

BERNARD MARCHAND

Zur Chemie der Harzsäuren, I

## Die Oxydation des Laevopimarsäure-methylesters mit Kaliumpermanganat in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt

(Eingegangen am 18. November 1957)

Bei der Oxydation von Laevopimarsäure-methylester mit Kaliumpermanganat in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurde als Reaktionsprodukt Dehydro-abietinsäure-methylester erhalten.

Bei der Oxydation von Laevopimarsäure (I) in wäßrig-alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat werden je nach der angewandten Menge des Oxydationsmittels verschiedene Produkte erhalten. H. WIENHAUS und W. SANDERMANN setzten soviel Permanganat zu, als noch rasch verbraucht wurde, und erhielten dabei eine Dihydroxyoxydsäure (II), die sie in Form ihres Methylesters isolierten<sup>1)</sup>. RUZICKA und Mitarbeiter<sup>2,3)</sup> erhielten bei Anwendung von nur zwei Äquivalenten die Dihydroxyverbindungen IIIa und b. In allen Fällen konnten diese nur in mäßigen Ausbeuten gewonnen werden, und die Hauptmenge der Oxydationsprodukte, die als schwer trennbare Gemische vorlagen, blieb ihrer Natur nach unbekannt. Es ist auch noch nicht geklärt, ob die Verbindungen, die RUZICKA gewann, als Vorstufen der Säure von WIENHAUS anzusehen sind, oder ob die letztere auf einem unabhängigen Wege entsteht. WIENHAUS und dem Verfasser dieses Berichtes gelang es dann, die bisher nur in Form ihres Methylesters isolierte Säure II auch frei in 35-proz. Ausbeute zu gewinnen<sup>4)</sup>.

Um weitere Aufschlüsse über den Verlauf der in ihren Hauptpunkten noch rätselhaften Reaktionen zu gewinnen und womöglich auch die Ausbeute an definierten Verbindungen zu erhöhen oder ein Zwischenprodukt zu fassen, wurde die Reaktion unter möglichst milden Bedingungen in Aceton und in Pyridin untersucht. Um Komplikationen durch Ausscheidung schwerlöslicher Salze zu vermeiden, wurde nicht die freie Säure, sondern ihr Methylester benutzt.

Besonders übersichtlich verlief die Reaktion in Aceton bei  $-10^{\circ}$ . Bei stufenweiser Zugabe des Permanganats wurde dieses zunächst recht langsam verbraucht. Sowie jedoch eine gewisse Menge Mangandioxyd entstanden war, wurden weitere Mengen rasch umgesetzt, und zwar bis zu insgesamt 2 Äquivalenten. Darüber hinaus kam der Verbrauch des Permanganats zum Stillstand. Als einziges Reaktionsprodukt wurde fast reiner Dehydro-abietinsäure-methylester (IV) in 76%-proz. Ausbeute erhalten. Prinzipiell das gleiche Ergebnis zeigte die Reaktion in Pyridin; auch hier

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1094 [1938].

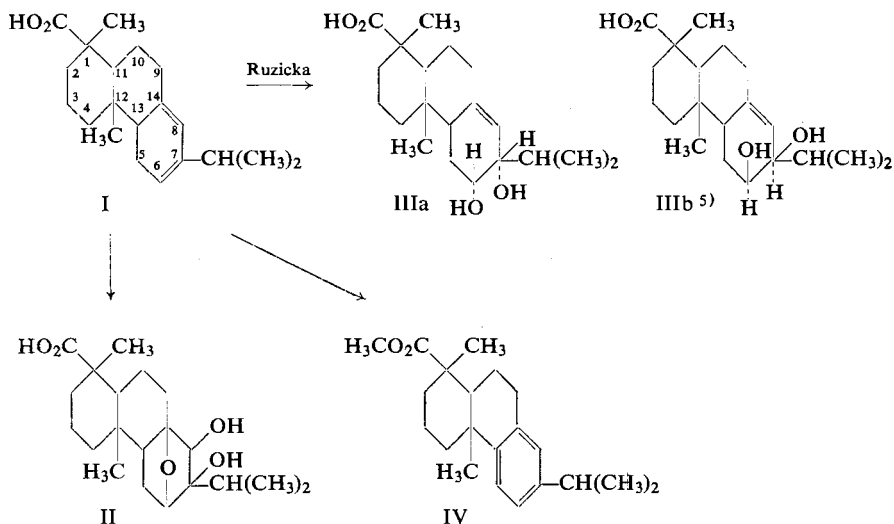
2) L. RUZICKA, R. G. R. BACON, R. LUKES und J. D. ROSE, Helv. chim. Acta 21, 583 [1938].

3) L. RUZICKA und ST. KAUFMANN, Helv. chim. Acta 24, 1425 [1941].

4) H. WIENHAUS und B. MARCHAND, Chem. Ber. 91, 401 [1958], vorstehend.

war eine Initialzeit zu beobachten. Jedoch wurden nicht, wie zu erwarten, nur 2 Äquivalente verbraucht, sondern 4. Da dasselbe Endprodukt gebildet wurde und für dieses nur 2 Äquivalente erforderlich sind, muß angenommen werden, daß in diesem Falle das Lösungsmittel Pyridin oxydiert wurde.

