

20. Wilhelm Sandermann: Über die Konstitution der Lävopimarsäure*).

[Aus d. Privatlaborat. Dr. O. Arrhenius, Grödinge bei Stockholm, u. d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung d. Techn. Hochschule Dresden, Abteil. Forstl. Hochschule Tharandt.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1940.)

Die Lävopimarsäure wandelt sich unter dem Einfluß von Wärme und starken Säuren leicht in isomere Harzsäuren um, weshalb man bei der Erforschung ihrer Konstitution mit einer gewissen Vorsicht verfahren muß.

Die Ozonisation ist für das Gebiet der Harzsäuren wenig geeignet, da sie, wie verschiedene Forscher fanden, unübersichtlich verläuft und sogar zu Triozoniden führen kann. Daß Ozon nur bedingt als spezifisches Reagens auf Äthylenbindungen anzusehen ist, wurde von J. R. Durland und Homer Adkins¹⁾ nachgewiesen. Beide Forscher zeigten, daß Ozon hydroaromatische Verbindungen unter bevorzugter Oxydation tertiärer Wasserstoffatome anzugreifen vermag. Andererseits bleiben Äthylenbindungen intakt, während die benachbarte Methylengruppe oxydiert wird. So ergab die Ozonisation des gesättigten Tetradeka-hydrophenanthrens (I) drei ungesättigte tertiäre Alkohole (z. B. II), ein Hydroxyketon (III), ein ungesättigtes Keton (IV), einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (V) und Säuren. Dieses Beispiel läßt den unübersichtlichen Verlauf der Ozonisierung der Harzsäuren verständlicher erscheinen.

Weit bessere Ergebnisse zeitigte die milde Oxydation der Lävopimarsäure in alkalischer Lösung mit Permanganat²⁾. Sie führte zu einer Verbindung $C_{21}H_{34}O_5$, die als Dihydroxy-oxyd-lävopimarsäuremethylester gekennzeichnet werden konnte. Aus den Eigenschaften dieser Verbindung und ihrer Derivate ergab sich, daß die Lävopimarsäure zwei Äthylenbindungen in einem Ring in Konjugation enthält und daß sich in Stellung 2 oder 3 des konjugierten Systems ein tertiäres Kohlenstoffatom befinden muß. Als Formeln wurden XXVI bzw. XXVII vorgeschlagen. Weitere Abbauversuche mit diesem Dihydroxy-oxyd-lävopimarsäureester mittels Chromsäure ergaben zwar eine Reihe kristallisierter Verbindungen, jedoch konnten diese Ergebnisse für die Konstitutionsaufklärung nicht wegweisend sein, da die Oxydation bei

