.45.

Der Chlorwasserstoff hatte also durch Ersatz von 1 OH des Esters ein Monochlorid erzeugt.

In einem zweiten Versuch leiteten wir 1 Stde. trocknen Chlorwasserstoff in die mit Kältemischung gekühlte ätherische Lösung ein, ließen sie über Nacht in der Kälte, danach offen an der Luft stehen. Nach Auswaschen mit Wasser und Abdunsten des Restes Äther erschienen Krystallbüschel. Auf Tonteller abgepreßt und 2-mal aus wenig Alkohol umkrystallisiert, schmolzen die Nadeln (0.5 g) bei 145—147°. — Eine Umsetzung in Eisessig, der nachher im Vak. bei niedriger Temperatur entfernt wurde, führte zu denselben Nadeln.

3.325 mg Chlorid: 3.270 mg AgCl.
 C₂₁H₃₃O₃Cl₃. Ber. Cl 24.19. Gef. Cl 24.33.

Infolge der verlängerten Einwirkung war also ein Trichlorid entstanden.

Versuche des weiteren Abbaues.

4 g Dihydroxy-oxyd-ester trugen wir als feines Pulver in ein Becherglas mit 40 ccm Salpetersäure (1.4) ein und erwärmten 6 Stdn. auf 90°. Aus der nun klaren Lösung schied sich auf Zugabe von 400 ccm Wasser ein gelbes Harz aus. Wir trennten es in Äther mit Sodalösung in neutrale (40%) und saure (60%) Anteile. Die neutralen Produkte blieben amorph, die sauren aber erstarrten teilweise krystallin beim Eindunsten ihrer ätherischen Lösung nach Zugabe von etwas Methanol. Auf dem Saugfilter 2-mal mit Methanol gewaschen, dann auf dem Tonteller getrocknet, schmolz die Säure bei 247° bis 252° unter Aufschäumen (Zers.). Eine Probe auf Stickstoffgehalt war negativ.

3.529 mg Säure: 7.964 mg CO₂, 2.340 mg H₂O. — 13.2 mg Säure: 3.30 ccm n/100-Kalilauge.

C₂₁H₃₀O₈. Ber. C 61.42, H 7.37, Mol.-Gew. 410.2. Gef. C 61.55, H 7.42, Äquiv.-Gew. 400.

Auf 5 g Dihydroxy-oxyd-ester ließen wir in Benzol Bleitetraacetat wirken. Erwärmung zeigte Reaktion an, doch blieben die neutralen

und sauren Produkte amorph; erst nach Weiteroxydation der ersteren mit Chromsäure konnten einige Kryställchen vom Schmp. 63° erhalten werden.

Günstiger verlief die Oxydation mit Chromsäure unmittelbar in der 10-fachen Menge einer 5-proz. Eisessig-Lösung. Nach 2 Tagen wurde in viel Wasser gegossen und das Produkt mit Äther abgetrennt. Es blieb zunächst harzig. Im ersten Versuch (mit 0.5 g) bewirkte Zugabe von wenig Methanol Umwandlung in einen weißen Grieß, aus dessen Lösung in wäßrigem Methanol schöne derbe Krystalle¹¹⁾ (0.1 g) herauskamen, die bei 221° schmolzen. Im zweiten Versuch (mit 2 g) wurde Aceton zugegeben; nach 2 Tagen hatten sich flache sechseckige Platten abgeschieden, die aus Methanol umkrystallisiert wurden (0.1 g) und bei 169° schmolzen. Aus der Mutterlauge kam nach Abdunsten des Acetons auf Zusatz von Methanol die Verbindung vom Schmp. 221° heraus (0.23 g). Beide Verbindungen verbrauchten beim Titrationsversuch mit alkohol. Lauge langsam Kali. Die Verseifung in der Wärme mit $n/2$ -Lauge war nach 1 Stde. vollständig. Ein Parallelversuch mit Dihydroxy-oxyd-ester zeigte einen nur geringen Angriff der Estergruppe.

I. 4.800 mg Verb. 221°: 11.643 mg CO₂, 3.642 mg H₂O.

II. 4.314 mg Verb. 169°: 10.488 mg CO₂, 3.112 mg H₂O.

I. 21.060 mg Verb. 221°: 1.72 ccm Methan (14°, 734 mm).

II. 18.530 mg Verb. 169°: 1.6 ccm Methan (14°, 734 mm).

I. 0.190 g Verb. 221°: 1.15 ccm $n/2$ -Lauge; unter gleichen Bedingungen 0.183 g ($^{1/2000}$ Mol) Dihydroxy-oxyd-ester: 0.1 ccm; Diff. für Lactongruppe 1.05 ccm.

C₂₁H₃₃O₆. Ber. C 66.31, H 8.42, OH 4.47. Mol.-Gew. 380.

Gef. I. C 66.15, H 8.49, OH 5.71, Äquiv.-Gew. 362. II. C 66.31, H 8.07, OH 6.04.

In zwei Versuchen wurden Proben der Krystalle vom Schmp. 221° wie vorher mit Chromsäure weiter oxydiert. Aceton ließ sich als Spaltprodukt nicht nachweisen. Mit etwa 14% Ausbeute ergab sich ein neuer Ester in Nadeln¹¹⁾, die bei 136° schmolzen.

3.417 mg Sbst.: 8.421 mg CO₂, 2.411 mg H₂O. — 18.910 mg Sbst.: 1.42 ccm Methan (15°, 739 mm).

C₁₈H₂₆O₅. Ber. C 67.08, H 8.07, OH 5.28. Gef. C 67.21, H 7.90, OH 5.27.

