

203. Wilhelm Sandermann und Reinhard Höhn: Studien über Harze, X. Mitteil.*): Über die thermische Zersetzung von Dien-Addukten der Harzsäuren des Abietinsäuretyps.

(Aus Reinbek, Bez. Hamburg, eingegangen am 2. Oktober 1943.)

Früher^{1) 2)} wurde nachgewiesen, daß das aus Abietinsäure erhältliche Addukt mit Maleinsäureanhydrid sich nicht von dieser Harzsäure, sondern von der empfindlichen Lävopimarsäure ableitet. Daraus ergibt sich, daß man aus der Konstitution dieses Dien-Adduktes auf die Konstitution der Lävopimarsäure schließen darf.

Während L. Ruzicka und Mitarb.³⁾, ausgehend vom Maleinsäureanhydrid-Addukt der Lävopimarsäure, den Weg der Oxydation mit Ozon beschritten, versuchte der eine von uns⁴⁾, das Problem auf einfachere Weise dadurch zu lösen, daß er nach dem Verfahren von K. Alder und H. F. Rickert⁵⁾ die Pyrolyse des Adduktes von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Lävopimarsäure auswertete.

Dieser Weg ist bereits bei anderer Gelegenheit erfolgreich für Konstitutionsaufklärungen beschritten worden und erlaubt auch eine eindeutige Entscheidung zwischen den nach Versuchen von L. Ruzicka und Mitarb. möglichen Formulierungen I und II für die Lävopimarsäure. Die Verhältnisse werden besonders anschaulich bei Anwendung der „Doppelbindungsregel“ von O. Schmidt⁶⁾. Diese Regel sagt bekanntlich aus, daß eine Äthylenbindung die nächste C—C-Bindung stärkt, die übernächste schwächt und im gleichen Sinne alternierend auf die folgenden Bindungen wirkt. Auf das Addukt der Lävopimarsäure mit Acetylendicarbonsäuredimethylester übertragen, würde man ein Bild bekommen, wie es die Formeln III und IV ausdrücken, die sich von den Formeln I und II ableiten. Die Stellen der Schwächung sind durch einen ausgezogenen Pfeil, die der Stärkung einer Bindung durch einen gestrichelten Pfeil angegeben. Man sieht, daß die von beiden Äthylenbindungen der Formel III ausgehenden Wirkungen an vier Bindungen entgegengesetzt sind, sich also aufheben, während an drei Bindungen eine doppelte Schwächung eintritt. An zwei dieser geschwächten Stellen wird also eine Spaltung eintreten, wobei jedoch kein kleineres Spaltstück entstehen wird, da die dritte Bindung das Spaltstück noch an den restlichen Teil der Molekel bindet, etwa im Sinne der Formel V. Anders liegen die Verhältnisse in der Formel IV. Auch hier heben sich an vier Bindungen die entgegengesetzt wirkenden Kräfte auf, während die doppelte Schwächung nur an zwei Bindungen auftritt. Hier wird also eine Spaltung in die Bruchstücke VI erfolgen. Eine ähnliche Abspaltung noch kleinerer Bruchstücke muß bei anderer möglicher Lage der Äthylenbindungen im Molekül der Lävopimarsäure eintreten. Auf Grund der früheren Versuche⁴⁾, die in keinem Falle zur Herausspaltung eines Bruchstückes aus dem Addukt führten,

*) IX. Mitteil.: Cellulosechem. **21**, 25—32 [1943].

¹⁾ W. Sandermann, Dissertat. Leipzig, 1936; H. Wienhaus u. W. Sandermann, B. **69**, 2202 [1936].