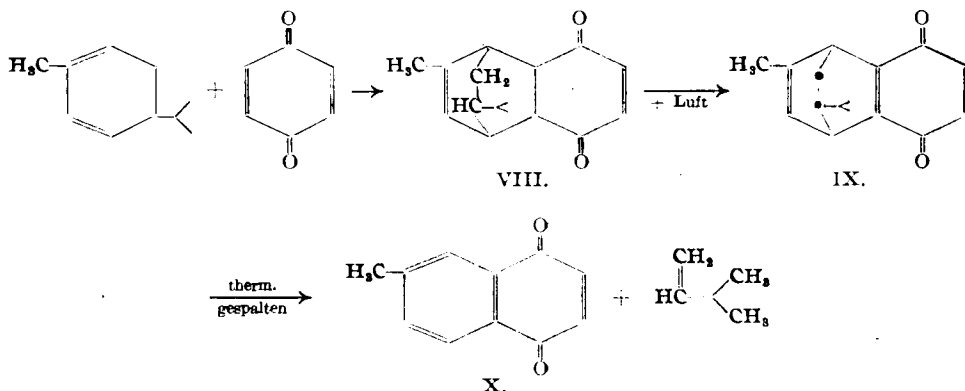
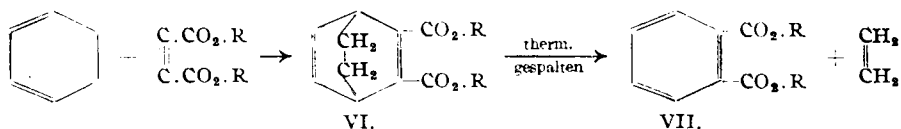
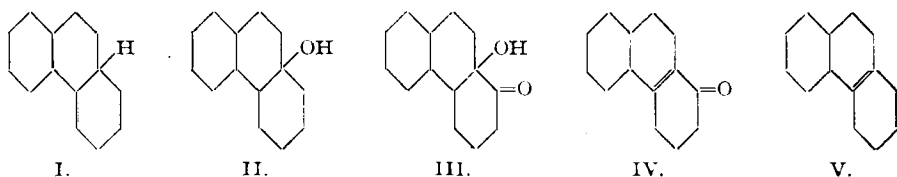
*) Die folgenden Ergebnisse sind, außer einem Absorptionsspektrum, schon seit Sommer 1939 abgeschlossen und sollten demnächst im Rahmen einer Habilitationsarbeit veröffentlicht werden, die ich bisher wegen industrieller Betätigung zurückstellen mußte. Da aber vor einiger Zeit eine Arbeit von L. Ruzicka u. St. Kaufmann (Helv. chim. Acta **23**, 1346 [1940]) über denselben Gegenstand erschienen ist, so ist eine weitere Zurückhaltung der Ergebnisse nicht am Platze. Die von L. Ruzicka u. St. Kaufmann bevorzugte Formel (XII), zu der ich schon früher auf Grund des vorliegenden Versuchsergebnisses kam, habe ich auch in meiner letzten Arbeit über Harzsäuren (W. Sandermann, B. **71**, 2011 [1938]) angeführt, nachdem ich sie schon früher als Arbeitsformel in Betracht gezogen hatte (W. Sandermann, Dissertat. Leipzig 1936; Seifensieder-Ztg., Der Chem.-techn. Fabrikant, Juni **1937**, S. 402, 421; Bull. Inst. Pin. (3) 138 [1937]). Auch in einem Schreiben an Herrn Prof. Dr. A. Windaus, Göttingen, vom 16. 5. 1939, habe ich unter Hinweis auf die Ergebnisse vorliegender Abhandlung ausgeführt, daß die von L. F. Fieser u. W. P. Campbell (Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 159—170 [1938]) aufgestellte Formel der Lävopimarsäure (XI) unwahrscheinlich sei und Formel XII den Ergebnissen der Pyrolyse des Adduktes mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester besser gerecht werde.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1501 [1938]; **61**, 429 [1939].

wahrscheinlicher Oxydation eines oder mehrerer tertiärer Wasserstoffatome unübersichtlich verlaufen war.

Statt nun von der schwer rein zu erhaltenden Lävopimarsäure direkt auszugehen, kann man zweckmäßig ihre Dien-Addukte als Ausgangsmaterial für Abbauprobebenutzen. Wie eigene Untersuchungen²⁾ zeigten — die auch später von R. G. R. Bacon und L. Ruzicka³⁾ erhalten wurden —, leitet sich das aus Abietinsäure und gewöhnlichem Kolophonium erhältliche Addukt mit Maleinsäureanhydrid ebenfalls von der Lävopimarsäure ab. Dieses Addukt wurde von L. Ruzicka und Mitarbeitern wiederholt ozonisiert*).

Eine weit schnellere und übersichtlichere Möglichkeit der Bestimmung der Konstitution der Lävopimarsäure bietet das Verfahren der thermischen Zersetzung des Adduktes von Acetylendicarbonsäureestern mit cyclischen Dienen nach K. Alder und H. F. Rickert⁴⁾. Diese Forscher zeigten, daß die genannten Addukte der Formel VI in der Hitze die Brücke abspalten und ein aromatisches System bilden.

