

Zur Analyse der Verbindung wird die Zersetzung durch verd. Natronlauge ausgenützt. Man schwemmt das Salz in Wasser auf, setzt 90% der berechneten Menge an Natronlauge zu, erwärmt kurz und titriert nach der Filtration zu Ende. 292.6 mg Monohydrochlorid verbrauchten 7.74 ccm 0.1 *n* NaOH; ber. 7.76 ccm.

Die Gewichtszunahme von 345.0 mg Monohydrochlorid in einer Chlorwasserstoffatmosphäre betrug 36.1 mg; ber. 33.4 mg. Die Differenz dürfte durch Adsorption bedingt sein. Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt.

HEINRICH WIENHAUS und BERNARD MARCHAND

Zur Chemie der Harze, V¹⁾

Über die Dihydroxy-oxyl-aeopimarsäure

Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt

(Eingegangen am 11. November 1957)

Die Isolierung der freien Dihydroxy-oxyl-aeopimarsäure aus dem Gemisch der Oxydationsprodukte der Aeopimarsäure mit Permanganat wird beschrieben, ferner werden die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung angegeben.

In der III. Mitteil.¹⁾ hatte der eine von uns gezeigt, daß bei der Oxydation von Aeopimarsäure mit Permanganat neben anderen Produkten eine „Dihydroxy-oxylsäure“ gebildet wird, die aus dem Gemisch der übrigen Verbindungen als Methyl-ester isoliert werden konnte. Als Ausgangsmaterial brauchte dabei nicht unbedingt reine Aeopimarsäure benutzt zu werden, die ja immer noch ziemlich schwierig darstellbar ist. Das an Aeopimarsäure reiche Gemisch der ursprünglichen Kiefernharzsäuren erwies sich dafür als ebenso gut geeignet. Es gelang damals, die Struktur der neuen Verbindung in wesentlichen Zügen aufzuklären. Nachdem einige Zeit später die damals noch unbekannt Lage des konjugierten Systems der Aeopimarsäure entsprechend Formel I bestimmt worden war²⁾, konnte SANDERMANN die Formel II für die „Dihydroxy-oxylsäure“ ableiten³⁾.

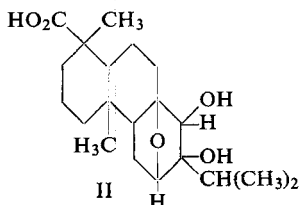
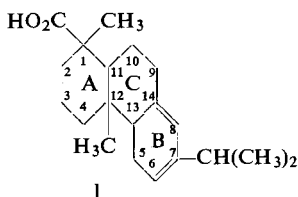
1. *Darstellung der freien Säure:* 1952 wurde die Bearbeitung der „Dihydroxy-oxylsäure“ von uns wieder aufgenommen, welche, wie erwähnt, nur in Form ihres Methyl-esters gewonnen worden war, während die freie Säure noch unbekannt war.

¹⁾ I. Mitteil.: H. WIENHAUS, H. RITTER und W. SANDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2198 [1936]; II. Mitteil.: H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, ebenda **69**, 2202 [1936]; III. Mitteil.: H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, ebenda **71**, 1094 [1938]; IV. Mitteil.: H. WIENHAUS und K. MUCKE, ebenda **75**, 1830 [1942].

²⁾ S. S. MALEWSKAJA, J. appl. Chim. **13**, 1085 [1940]; C. **1941** I, 1085; B. A. ARBUSOW, Bull. Acad. Sci. UdSSR, Cl. Sci. chim. **1940**, 95; C. **1942** II, 892.

³⁾ W. SANDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 154 [1941].