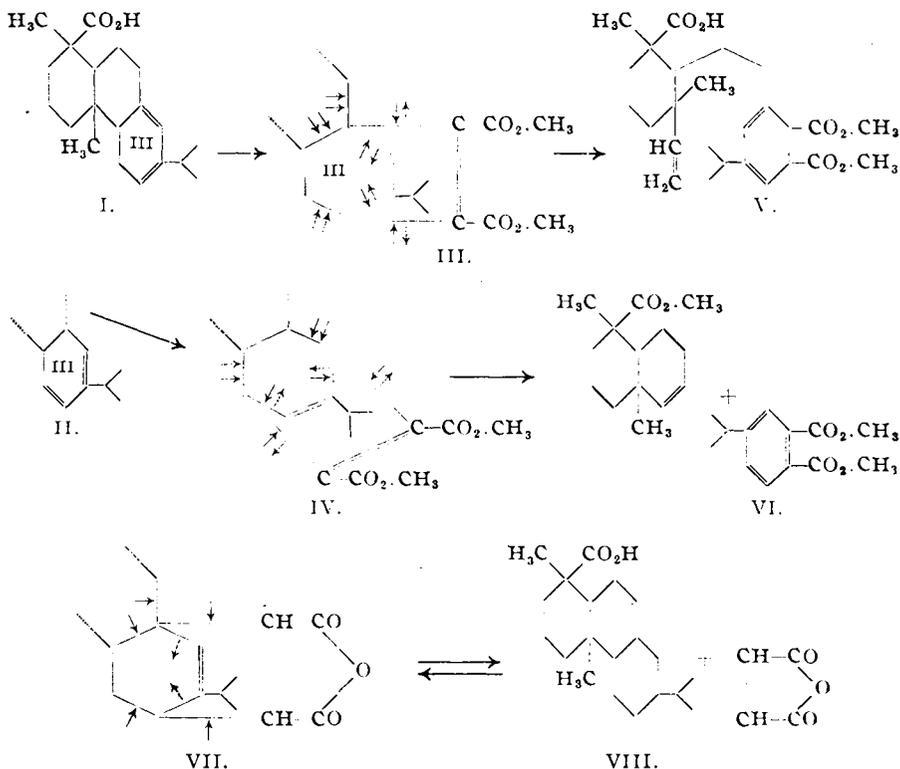
²⁾ R. G. R. Bacon u. L. Ruzicka, Chem. and Ind. **55**, 546 [1936].

³⁾ L. Ruzicka u. St. Kaufmann, Helv. chim. Acta **23**, 1346 [1940]; L. Ruzicka u. W. A. La Lande jr., Helv. chim. Acta **23**, 1357 [1940].

⁴⁾ W. Sandermann, B. **74**, 154 [1941].

⁵⁾ A. **524**, 180 [1936].

⁶⁾ Vergl. B. **67**, 62 [1934].



wurde für die Lävopimarsäure die Formel I aufgestellt. Diese Versuche werden von L. Ruzicka und St. Kaufmann⁷⁾ für wenig überzeugend gehalten, da unreine „ursprüngliche Kiefernharzsäure“ benutzt worden sei. Diese Entgegnung ist jedoch nicht am Platze, da ausdrücklich darauf hingewiesen wurde⁸⁾, daß Versuche mit reiner Abietinsäure, also solche mit dem Drehwert $[\alpha]_D: -104^\circ$, zu dem gleichen Ergebnis führten, wie die mit „ursprünglicher Kiefernharzsäure“. Da alle Addukte der Harzsäuren vom Abietinsäuretypus sich von der Lävopimarsäure ableiten, ist es weiterhin auch wohl bedeutungslos, ob man das Addukt aus der reinen Lävopimarsäure oder dem anlagerungsfähigen Gemisch seiner Isomeren herstellt.