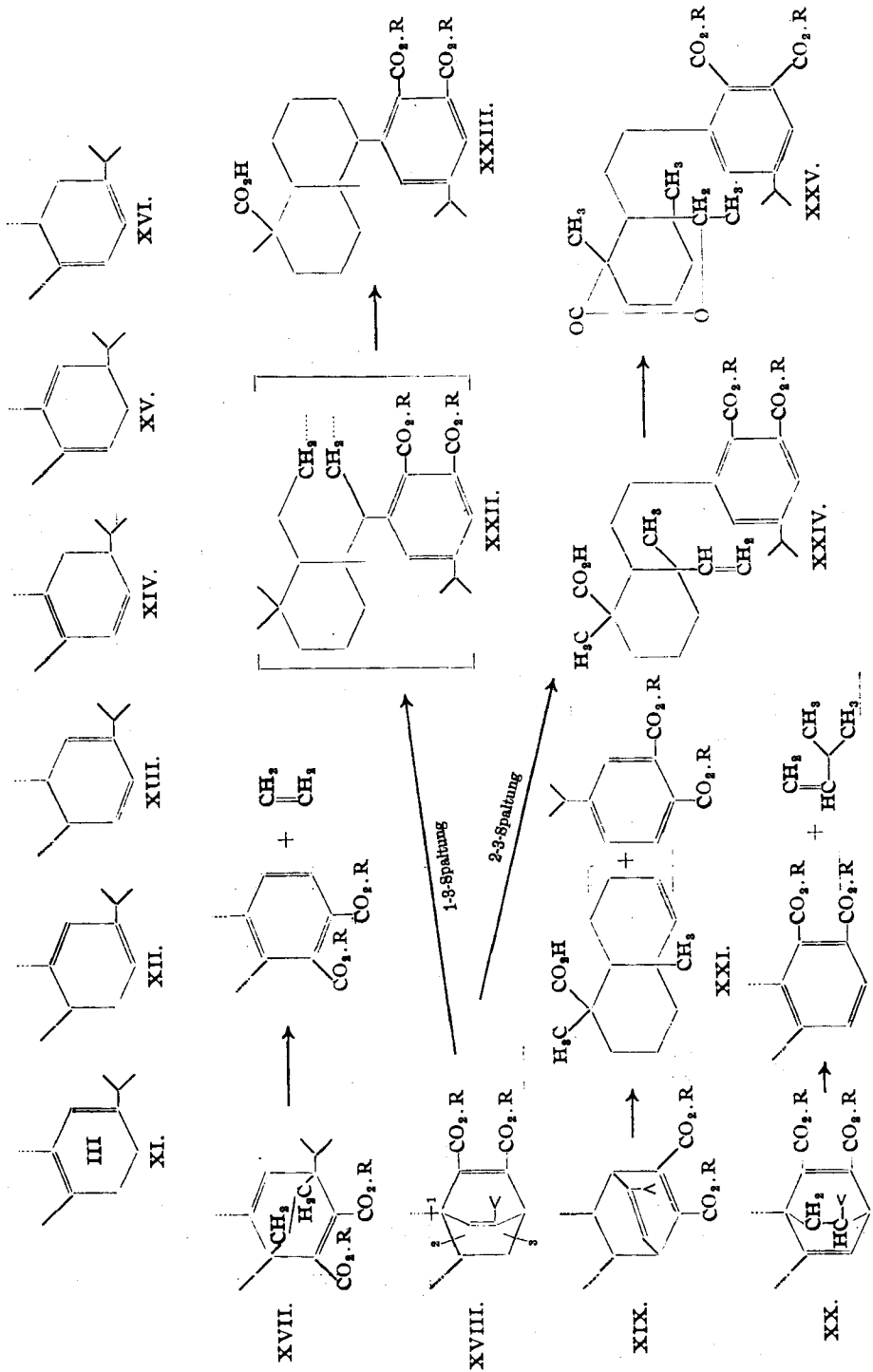


Diese Spaltung kann man auch mit Addukten von Dienverbindungen mit geeigneten Chinonen, z. B. *p*-Benzochinon, nach Oxydation mit Luft

²⁾ W. Sandermann, Dissertat. Leipzig 1936; H. Wienhaus u. W. Sandermann, B. **71**, 1094 [1938].

³⁾ Chem. and Ind. **55**, 546 [1936].