Ihre Reindarstellung gelang auf folgendem Wege: Aus den alkoholischen Lösungen des Rohgemisches der Oxydationsprodukte scheidet sich beim Versetzen mit alkoholischem Ammoniak ein kristallisiertes Salz ab, das sich als das reine Ammoniumsalz der „Dihydroxy-oxydsäure“ erwies. Aus diesem ließ sich nach Lösen in wäßriger Kalilauge durch Versetzen mit Salzsäure die schwerlösliche freie „Dihydroxy-oxydsäure“ amorph gewinnen. Von ihr ausgehend, konnten noch drei kristallisierte Formen dargestellt werden, zwei makrokristalline, von denen die eine Kristallwasser, die andere Kristallalkohol enthält, und eine mikrokristalline (Lösungsmittelfrei), mit analytisch richtiger Zusammensetzung; nur die letztgenannte zeigt einen scharfen Schmelzpunkt (177°).



2. *Ausbeuten*: Die Ausbeuten an freier Säure bei Einsatz ursprünglicher Kiefernharzsäure oder reiner Laevopimarsäure entsprechen ungefähr denen des Methyl-esters, wie sie von WIENHAUS und SANDERMANN erhalten worden waren, nämlich im ersten Falle etwa 10%, bei Einsatz der reinen Laevopimarsäure etwa 30%. Da das Ammoniumsalz, wie eine Untersuchung mit reiner „Dihydroxy-oxydsäure“ zeigte, in Alkohol recht schwer löslich ist, war es wahrscheinlich, daß bei der Reaktion auch wirklich nicht mehr als 30% „Dihydroxy-oxydsäure“ entstehen. Eine genaue quantitative Untersuchung unter Kombination von Ammoniumsalzfällung und Reinigung über den Methyl-ester ergab in der Tat eine Ausbeute von 35% d. Th. Auch Abänderungen des Oxydationsverfahrens führten zu keiner Änderung der Ausbeute.

3. *Salzbildung*: Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser in der Kälte mäßig, in der Hitze sehr leicht löslich. Das Ammoniumsalz ist in Wasser und Methanol leicht löslich, in Äthanol ziemlich schwer löslich und in Isopropylalkohol völlig unlöslich. Die Erdalkalisalze sind im Unterschied zur Ausgangsharzsäure in Wasser leicht löslich.

4. *Qualitative Oxydationsversuche*: Die Alkalisalze der freien Säure zeigen in wäßriger Lösung gegenüber wasserlöslichen Oxydationsmitteln eine bedeutend größere Reaktionsfähigkeit als der wasserunlösliche Ester. Dieser wird von wäßrigem Permanganat äußerst träge angegriffen. Dagegen reduziert die alkalische Lösung der Säure Permanganat ziemlich schnell zu Manganat. Das Manganat zeigt jedoch im Gegensatz zu seinem Verhalten gegenüber der Laevopimarsäure keine Oxydationswirkung mehr auf die „Dihydroxy-oxydsäure“. Bei hydrogencarbonatalkalischer Reaktion wirkt Permanganat nur äußerst langsam ein. Dabei ist jedoch auch nach Verbrauch größerer Mengen des Oxydationsmittels kein Aufhören der Wirkung festzustellen.

5. *Glykospaltung mit Bleitetraacetat*: WIENHAUS und SANDERMANN hatten bereits festgestellt, daß der Methyl-ester mit Bleitetraacetat lebhaft reagiert, was infolge der

1,2-Diolgruppierung zu erwarten war. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich jedoch keine definierte Verbindung isolieren. Erneute Versuche ergaben, daß der Methylester, gelöst in einem indifferenten Lösungsmittel wie Benzol oder Chloroform, genau die zu erwartende Menge von einem Mol. Bleitetraacetat verbraucht. Aber schon Spuren von Feuchtigkeit bewirken einen schnellen Mehrverbrauch. In wasserhaltigem Eisessig werden in einer Stunde 4 Moll. Bleitetraacetat umgesetzt.

