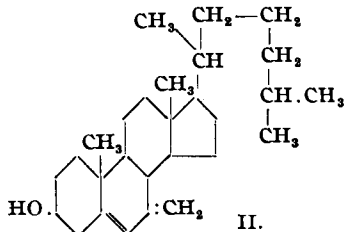
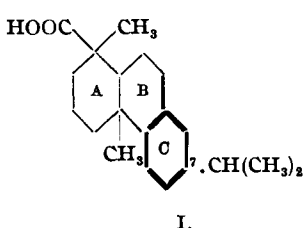


## 206. Harry Raudnitz, Norbert Lederer und Ernst Kahn: Zur Kenntnis der Abietinsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 18. Mai 1938.)

Trotz ausgedehnter Untersuchungen konnte über die gegenseitige Lage der Äthylendoppelbindungen in der Abietinsäure bisher keine Klarheit gewonnen werden, und die für Abietinsäure aufgestellten Formeln<sup>1)</sup> können in dieser Hinsicht als keineswegs bewiesen angesehen werden. Jedenfalls kommen nach Ruzicka und Bacon<sup>2)</sup> für die Lage der Doppelbindungen die in der Formel I dick ausgezogenen Bindungen in Frage. Ferner erwägen sie die Möglichkeit, daß die Doppelbindungen in der Abietinsäure nicht konjugiert, sondern isoliert sein könnten.



Kurt Kraft<sup>3)</sup> konnte hingegen zeigen, daß Abietinsäure ein für zwei konjugierte Doppelbindungen typisches Absorptionsmaximum bei 237.5  $\mu$  besitzt. Wie B. Bann, I. M. Heilbron und F. S. Spring<sup>4)</sup> feststellen konnten, besitzt 7-Methylen-cholesterin (II), dessen exocyclische Doppelbindung in Konjugation zu einer Kerndoppelbindung steht, ein Absorptionsmaximum bei 236  $\mu$ , so daß man annehmen darf, daß auch Abietinsäure (bzw. das als Abietinsäure bezeichnete Isomerengemisch) ihr Absorptionsmaximum einer exocyclischen Doppelbindung in Stellung 7 und einer zu ihr in Konjugation befindlichen Doppelbindung im Kern C verdankt (vergl. Formel I).

Zur Prüfung dieser Annahme wurde Abietinsäure der Ozonolyse unterworfen, da sich die Anwesenheit einer Isopropylidengruppe durch das Auftreten von Aceton zu erkennen geben müßte. Für unsere Versuche verwendeten wir nach verschiedenen Methoden bereitete Abietinsäure. So benutzten wir Abietinsäuren, die sowohl aus französischem Kolophonium als auch aus böhmischem Fichtenharz nach der Methode von L. L. Steele<sup>5)</sup> hergestellt waren. Die so gewonnenen Säuren wurden überdies im Hochvakuum destilliert; sie gingen bei 0.2 mm konstant bei 195° über. Ferner benutzten wir zu unseren Versuchen Abietinsäure, die aus französischem Kolophonium nach der Methode von S. Palkin und T. H. Harris<sup>6)</sup> über das Natrium-tetra-abietat gereinigt worden war.

<sup>1)</sup> L. Ruzicka u. Mitarbb., *Helv. chim. Acta* **8**, 639 [1925]; **16**, 1289 [1932]; **21**, 565 [1938]; F. Vocke, *A.* **497**, 247 [1932]; F. Schulz, *Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie* **9**, 542 [1937]; L. F. Fieser u. W. P. Campbell, *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 159 [1938].

<sup>2)</sup> *Helv. chim. Acta* **20**, 1542 [1937].

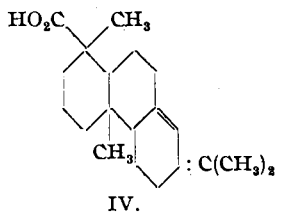
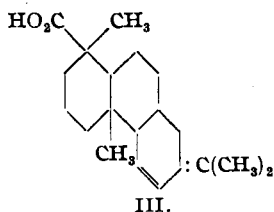
<sup>3)</sup> *A.* **520**, 138 [1935].

<sup>4)</sup> *Journ. chem. Soc. London* **1936**, 1275.

<sup>5)</sup> *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 1333 [1922].

<sup>6)</sup> *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 1935 [1934].

In allen Fällen der Ozoneinwirkung konnte die Bildung von Aceton, das als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert wurde, nachgewiesen werden. In quantitativer Hinsicht zeigte sich, daß die Acetonausbeute etwa 3% d. Th. betrug, woraus gefolgert werden kann, daß die gemeinhin als Abietinsäure bezeichnete Verbindung einen ungefähr 3-proz. Anteil einer isomeren Säure enthält, der mit großer Wahrscheinlichkeit eine der nachstehenden Formeln (III oder IV) zukommt, und daß wohl auf deren Anwesenheit das Auftreten des charakteristischen Absorptionsmaximums bei 237.5  $\mu$  zurückzuführen ist, während die Hauptmenge möglicherweise in diesem Bereich keine Absorption zeigt.



### Beschreibung der Versuche.

10 g Abietinsäure, hergestellt nach Palkin und Harris<sup>6)</sup>, Schmp. 170—172°,  $[\alpha]_D$ : —103.5°, wurden in 50 ccm Eisessig (p. a. Merck) suspendiert und 16 Stdn. mit Ozon aus 4 Berthelot-Röhren unter Eiskühlung behandelt. Im Laufe der Zeit trat vollständige Lösung ein. Die Eisessig-Lösung samt Vorlagen wurde quantitativ in einen 1-l-Schliffkolben gespült und  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wurde  $\frac{1}{4}$  der Flüssigkeit an der Schliffkolonne nach Widmer abdestilliert und das Destillat mit 4 g HgO und 10 ccm Perhydrol  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde neuerlich an der Kolonne abdestilliert und in dem auf 250 ccm aufgefüllten Destillat das Aceton jodometrisch<sup>7)</sup> bestimmt. 25 ccm Destillat verbraucht. 5.8 ccm  $n_{10}$ -Jod, was einer Gesamtmenge von 56.1 mg Aceton oder 2.9% d. Th. entspricht. Um Verluste durch Verdampfung zu vermeiden, wurde dort, wo es nötig war, mit Eis gekühlt.

Zwecks Bereitung des Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazons<sup>8)</sup> wurde das Aceton in der Weise angereichert, daß der restliche Teil obiger Lösung an der Kolonne destilliert wurde, wobei nur die ersten Anteile aufgefangen wurden. Diese wurden mit einer alkohol. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 3 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schied sich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon in feinen Nadelchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 127—128° schmolzen und im Gemisch mit einem aus Aceton bereiteten Präparat keine Depression zeigten. Zu nahezu gleichen Werten führte die Ozonisation aller anderen Abietinsäure-Präparate.

<sup>7)</sup> J. Messinger, B. 21, 3366 [1888]; L. F. Goodwin, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 40 [1920].

<sup>8)</sup> C. F. H. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2955 [1930].