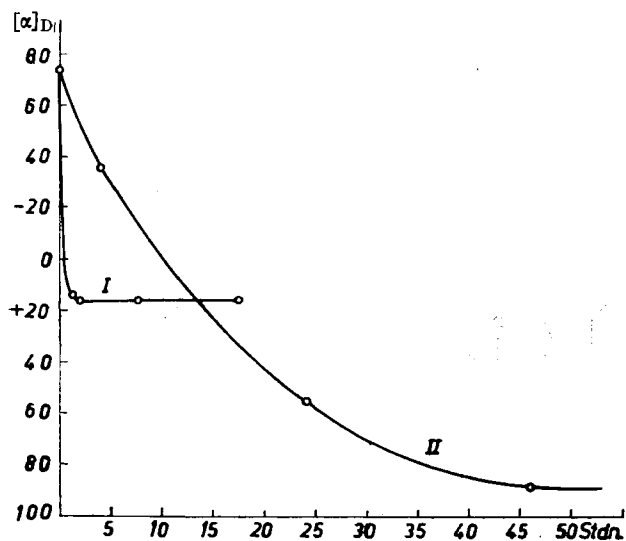
⁴⁾ A. **524** 180 [1936].



durchführen. Der Vorgang ist durch die Formelfolge VIII bis X für das α -Phellandren dargestellt. Den aus der Brücke abgespaltenen ungesättigten Kohlenwasserstoff kann man leicht als Bromderivat fassen und bestimmen. Dieses Verfahren wurde u. a. von G. Dupont u. R. Dulou⁵⁾ benutzt, um die Konstitution der Pyronene zu bestimmen.

Einen ersten Anhalt über die mögliche Lage der Äthylenbindungen der Lävopimarsäure ergibt die Reaktion mit Dienreagenzien. Eine Adduktbildung ist nur möglich, wenn die beiden Äthylenbindungen in einem Ringe liegen, denn bei einer Verteilung auf zwei Ringe ist die Bildung eines solchen nach der Bredtschen Regel nicht denkbar. Auch das Absorptionsspektrum der Lävopimarsäure (Max. 272.5 m μ)⁶⁾ deutet auf eine solche Lage der Äthylenbindungen, während das Spektrum der Abietinsäure (Max. 237 m μ) typisch für Verbindungen mit auf zwei Ringe verteilten konjugierten Äthylenbindungen ist und daher gut mit der von F. Vocke⁷⁾ aufgestellten Formel für die Abietinsäure (XXXIV) im Einklang steht.

Danach kämen für die Lävopimarsäure die Anordnungen XI bis XVI im Ring III in Betracht. Davon würden weiter die Formeln XV und XVI ausscheiden, da sie nicht mit den Eigenschaften des Dihydroxy-oxylävopimarsäureesters in Einklang zu bringen sind. Verbindungen der Formel XI bis XIV würden mit Acetylendicarbonsäureester die Addukte XVII bis XX bilden. Bei der thermischen Zersetzung müßte XVII Äthylen, XX Isopropyläthylen und XIX die ungesättigte bicyclische Carbonsäure XXI abspalten. Die Spaltung des Adduktes XVIII kann nach verschiedenen Richtungen erfolgen (zwischen den Bindungen 1 und 2, 1 und 3 oder 2 und 3). In keinem Falle wird man ein kleineres Spaltprodukt erhalten. Von den Spaltungsmöglichkeiten seien hier nur die 1.3- und die 2.3-Spaltung an-



Abbild. 1. Umsetzung von ursprünglicher Kiefernharzsäure mit Maleinsäureanhydrid (I) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (II) bei 20° in Äther.

⁵⁾ Angew. Chem. 51, 755 [1938].

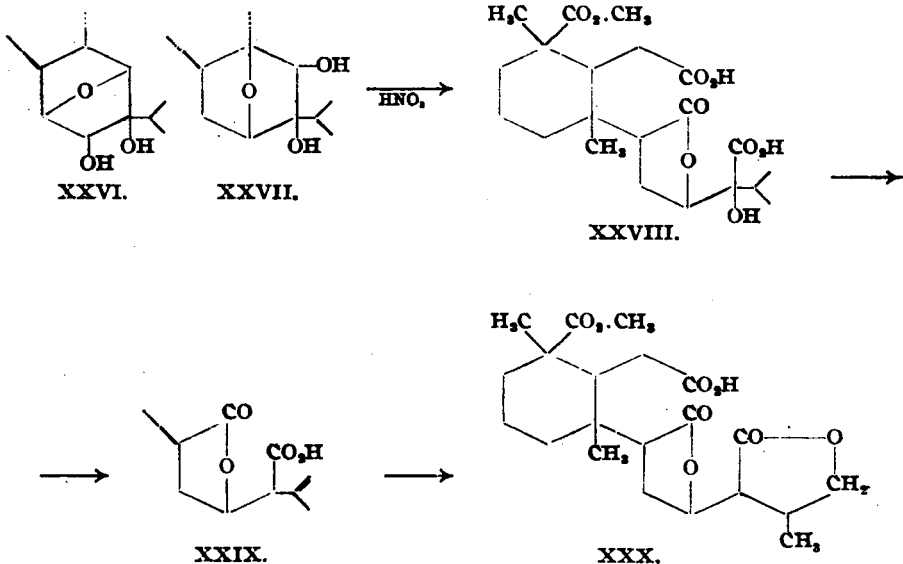
⁶⁾ K. Kraft, A. 520, 138 [1935].