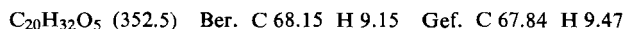
Über die noch ungeklärten Fragen nach dem Ablauf der Bildungsreaktion der „Dihydroxy-oxydsäure“, ferner über den der Reaktion des Bleitetraacetats mit dem Ester und der freien Säure bei Gegenwart und Abwesenheit von Wasser wurden von dem einen von uns weitere Untersuchungen ausgeführt, über die demnächst an anderer Stelle berichtet werden wird.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der „Dihydroxy-oxydsäure“ aus ursprünglicher Kiefernharzsäure

a) *Ausgangsmaterial und Oxydationsverfahren:* An Stelle der umkristallisierten Kiefernharzsäure, die WIENHAUS und SANDERMANN als Ausgangsmaterial angewandt hatten, benutzten wir das aus dem rohen Balsam freiwillig auskristallisierte Harzsäuregemisch. Oxydation und Aufarbeitung wurden im wesentlichen nach der Vorschrift von WIENHAUS und SANDERMANN ausgeführt. Die Ausbeute an reiner „Dihydroxy-oxydsäure“ war etwas geringer als die seinerzeit in Form des Methylesters erhaltene, da das Ausgangsmaterial noch Terpentinöl und andere Verunreinigungen enthielt.

b) *Isolierung der freien Säure über das Ammoniumsalz und Reindarstellung:* Aus 150 g Ausgangsmaterial wurden 77 g oxydiertes Säuregemisch erhalten. Diese Menge wurde in 150 ccm 95-proz. Äthanol in der Wärme gelöst, abgekühlt und mit Ammoniak gesättigt. Es kristallisierten alsbald 16 g Ammoniumsalz aus der Lösung aus. Dieses wurde in 2n KOH gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die „Dihydroxy-oxydsäure“ als amorpher Niederschlag ausgefällt. Dieser wurde in 75 ccm Alkohol gelöst und filtriert. Aus der stark eingengten und abgekühlten Lösung kristallisierte die kristallalkoholhaltige Säure in farblosen Nadeln aus. Die Mutterlauge lieferte beim Einleiten von Ammoniak weiteres Ammoniumsalz, das wie oben weiter behandelt wurde. Insgesamt wurden ca. 11 g kristallalkoholhaltige Säure erhalten. Aus dieser wurden durch 24stdg. Trocknen bei 70° 10 g lösungsmittelfreie Säure gewonnen. Schmp. 177–178° (nach KOFLER).



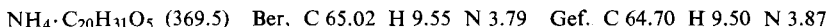
2. *Darstellung der kristallwasserhaltigen Säure:* Eine Lösung von 7 g amorpher Säure in 15 ccm 90-proz. Äthanol wurde mit 15 ccm Wasser versetzt und solange erwärmt, bis eine homogene Mischung entstanden war. Beim Abkühlen bildete sich eine zweite, schwere Flüssigkeitsschicht aus, die nach und nach unter Abscheidung großer prismatischer Kristalle der krist. Säure verschwand. Ausb. 6.9 g.

3. Salze

a) *Kaliumsalz:* 3.5 g krist. Säure wurden in 8 ccm 2n KOH bis zur Lösung erwärmt, dann abgekühlt. Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 2 g; das Salz konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es unvermeidbar Kaliumhydroxyd einschließt.

b) *Das Natriumsalz* wurde wie das Kaliumsalz dargestellt. Ausb. aus 3.5 g Säure 3.2 g Salz

c) *Ammoniumsalz*: Die Lösung von 3.5 g Säure in 35 ccm Isopropylalkohol wurde mit 35 ccm ammoniakgesätt. Isopropylalkohol versetzt. In kurzer Zeit schieden sich die feinen Blättchen des Ammoniumsalzes ab. Ausb. 3.65 g (quantitativ).



4. *Darstellung reiner Laevopimarsäure*: Bei der Darstellung der reinen Laevopimarsäure wurde im wesentlichen nach dem Verfahren von G. C. HARRIS und Th. F. SANDERSON⁴⁾ vorgegangen. Diese Säure wurde hierbei übrigens erstmalig von uns präparativ in größerer Menge aus ursprünglicher Kiefernharzsäure dargestellt⁵⁾.