Damit ist eine besonders einfache neue Darstellungsmethode der Dehydro-abietinsäure gefunden, die bisher nur, von der Abietinsäure ausgehend, in zum Teil etwas undurchsichtigen Reaktionsfolgen gewonnen werden konnte. Die an sich unerwartete Dehydrierung eines konjugierten Cyclohexadien-Systems zu einem aromatischen, unter der Einwirkung von Permanganat unter so milden Bedingungen, ist bemerkenswert und wird weiter an ähnlichen Systemen untersucht.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### Darstellung von Dehydro-abietinsäure-methylester (IV)

1. In Aceton: 500 ccm Aceton wurden mit 20 g Kaliumpermanganat mehrere Stunden geschüttelt und vom Ungelösten durch eine Glasfritte abfiltriert. 20 ccm 1 *n* Oxalsäure verbrauchten 39 ccm der acetonischen Permanganatlösung, die demnach etwa 0.1 Mol/l enthielt. Eine Lösung von 3.16 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) *Laevopimarsäure-methylester* in 100 ccm Aceton wurde bei  $-15^\circ$  mit der Permanganatlösung nach Maßgabe ihres Verbrauchs versetzt, zuerst in Portionen von 10 ccm, ab 60 ccm von 1 ccm. Das Permanganat wurde zu Anfang sehr langsam, später mit wachsender Geschwindigkeit verbraucht. Nach Zusatz von ca. 70 ccm verlangsamte sich der Verbrauch, also bei Zusatz von ca. 2.1 Äquivv. Sauerstoff pro Mol Ester. Die Reaktion war damit beendet. Zur Aufarbeitung wurde vom Mangandioxyd abgesaugt, mit Aceton nachgewaschen und die Aceton-Lösung abdestilliert. Es hinterblieben 3 g eines zähflüssigen Öls, das in Cyclohexan aufgenommen wurde. Man saugte von geringen festen Verunreinigungen ab und verrieb den Rückstand nach Abdunsten des Cyclohexans mit wenig Methanol; er erstarrte dabei völlig zu einem fast trockenen Kristallbrei. Dieser wurde

5) Strukturformel von III a und b noch nicht sicher festgestellt.

abgesaugt, mit einigen Tropfen Methanol nachgewaschen und getrocknet. Ausb. 2.3 g (76 % d. Th.). Schmp. 63–65° (aus der gleichen Gew.-Menge Methanol umkrist.);  $[\alpha]_D$ : +64° ( $c = 1\text{g in } 10\text{ ccm Äther}$ ).

2. In Pyridin: 1.58 g *Laevopimarsäure-methylester* ( $1/200$  Mol) wurden in 50 ccm Pyridin (über Permanganat dest.) gelöst und eine gesätt. Lösung von Kaliumpermanganat in Pyridin (Gehalt: 0.44 Mol/l) zugegeben. Die Lösung wurde zu Anfang in Portionen von 5, dann von 10 ccm zugegeben, wobei jedesmal bis zur Entfärbung gewartet wurde. Nach Zugabe von 150 ccm flockte das Mangandioxyd aus und die Rotfärbung blieb bestehen. 150 ccm, entspr.  $2/100$  Äquivalenten; es waren also pro Mol Ester ca. 4 Äquivv. verbraucht worden. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden 1.35 g eines dickflüssigen Öls erhalten, das beim Animpfen mit dem Dehydro-ester völlig erstarrte. Das noch nicht ganz reine Produkt schmolz bei 62–63°,  $[\alpha]_D$ : +50° ( $c = 1\text{g in } 10\text{ ccm Äther}$ ), war also ziemlich reiner Dehydroester.

## BERNARD MARCHAND

Zur Chemie der Harzsäuren, II<sup>1)</sup>

### Die Hydroxylierung von *Laevopimarsäure* und ihrem Methylester mit Hilfe von Osmiumtetroxyd

Aus dem Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt

(Eingegangen am 18. November 1957)

Es werden die schrittweise Hydroxylierung der beiden Doppelbindungen der *Laevopimarsäure* bzw. ihres Methylesters mit Hilfe von Osmiumtetroxyd bzw. Osmiumtetroxyd-Pyridin-Komplex beschrieben und für die erhaltenen Di- und Tetrahydroxy-Verbindungen die wahrscheinlichen Struktur- und Konfigurationsformeln aufgestellt.

Die Einwirkung von Permanganat auf *Laevopimarsäure* führt zu einem komplizierten Gemisch von zum Teil noch nicht bekannten Oxydationsprodukten<sup>2)</sup>. Da nach R. CRIGEE<sup>3)</sup> die Hydroxylierung von Doppelbindungen mit Osmiumtetroxyd die gleichen Ergebnisse liefert wie die Einwirkung von Permanganat nach WAGNER, jedoch ungestört von Nebenreaktionen und Überoxydationen, wurde die Reaktion der *Laevopimarsäure* bzw. ihres Methylesters mit jenem Reagenz studiert.

Die Versuche ergaben, daß *Laevopimarsäure* oder ihr Methylester nur ein Mol. Osmiumtetroxyd oder Osmiumtetroxyd-Pyridin-Komplex anlagern. Dabei konnte nur das Addukt des Esters mit Osmiumtetroxyd-Pyridin in gut kristallisierter Form ge-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. MARCHAND, Chem. Ber. **90**, 405 [1958], vorstehend.

<sup>2)</sup> H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, „Zur Chemie der Harze“ III., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1094 [1938]; L. RUZICKA, R. G. R. BACON, R. LUKES und J. D. ROSE, Helv. chim. Acta **21**, 583 [1938]; L. RUZICKA und ST. KAUFMANN, ebenda **24**, 1425 [1941].

<sup>3)</sup> R. CRIGEE, Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 [1936].