⁷⁾ A. 497, 247 [1932].

gegeben. Die erstere wird wahrscheinlich über das radikalartige Zwischenglied XXII zur Verbindung XXIII führen, während die 2.3-Spaltung eine Vinylverbindung XXIV geben sollte, die sich in der Hitze zu XXV lactonisieren könnte.

Die Lävopimarsäure reagiert schon bei Zimmertemperatur mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, allerdings bedeutend langsamer als mit Maleinsäureanhydrid (s. Abbild. 1). Da das Addukt nicht krystallisiert erhalten wurde, so unterwarf ich einen Ansatz aus der berechneten Menge Reagens und einem Säuregemisch mit einem Gehalt von 50% Lävopimarsäure und in einem anderen Falle der entsprechenden Menge reiner Abietinsäure der Pyrolyse bei verschiedener Temperatur. In keinem Falle konnte ein Spaltstück erhalten werden. Die Dehydrierung des Rückstands erbrachte ebenfalls kein befriedigendes Ergebnis. Demnach kann für die Lävopimarsäure keine der Formeln XI, XIII oder XIV in Frage kommen, sondern nur eine Anordnung, wie sie Formel XII zum Ausdruck bringt.

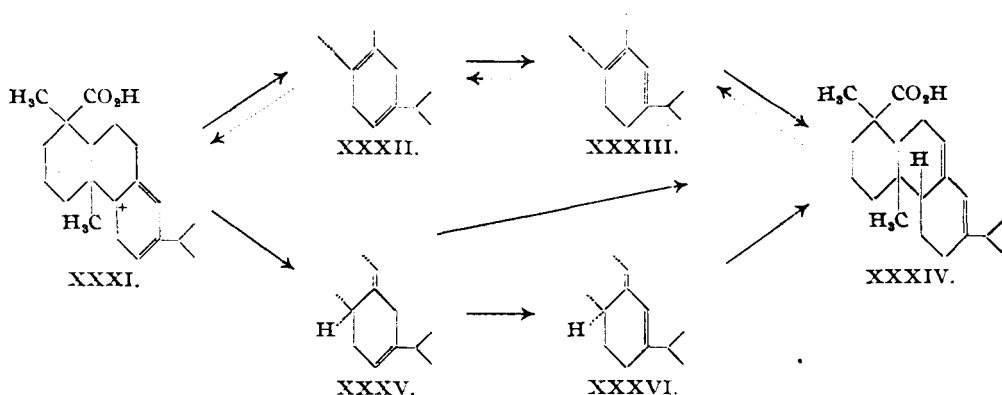
Eine solche Formel steht auch im Einklang mit dem Ergebnis der Oxydation des Dihydroxy-oxylävopimarsäuremethylesters mit Salpetersäure. Diese Oxydation führt zu einer einbasischen Säure $C_{21}H_{30}O_8^*$). Man kann sich den Vorgang so vorstellen, wie ihn die Formeln XXVII bis XXX zeigen:



Die Isomerisierung der Lävopimarsäure XXXI zur Abietinsäure XXXIV ist nur ein Beispiel von vielen Fällen (besonders aus dem Steringebiet), in denen zwei, in einem Ring liegende konjugierte Äthylenbindungen unter dem Einfluß von Wärme oder starken Säuren derart in eine andere, ebenfalls konjugierte Lage wandern, daß die Äthylenbindungen in zwei Ringen liegen. Solche Isomerisierungen lassen sich leicht durch die Lage der Absorptions-

maxima verfolgen. So wies Huber⁸⁾ nach, daß die Dehydratisierung eines α , β -ungesättigten cyclischen Alkohols zunächst zu einem Dien führte, dessen Absorptionsmaximum bei 275 $m\mu$ lag, bei dem somit die Äthylenbindungen in einem Ring vorhanden waren. Dieses Dien lagerte sich jedoch leicht in ein beständiges mit einem Maximum von 234 $m\mu$ um. Hier waren die Äthylenbindungen zwar auch noch konjugiert, aber auf zwei Ringe verteilt. Ähnlich verläuft die Umwandlung des $\Delta^{2,4}$ -Cholestadiens (Max. 260 $m\mu$) zu einem Dien (Max. 235 $m\mu$ u. 245 $m\mu$)⁹⁾.

Die Zwischenstufen der Isomerisierung der Lävopimarsäure konnten bisher noch nicht rein gefaßt werden. Eine von K. Kraft¹⁰⁾ isolierte „Proabietinsäure“ war sicherlich noch nicht rein, wie aus dem Verlauf der Absorptionskurve hervorgeht. Auffällig ist jedoch, daß diese Säure etwas weiter nach dem langwelligeren Teil des Spektrums absorbiert, als dies für das Endprodukt der Isomerisierung, die Abietinsäure, zutrifft (Proabietinsäure Max. 243 $m\mu$, Abietinsäure Max. 237,5 $m\mu$). Dieser Befund könnte darauf hindeuten, daß als Zwischenstufe der Isomerisierung eine Säure mit konjugierten Äthylenbindungen auftritt. Da mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß die Kraftsche Proabietinsäure noch geringe Mengen Lävopimarsäure enthielt, die ein Maximum über das Gebiet der Abietinsäure hinaus vortäuschte, so bereitete ich mir ein Säuregemisch, das die Isomerisierungszwischenstufen enthielt, und aus dem die gesamte Lävopimarsäure als Chinon-Addukt entfernt war. Die außerdem noch in diesem Gemisch vorkommende Dextropimarsäure und Abietinsäure absorbieren beide unter 240 $m\mu$. Das Spektrum der so isolierten sog. „Restsäure“ (d. h. das nach Abscheidung der Lävopimarsäure verbliebene Säuregemisch) lag bei 248 $m\mu$, während das Absorptionsmaximum der Abietinsäure bei 240 $m\mu$ gefunden wurde¹¹⁾. Die „Restsäure“ besteht zu etwa 50% aus Dextropimarsäure, wie die Isomerisierungsanalyse¹²⁾ ergab. Die Absorptionskurve der Dextro-



⁸⁾ B. 71, 725 [1938].

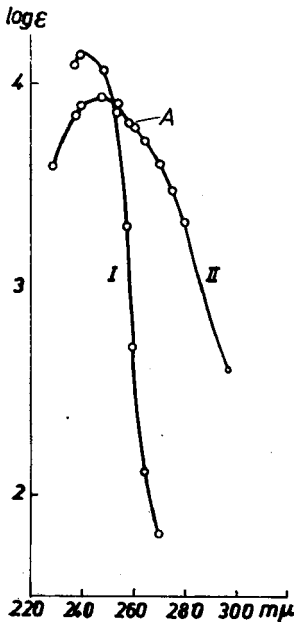
⁹⁾ Journ. org. Chem. 1, 567, 575 [1937].

¹⁰⁾ A. 524, 1 [1936].

¹¹⁾ Die Absorptionsanalysen wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. K. Dimroth, Göttingen, ausgeführt.

¹²⁾ Über die quantitative Bestimmung der Dextropimarsäure durch die sogen. „Isomerisierungsanalyse“ wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

pimarsäure besitzt ein sehr niedriges und flaches Maximum und ist daher ohne nennenswerten Einfluß auf den Verlauf der Kurve II (Abbild. 2). Eine ähnliche Absorptionskurve ergab die Proabietinsäure von K. Kraft, und



Abbild. 2. Absorptionsspektren der Abietinsäure (I) und der „Restsäure“ (II).