Um jedoch jegliche Zweifel an dem früher erhaltenen Ergebnis zu beseitigen, wurde das reine Addukt der Acetylendicarbonsäure über das kristallisierte Kaliumsalz hergestellt und auf bekannte Weise pyrogenisiert. Es konnte abermals kein Spaltprodukt gefaßt werden, während der Rückstand auch im Hochvak. undestillierbar blieb und bei der Dehydrierung kein Reten ergab. Dieser Befund steht nach früheren Mitteilungen⁴⁾ nur mit der Formel I für die Lävopimarsäure im Einklang. Inzwischen konnte auch durch B. A. Arbusow⁹⁾ durch eine ähnliche Pyrogenisierungsreaktion die Konstitution der Lävopimarsäure im Sinne der Formel I geklärt werden. Er oxy-

⁷⁾ Helv. chim. Acta **24**, 1425 [1941] (nach C. **1942** I, 2271).

⁸⁾ Fußn. 4, S. 161.

⁹⁾ C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **30** (N.S. 9), 723 [1941].

dierte das Addukt von α -Naphthochinon an Lävopimarsäure mit Luft, zersetzte es thermisch und oxydierte es dann mit Salpetersäure zu Anthrachinondicarbonsäure-(1.3). Auch diese Reaktionsfolge zeigt, daß die Spaltung des Adduktes mit Acetylendicarbonsäureester im früher angegebenen Sinne verläuft.

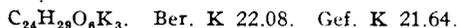
Während die „Doppelbindungsregel“ am Addukt mit Acetylendicarbonsäureestern doppelt geschwächte Bindungen, also Stellen bevorzugter Spaltbarkeit im Molekül, erkennen läßt, trifft das für das entsprechende Addukt mit Maleinsäureanhydrid VII nicht zu. Da hier nur eine Äthylenbindung wirksam ist, werden fünf Bindungen gleichmäßig geschwächt, darunter auch die, die das Dienreagens an die Harzsäure ketten. So kommt es dann zur Herauslösung der sauerstofftragenden Brücke, die nach B. A. Arbusow¹⁰⁾ als Bernsteinsäureanhydrid abgespalten wird.

Eine Nachprüfung der Angabe von Arbusow führte jedoch zu dem Ergebnis, daß das Lävopimarsäure-Maleinsäure-Addukt von etwa 260° an bevorzugt Maleinsäureanhydrid abspaltet und dabei eine neue Harzsäure ergibt, die unter Rückbildung des Adduktes mit Maleinsäureanhydrid reagieren kann. So kommt es, daß man bei der Destillation des Maleinsäureanhydrid-Adduktes unter gewissen Bedingungen (Abwesenheit von Wasserdampf, Einhaltung günstiger Temperatur) ein Addukt im Destillat vorfindet, das in Form seiner Komponenten überdestilliert war und sich in Zonen um 200° neu gebildet hatte. Es handelt sich also in dem Falle nicht um eine wahre, sondern eine vorgetäuschte Destillation. Nimmt man die Destillation mit Wasserdampf im Vak. vor, so sind beide Komponenten leicht getrennt zu erhalten. In einer Nebenreaktion bildet sich auch Bernsteinsäureanhydrid.

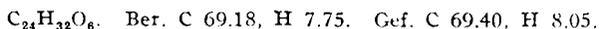
Beschreibung der Versuche.

Addukt der Acetylendicarbonsäure an Lävopimarsäure und dessen thermische Zersetzung.

50 g Abietinsäure ($[\alpha]_D$: -104°) und 23.5 g Acetylendicarbonsäuredimethylester werden zusammen 2 Stdn. auf 190° erhitzt und dann die Schmelze in Methanol mit einem starken Überschuß an Kaliumhydroxyd verseift. Das plötzlich ausfallende Kaliumsalz wird gut mit Alkohol ausgewaschen und analysiert.



Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst und daraus die freie Säure mit verd. Schwefelsäure gefällt. Sie wird in Äther aufgenommen und bleibt beim Abdampfen des Lösungsmittels als Harz zurück (34 g). Krystallisationsversuche verliefen nicht ganz befriedigend. Aus Essigester konnten jedoch Krystalle erhalten werden, die nach nochmaliger Krystallisation bei 16° his 170° schmolzen.



