

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, II¹⁾

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 Oxydationsprodukten²⁾. Da nach R. CRIGEE³⁾ 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-

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

²⁾ H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, „Zur Chemie der Harze“ III., Ber. dtsh. 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].

³⁾ R. CRIGEE, Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 [1936].

wonnen werden. Die Kristalle erwiesen sich als nicht einheitlich, $\frac{2}{3}$ davon sind in Äther leicht, $\frac{1}{3}$ in Äther schwer löslich, nur das letztere kann mit Natriumsulfit zerlegt werden, während das leichtlösliche Isomere dabei zum größten Teil in einen nicht mehr spaltbaren Diester⁴⁾ übergeht. Aus beiden Isomeren können durch Umestern mit Mannit⁴⁾ die ihnen zugrunde liegenden Diöle I und II gewonnen werden.

I und II lagern kein Osmiumtetroxyd an, wohl aber nach längerer Einwirkungsdauer den Osmiumtetroxyd-Pyridin-Komplex. Die neuen Addukte schienen einheitlich zu sein. Sie ließen sich sowohl durch Verkochen mit Sulfit als auch durch Umestern mit Mannit aufspalten. Bisher konnte nur aus dem Addukt von I mit Sicherheit eine Tetrahydroxy-Verbindung erhalten werden. Das Addukt von II lieferte eine Verbindung, die wahrscheinlich in der Hauptsache ebenfalls aus einer Tetrahydroxy-Verbindung bestand, die jedoch noch nicht rein dargestellt werden konnte.

Orientierende Versuche mit der *freien Säure* führten zu Addukten, die nicht in isomere Verbindungen aufgespalten werden konnten. Dagegen ließ sich das nach dem Mannit-Verfahren gewonnene Gemisch der freien Säuren in die Einzelkomponenten zerlegen. Ihre Methylester erwiesen sich identisch mit den direkt durch Hydroxylierung aus dem Laevopimarsäure-methylester erhaltenen Verbindungen.

Die *katalytische* Hydroxylierung der Laevopimarsäure und ihres Esters mit Hilfe von Osmiumtetroxyd ist weder nach dem Verfahren von K. A. HOFMANN⁵⁾ noch nach dem von MILAS⁶⁾ durchführbar. Das eingesetzte Osmiumtetroxyd geht ziemlich bald in den reaktionsträgen Diester von I über und wird dadurch den katalytischen Übertragungsreaktionen entzogen.

Zur Kenntnis von Struktur und Konfiguration der erhaltenen Verbindungen sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, jedoch können schon jetzt auf Grund der Reaktionen und aus der Betrachtung von Strukturformeln und Atomkalottenmodellen (Briegleb-Stuart) Vermutungen angestellt werden. Da die zweite Doppelbindung sowohl bei I als auch bei II bedeutend schwieriger Osmiumtetroxyd anlagert, dürfte es sich in beiden Verbindungen um dieselbe schwerer zugängliche Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 14 handeln. Demnach muß die Addition des Osmiumtetroxyds bei I und II an derselben Doppelbindung — nämlich zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7 — stattgefunden haben, und beide Isomere würden die Struktur von 6,7-Dihydroxy-laevopimarsäure-methylestern besitzen. I unterscheidet sich von II durch die außerordentlich leichte Bildung seines Diesters. Daraus folgt, daß in I die Hydroxygruppen besonders leicht zugänglich sein müssen. Die Betrachtung der Kalottenmodelle der α,α -⁷⁾ und β,β -Form zeigt, daß in der α,α -Verbindung die Hydroxygruppen von den anderen Atomen weitgehend eingehüllt werden, während sie bei der β,β -Form herausragen. Danach ist I die β,β - und II die α,α -Konfiguration zuzuschreiben. Bei Annahme dieser Konfiguration von I ergibt weiterhin die Betrachtung des Kalottenmodells, daß eine zweite Anlagerung nur in der β,β -Konfiguration möglich ist. Von der anderen Seite

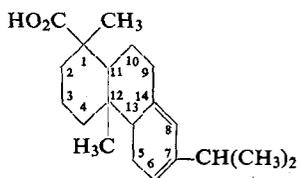
4) R. CRIEGEE, B. MARCHAND und H. WANNOWIUS, Liebigs Ann. Chem. **550**, 99 [1942].

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3329 [1912]; **46**, 1657 [1913].

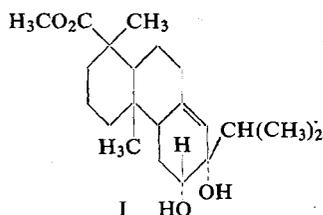
6) N. A. MILAS und L. S. MALONEY, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1841 [1940]; C. **1941** I, 2099.

7) FIESER und FIESER, Natural Products Related to Phenanthrene, 3. Aufl., Reinhold Publ. Corp. 1949.

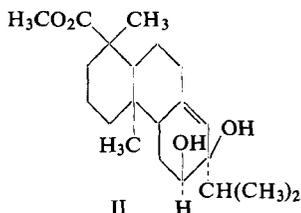
her wird die Doppelbindung von der Isopropylgruppe abgeschirmt. Danach ist für die Tetrahydroxy-Verbindung die Struktur und Konfiguration des 6.7- β,β , 8.14- β,β -Tetrahydroxy-laevopimarsäure-methylesters zu vermuten.