(Max. 248 $m\mu$). Die letztgenannte Verbindung wird durch Maleinsäureanhydrid in die erstgenannte zurückverwandelt, mit viel Maleinsäureanhydrid bildet sich jedoch das Addukt der erstgenannten¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Zeitliche Verfolgung der Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an Lävopimarsäure.

5 g ursprünglicher Kiefernharzsäure wurden zusammen mit 2.5 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in einem 50-ccm-Meßkölbchen mit Äther bis zur Marke aufgefüllt und von Zeit zu Zeit die Drehung bestimmt. Es wurde gefunden:

t	$[\alpha]_D$
0 Min.	-75.0°
30 Min.	-73°
4 Stdn.	-44°
24 Stdn.	+55°
46 Stdn.	+87.5°
100 Stdn.	+87.5°

¹³⁾ A. Windaus u. G. Zühlsdorff, A. 536, 208 [1938].

Thermische Zersetzung des Adduktes von Lävopimarsäure mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

Die Zersetzungsapparatur bestand aus einem $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben mit Gaseinleitungsrohr und aufgesetztem Kugelkühler. Von letztgenanntem führte eine dicht eingesetzte Rohrverbindung zu drei hintereinander geschalteten Gaswaschflaschen, von denen die erste mit Wasser, die beiden nächsten mit einer Brom-Chloroform-Lösung beschickt waren. Die beiden letzten Flaschen wurden ferner mit einer Kältemischung gekühlt. Durch die vollkommen dichte Apparatur wurde ein schwacher Stickstoffstrom geschickt.

Der Kolben wurde mit 9 g ursprünglicher Harzsäure und 4.3 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester beschickt und zunächst 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Es trat keine Gasentwicklung ein, und die Brom-Chloroform-Lösung entfärbte sich nicht. Dasselbe war der Fall bei 2-stdg. weiteren Erhitzen auf 250° . Bei Temperaturen über 300° destillierten Harzöle über. Die Chloroform-Lösung hinterließ nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade nur einige Tropfen Flüssigkeit, die brenzlich nach Harzölen rochen.

Wurde zu dem Ansatz reinste Abietinsäure benutzt, so erhielt man dasselbe Ergebnis. Weder Äthylen, Isopropyläthylen noch eine möglicherweise zu erwartende ungesättigte Säure (bzw. deren Lacton) war abgespalten worden. Wäre Äthylen abgespalten worden, so hätte man 5.6 g Äthylen-dibromid erwarten müssen.

Bei einem weiteren Ansatz von 9 g ursprünglicher Säure mit 4.3 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurden nach 1-stdg. Erhitzen auf 180° zum Kolbeninhalt 3 g Palladium-Tierkohle gefügt und 6 Stdn. auf 300° erhitzt. Mit Äther wurden nur dunkle Produkte extrahiert, aus denen nur winzige Mengen Krystalle isoliert wurden, deren Menge für eine Analyse nicht ausreichte. In einem Parallelversuch konnten aus nicht-umgesetzter Harzsäure 80% Reten gewonnen werden.

Die Gewinnung der sog. „Restsäure“.

190 g ursprünglicher Harzsäure aus Kiefernterpentin wurden in Methylalkohol 2 Stdn. mit 34 g *p*-Benzochinon gekocht. Nach dem Abkühlen konnten 106 g des schwefelgelben Adduktes abgetrennt werden. Die Mutterlauge wurde eingedampft, zuletzt im Vakuum. Den Rückstand löste man durch längeres Kochen in der nötigen Menge Benzin und fällte durch Zugabe weiteren Benzins dunkle Bestandteile aus. Die etwas grüne Benzin-Lösung schüttelte man mit 90-proz. Alkohol aus, der noch viele Verunreinigungen aufnahm. Die Benzin-Lösung wurde abgetrennt, filtriert und eingedampft. Nach Aufnahme in Aceton und Kühlung erhielt man 45 g Krystalle. $[\alpha]_D$ (in Äther): $+55^{\circ}$, Schmp. $162-168^{\circ}$.

Die Absorptionskurve wurde in 0.02-proz. alkohol. Lösung aufgenommen¹¹⁾.

Hrn. Dr. O. Arrhenius und Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus bin ich für weites Entgegenkommen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.