30 g über das Kaliumsalz isoliertes Addukt mit Acetylendicarbonsäure wurden auf bekannte Weise⁴⁾ zersetzt, wobei je 1 Stde. auf 230°, 260° und 300° erhitzt wurde. Es trat keine Entfärbung des Broms durch ein ungesättigtes, gasförmiges Spaltprodukt auf. Auch wurde bei 280–300°/4 mm kein Destillat erhalten. Der Kolbeninhalt (15 g) gab nach 10-stdg. Dehydrierung

¹⁰⁾ Journ. Chim. gén. 2, 806 [1932].

mit 4 g Palladium-Tierkohle bei 310—320° nur schmieriges Produkt, aus dem kein Reten abgetrennt werden konnte.

Thermische Zersetzung des Adduktes von Maleinsäureanhydrid an Lävopimarsäure.

100 g Addukt wurden aus einem Literkolben mit weitem Destillationsansatz und luftgekühlter Glasschlange von etwa 2 cm innerem Durchmesser und einer Länge von etwa 1.50 m schnell mit direkter Flamme bei 5 mm mit Wasserdampf destilliert. Beim Auftreten gelber Zersetzungsdämpfe (gegen 300—310°) wurde die Destillation abgebrochen. An Kolbenrückstand verblieben 10 g Pech. Das Destillat wurde mit Essigester aus der Kühlechlange gelöst. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 85 g. Dieses Rohprodukt wurde 3-mal mit je 400 ccm Wasser ausgekocht. Dann wurden die vereinigten wäbr. Auszüge kalt filtriert, auf dem Wasserbade bis auf 100 ccm und anschließend im Destillationskolben bis zu einer Temp. von 130° eingedampft. Der erstarrende Kolbeninhalt wog 20 g (wasserlöslicher Teil).

Das ausgekochte Harz (64 g) wurde in wenig Aceton unter Reiben zur Krystallisation gebracht: 16 g Krystalle, aus der Mutterlauge nochmals 8 g, insgesamt 24 g. Schmp. 169°, nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester 172°. Mit frisch destilliertem Maleinsäureanhydrid auf 180° erhitzt, ergab die Harzsäure nach Krystallisation aus Eisessig ein Addukt vom Schmp. 227°, dessen Methylester bei 214° schmolz. Im Gemisch mit den entsprechenden Verbindungen der Lävopimarsäure wurden die Schmelzpunkte nicht erniedrigt.

Nachweis von Maleinsäure im wasserlöslichen Teil.

1) 5 g des wasserlöslichen Anteils wurden in 30 ccm Wasser gelöst und mit Brom versetzt. Nach 10 Stdn. im Licht hatte sich die durch Umlagerung gebildete Fumarsäure abgeschieden (1.2 g). Schmp. 285° (im geschl. Röhrchen). Mischschmp. mit Fumarsäure 285°.

2) 5 g wasserlösliches Produkt wurden mit 15 g Abietinsäure ($[\alpha]_D$: —104°) 15 Min. auf 180° erhitzt und die Schmelze mit Wasser ausgekocht. Das Harz gab nach Krystallisation aus Eisessig 5 g Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukt (Schmp. 227°, CH₃-Ester Schmp. 214°), der wasserlösliche Anteil nach Eindampfen und Destillation aus einem Mikrokölbchen ein krystallisierendes Destillat, das, aus Chloroform umkrystallisiert, bei 119—120° schmolz, ebenso im Gemisch mit reinem Bernsteinsäureanhydrid.

3) Quantitative Bestimmung der Maleinsäure: Der krystallisierte, wasserlösliche Teil und reinste Maleinsäure (Schering-Kahlbaum) wurden hierbei gleichartig behandelt. So wurde zunächst in wäbr. Lösung mit $n/2$ -KOH die Säurezahl bestimmt und anschließend die gleiche Lösung bei 0° mit einer beliebigen Kaliumpermanganat-Lösung bis zur bestehenden Violettfärbung (Filterpapier) titriert. Das Ergebnis zeigt folgende Tafel.