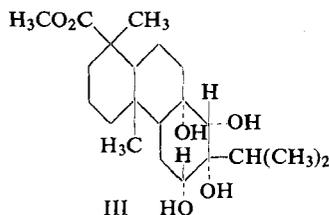
Laevo-pimarsäure



I



II



III

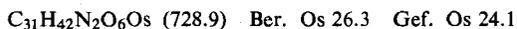
RUZICKA und Mitarbeiter²⁾ erhielten bei der Oxydation von Laevopimarsäure mit Kaliumpermanganat zwei verschiedene Dihydroxysäuren; die eine von ihnen lieferte einen Methylester vom Schmp. 138–140°. Mit ihr dürfte die von mir erhaltene Verbindung I identisch sein, zumal sie auch sonstige übereinstimmende Eigenschaften zeigt (Kristallform). Der Methylester der anderen Säure von RUZICKA ist wahrscheinlich mit II identisch. Ruzicka konnte diese Substanz nicht kristallisiert erhalten. Das dürfte daran liegen, daß – in Übereinstimmung mit eigenen Erfahrungen – die quantitative Trennung der beiden freien Säuren und damit die Reindarstellung äußerst schwierig ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Osmiumtetroxyd-Pyridin-Addukte des Laevopimarsäure-methylesters: Eine Lösung von 3.165 g *Laevopimarsäure-methylester* in 30 ccm Äther wurde mit 2 ccm Pyridin vermischt und mit einer Lösung von 2.542 g Osmiumtetroxyd in 30 ccm Äther unter anfänglicher Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung versetzt. Nach einiger Zeit kristallisierte ein Pyridin-Addukt in feinen Nadeln aus. Die äther. Lösung wurde nach 10 Stdn. von den fest an der Wand haftenden Kristallen dekantiert und diese mehrere Male mit Äther dekantierend gewaschen. Ausb. 2.13 g. Zur Analyse wurden 0.15 g mit CrO_3 und H_2SO_4 destilliert, das OsO_4 in KJ-Lösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert.



Die äther. Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Ausb. 6 g amorpher Lack. Dieser wurde in wenig Äther gelöst und mit Cyclohexan gefällt: Braunes halbfestes Öl, das nach und nach in gut ausgebildete Nadeln überging.



(Abweichender Osmiumwert durch eingeschlossenes Pyridin bedingt.)

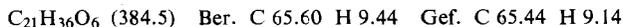
6.7- β , β -Dihydroxy-laevopimarsäure-methylester (I): Die Lösung von 6 g amorphem ätherlöslichem *Os-Addukt* in 300 ccm 2*n* methanol. KOH wurde mit 30 g Mannit bis zur Auflösung geschüttelt und anschließend 10 Stdn. stehengelassen, dann mit 2 l Wasser verdünnt: Es schied sich ein reinweißes Kristallinat von langen, dünnen Nadeln aus; Ausb. 2 g (80 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus der 4fachen Menge Methanol Schmp. 138–140°.



6.7- α , α -Dihydroxy-laevopimarsäure-methylester (II): 2.13 g des in Äther schwerlöslichen *Os-Adduktes* wurden in möglichst wenig Methanol gelöst, mit 30 g Mannit und mit 200 ccm 2*n* wäbr. KOH versetzt. Die erhaltene Emulsion wurde 1 Stde. geschüttelt: Reinweißer Niederschlag von II. Ausb. 1.05 g (quantitativ). Aus wäbr. Methanol umkristallisiert: Rhombische Blättchen. Schmp. 118–120°.



Tetrahydroxy-laevopimarsäure-methylester (III): Die Lösung von 3.48 g I in 10 ccm Pyridin wurde mit einer Lösung von 2.54 g OsO₄ versetzt, nach 10 Stdn. das Pyridin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand, wie bei II beschrieben, aufgearbeitet. Rohausb. an III 2.5 g. Das Produkt wurde aus der 100fachen Menge 25-proz. Äthanol umkristallisiert. Schmp. 192–194°.



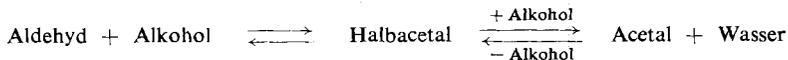
ERNST SCHMITZ

Herstellung von Acetalen in alkalischem Medium¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof
(Eingegangen am 20. November 1957)

Formaldehyd, die drei Nitro-benzaldehyde, Iso- und Terephthal-dialdehyd lassen sich mit Dimethylsulfat und Alkali in Acetale überführen. *o*-Phthal-dialdehyd gibt unter den gleichen Bedingungen 1.3-Dimethoxy-phthalan.

Alle bekannten Verfahren zur Überführung von Aldehyden in Acetale beruhen darauf, daß das sich in Anwesenheit von *Säure* einstellende Gleichgewicht



entweder weitgehend auf der rechten Seite liegt oder durch Abfangen des Wassers nach der Seite des Acetals hin verschoben wird²⁾.

Zwar gibt es einige Verfahren, die es gestatten, aus Aldehydderivaten in Gegenwart von Alkali Acetale herzustellen, jedoch war es bisher nicht möglich, in alkalischem Medium die Aldehyde selbst zu acetalisieren.

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: E. SCHMITZ, Angew. Chem. **68**, 375 [1956].

²⁾ Zusammenfassung in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band VII, I, S. 418, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1954.