Die alkoholische Lösung von 0.05 g dieses Esters reagierte sogleich mit einer 5-proz. Lösung von Hydroxylamin-chlorhydrat in Alkohol und verbrauchte bei der Titration gegen Bromphenolblau 0.28 ccm $n/2$ -alkohol. Lauge, während sich auf C₁₈H₂₆O₄ und Monoxim-Bildung 0.31 ccm berechnen. Das abgetrennte und aus Methanol umkrystallisierte Oxim bildete schöne Nadeln und schmolz bei 180°.

4.447 mg Oxim: 10.463 mg CO₂, 3.109 mg H₂O. — 3.656 mg Oxim: 0.136 ccm N₂ (21°, 752 mm).

C₁₈H₂₇O₅N. Ber. C 64.10, H 8.01, N 4.15. Gef. C 64.17, H 7.82, N 4.27.

0.2 g des Keto-esters vom Schmp. 136° kochten wir 8 Stdn. mit 1 g gepulvertem Permanganat in Aceton. Aus dem Filtrat krystallisierten Nadeln eines Kaliumsalzes, das bei 235° unter Dunkelfärbung schmolz.

4.100 mg Salz: 0.968 mg K₂SO₄.

C₁₆H₂₇O₆.COOK. Ber. K 10.85. Gef. K 10.60.

Die Säure aus diesem Salz krystallisierte in Berührung mit Methanol nach einigen Tagen. Die spärlichen Nadelchen schmolzen unscharf bei 140°.

3.188 mg Säure: 7.670 mg CO₂, 2.155 mg H₂O.

C₁₇H₂₈O₈. Ber. C 56.7, H 7.8. Gef. C 56.06, H 7.56.

¹¹⁾ Abbild. s. Dissertat. W. Sandermann, S. 55.

Zum Schluß wurde noch die Keto-ester-säure, $C_{25}H_{34}O_8$, vom Schmp. um 270° , die aus Laevopimarsäure-Maleinsäure-anhydrid durch Methylierung und Ozonisation entsteht, in Eisessig mit Chromsäure (1:1 g) oxydiert. Beim Erhitzen ging mit dem Eisessig Aceton über, das mit Dinitrophenylhydrazin in Eisessig orangefelbe Kryställchen vom Schmp. 127° gab.

3.317 mg Hydrazon: 0.682 ccm N_2 (22° , 750 mm).

$C_9H_{10}O_4N_4$. Ber. N 23.53. Gef. N 23.00.

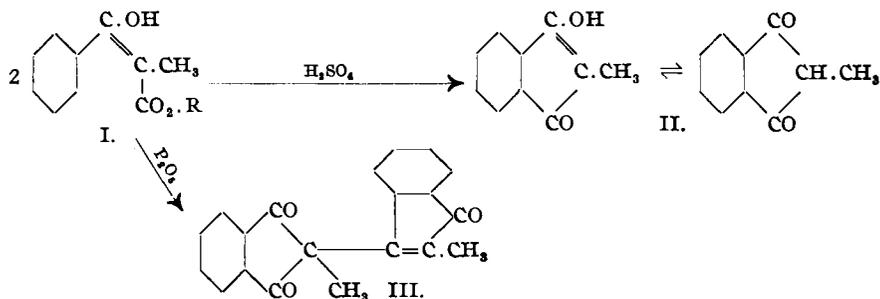
Die Versuche wurden im Chem. Laborat. der Universität Leipzig und im Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt ausgeführt. Zu einigen Ergänzungen bot sich für Hrn. Dr. W. Sandermann Gelegenheit im Laborat. d. Hrn. Dr. O. Arrhenius in Grödinge bei Stockholm.

177. Georg Wojack: Über Indenderivate aus aromatischen Ketocarbonsäure-estern.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. April 1938.)

Benzoyl-methyl-essigester (I) erleidet unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure sowie Phosphorpentoxyd Ringschluß und liefert aus der Enolforn bei geeigneter Anwendung des einen oder anderen Kondensationsmittels 2-Methyl-indan-dion-(1.3) (II) oder 2.2'-Dimethyl-isobindon (III):



Diese und analoge Kondensationen wurden vor kurzem¹⁾ eingehend beschrieben und gaben Veranlassung, an einer Reihe aromatischer Ketocarbonsäure-ester die unterschiedliche Einwirkung von konz. Schwefelsäure, Phosphoroxchlorid und Phosphorpentoxyd zu untersuchen.

Zu den Versuchen wurden folgende Ester herangezogen:

- | | |
|--|---|
| 1) Benzoyl-äthyl-essigester | 10) α -Naphthoyl- <i>n</i> -propyl-essigester |
| 2) Benzoyl- <i>n</i> -propyl-essigester | 11) α -Naphthoyl-benzyl-essigester |
| 3) Benzoyl- <i>n</i> -butyl-essigester | 12) β -Naphthoyl-essigester |
| 4) Benzoyl- <i>p</i> -nitrobenzyl-essigester | 13) β -Naphthoyl-methyl-essigester |
| 5) Benzoyl-anisyl-essigester | 14) β -Naphthoyl-äthyl-essigester |
| 6) Benzoyl- α -menaphthyl-essigester | 15) β -Naphthoyl- <i>n</i> -propyl-essigester |
| 7) α -Naphthoyl-essigester | 16) β -Naphthoyl-benzyl-essigester |
| 8) α -Naphthoyl-methyl-essigester | 17) β -Naphthoyl- <i>p</i> -nitrobenzyl-essigester |
| 9) α -Naphthoyl-äthyl-essigester | 18) β -Naphthoyl- <i>p</i> -phenylbenzyl-essigester |

¹⁾ B. 70, 1837 [1937].