	Verbrauch $n/2$ -KOH	Verbrauch an KMnO ₄ - Lösung	% Maleinsäure
1 g Maleinsäure	34.5 ccm	33 ccm	100
1 g Wasserlösl. Säure	30.0 ccm	16 ccm	etwa 55

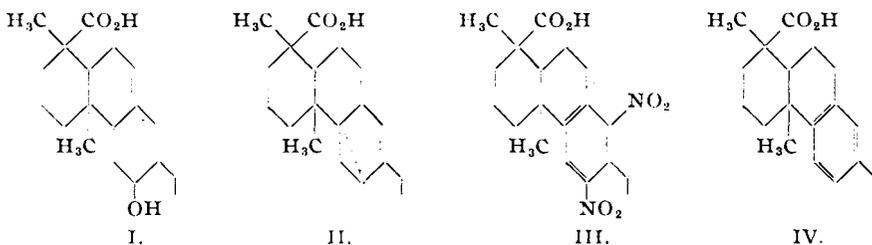
55% der wasserlöslichen, aus dem Harzsäure-Maleinsäure-Addukt abgespaltenen Säuren waren demnach ungesättigt (Maleinsäure).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

204. Wilhelm Sandermann: Studien über Harze, XI. Mitteil.*): Über die Isoabietinsäure, eine neue Harzsäure.

(Eingegangen aus Reinbek, Bez. Hamburg, am 2. Oktober 1943.)

Wie bereits mitgeteilt*), entsteht bei der Pyrolyse des Adduktes von Maleinsäureanhydrid an die bisher bekannten Harzsäuren vom Abietinsäuretyp eine neue Harzsäure vom Schmp. 172° und der Drehung $[\alpha]_D: +21^\circ$. Diese Daten stimmen mit denen der sog. „Anhydro-hydroxy-abietinsäure“ überein, welche L. F. Fieser und W. P. Campbell¹⁾ durch Erhitzen von Hydroxyabietinsäure auf 200° gewannen. Da die Hydroxyabietinsäure in Eisessig in die bekannte Dehydroabietinsäure mit aromatischem Ring (IV) überging, schrieben ihr Fieser und Campbell die Formel I zu, während sie für die Anhydrohydroxyabietinsäure die Formel II mit einem Dreiring in Erwägung zogen. Für diese Formulierung schien zu sprechen, daß die Anhydrohydroxyabietinsäure sich gegen Brom und Permanganat als ungesättigt erwies, aber dennoch die schon bekannte Dinitroabietinsäure (III) ergab.



Es zeigte sich nun die überraschende Tatsache, daß auch die rechtsdrehende Harzsäure aus dem Addukt mit Maleinsäureanhydrid alle Eigenschaften der Anhydrohydroxyabietinsäure besaß. So war sie ungesättigt gegen Brom und Permanganat und bildete eine Dinitroabietinsäure vom Schmp. 182—185° (CH_3 -Ester Schmp. 189°, $[\alpha]_D: +53^\circ$), wie sie aus der Dehydroabietinsäure IV leicht entsteht. Darüber hinaus gab die neue Harzsäure mit Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäureester Addukte, die mit denen aus Lävopimarsäure identisch waren. Durch Dien-Titration wurde nachgewiesen, daß die Säure 100-proz. mit Maleinsäureanhydrid reagiert. Mithin kann sie nicht aus Mischkrystallen mit einem Gehalt an der leicht nitrierbaren Dehydroabietinsäure (IV) bestehen. Die Additionsfähigkeit gegenüber Dienreagenzien ist mit der Konstitution II nicht in Einklang zu bringen, da schon Aromatisierung des Ringes eintreten würde, ehe sich die Dienkomponente an das konjugierte System anlagern könnte. Falls außer

*) X. Mitteil. s. vorangehende Arbeit.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 159 [1938].