Die Lösung von 135 g abgeschleuderter Harzsäure in 270 g Aceton wurde mit einer Lösung von 80 g 2-Amino-2-methyl-propanol-(1) in 80 g Aceton versetzt. Ausb. 200 g Aminsalz, $[\alpha]_{\text{D}}$: -80° (1 g in 100 ccm 94-proz. Alkohol). Es wurde solange aus 93-proz. Alkohol umkristallisiert, bis der Drehwert auf -217° angestiegen war. Dazu war 7malige Umkristallisation erforderlich. Zur Aufarbeitung auf die freie Säure wurde entsprechend den Angaben von HARRIS und SANDERSON das Salz durch Schütteln mit Äther und Borsäure zersetzt, die erhaltene ätherische Lösung der freien Laevopimarsäure abgedampft und 16 g Rohsäure als Rückstand erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden 12 g reine Säure gewonnen, $[\alpha]_{\text{D}}$: -277° (1 g in 100 ccm 94-proz. Alkohol). Aus den Mutterlaugen wurden durch Eindampfen und Umkristallisieren usf. weitere 30 g reine *Laevopimarsäure* dargestellt.

5. *Quantitative Bestimmung der Ausbeute aus reiner Laevopimarsäure*: Die Oxydation wurde nach WIENHAUS und SANDERMANN ausgeführt. Bei der Aufarbeitung kombinierten wir jedoch Ammoniumsalzfällung und Isolierung als Methylester in folgender Weise: Das erhaltene Rohprodukt der oxydierten Säure wurde in Isopropylalkohol gelöst und durch Zusatz einer Lösung von Ammoniak in Isopropylalkohol das Ammoniumsalz der „Dihydroxy-oxydsäure“ quantitativ ausgefällt. Das erhaltene Ammoniumsalz ist durch Salze anderer saurer Verbindungen stark verunreinigt. Zur Bestimmung der in ihm enthaltenen Reinsäure wurde daraus zunächst, wie oben angegeben, eine unreine amorphe „Dihydroxy-oxydsäure“ gewonnen, mit äther. Diazomethan in den Methylester übergeführt und dieser durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert.

Der Ester ist in Cyclohexan sehr schwerlöslich. Beim Schütteln des unreinen Produktes gingen die Beimengungen in Lösung, während ein völlig reiner Methylester vom Schmp. 282° zurückblieb. Aus 6.04 g reiner Laevopimarsäure wurden 2.1 g Ester gewonnen (35 % d. Th.).

6. *Quantitative Untersuchung der Umsetzung von Dihydroxy-oxyd-laevopimarsäure mit Bleitetraacetat*

a) bei *Abwesenheit* von Wasser: Man versetzte eine Lösung von 2.1952 g Bleitetraacetat in 150 ccm Chloroform mit einer Lösung von 1.4659 g des Methylesters in Chloroform, ließ 10 Min. stehen und gab eine Lösung von 0.5 g Kaliumjodid, 50 ccm Wasser und 3 ccm Eisessig zu. Das ausgeschiedene Jod verbrauchte 17.55 ccm n_{10} Thiosulfat, entspr. 2.037 Äquivv. Bleitetraacetat pro Mol Ester oder 1.02 Mol.

b) in wäßrigem Eisessig: Eine Lösung von 0.2247 g Ester in wenig Eisessig versetzte man mit 55 ccm einer Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig ($n = 0.1600$) und 5 ccm Wasser und titrierte nach 4 Stdn. mit Kaliumjodid und n_{10} Thiosulfat zurück: 36.7 ccm, daraus errechneter Verbrauch an Bleitetraacetat: 8.4 Äquivv. = 4.2 Mol pro Mol Ester.

4) J. Amer. chem. Soc. 70, 338 [1948].

5) In kleineren Mengen nach dem Alkalisalzverfahren: M. HESSENLAND, G. STEFANI und M. LEO, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2473 [1936].