

72. Zur Kenntnis der Diterpene

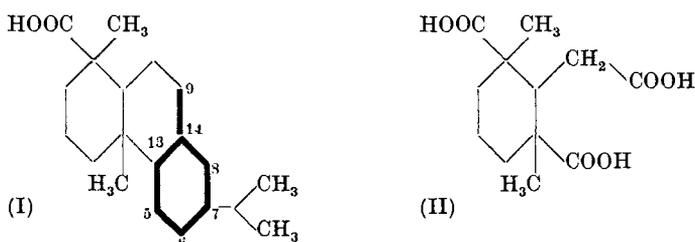
(34. Mitteilung)¹⁾

Über Entstehung und Abbau der Tetraoxy-abietinsäure

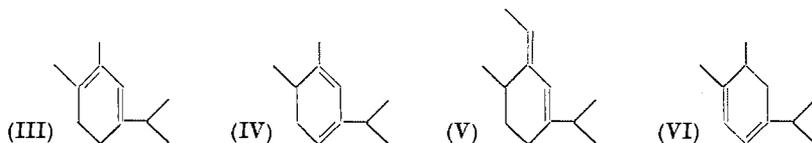
von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(2. IV. 38.)

Auf Grund der Isolierung der Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (II) bei der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat war es sicher gestellt, dass sich die Doppelbindungen der Abietinsäure nur an den in der Formel I dick ausgezogenen Stellen befinden können²⁾. Die Bildung einer Additionsverbindung von Maleinsäure-anhydrid an Abietinsäure sprach für Konjugation der beiden Doppelbindungen in ein- und demselben Ring, also dem untersten Sechsring³⁾. Die



Entstehung von Isobuttersäure bei der Ozonisation und bei der Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat machte die Nachbarschaft einer Doppelbindung zur Isopropylgruppe wahrscheinlich⁴⁾. Als später gezeigt werden konnte, dass sich das Additionsprodukt an Maleinsäure-anhydrid von der Lävopimarsäure ableitet⁵⁾, war wieder die Möglichkeit gegeben, dass die eine Doppelbindung der Abietinsäure auch die Lage 9—14 (im mittleren Ring) einnehmen könnte⁶⁾. Ferner war danach auch eine nicht konjugierte Lage der Doppelbindungen bei der Abietinsäure in Erwägung zu ziehen.



¹⁾ 33. Mitt. Helv. **21**, 364 (1938).

²⁾ Ruzicka, Goldberg, Huyser und Seidel, Helv. **14**, 545 (1931).

³⁾ Ruzicka, Ankersmit und Frank, Helv. **15**, 1289 (1932).

⁴⁾ Ruzicka, Meyer und Pfeiffer, Helv. **8**, 637 (1925).

⁵⁾ Ruzicka und Bacon, J. Soc. Chem. Ind. **55**, 546 (1936); Helv. **20**, 1542 (1937).

⁶⁾ Helv. **20**, 1546 (1937).

In verschiedenen in der Literatur angeführten Formeln wurde die Mehrzahl der in Betracht kommenden Varianten für die Lage der Doppelbindungen der Abietinsäure bzw. Lävo-pimarsäure diskutiert: in unseren Arbeiten Formel III und IV¹⁾, von *F. Vocke*²⁾, ferner von *L. F. Fieser*³⁾ sowie von *W. Sandermann*⁴⁾ Formel V und schliesslich von *F. Schulz*⁵⁾ Formel VI, um nur die wichtigsten Beispiele zu erwähnen. Die Isolierung der Säure $C_{12}H_{18}O_6$, ohne dass es bisher gelungen wäre daneben die nächst höhere Homologe $C_{13}H_{20}O_6$ nachzuweisen, sprach von Anfang an für die Möglichkeit einer Doppelbindung im mittleren Ring (nach Formel V). Diese Erwägung war wohl auch für *Vocke* und *Sandermann* massgebend, da sonst keine andere Stütze für Formel V angegeben werden konnte. Die Formeln III und IV sind für uns nur ein arbeitshypothetisches Bild in der Periode gewesen, als man auf Grund der Addition von Maleinsäure-anhydrid für die beiden Doppelbindungen die Lage in einem Ring annehmen konnte, ohne dass genauere Beweise für die endgültige Festlegung bekannt waren. *Schulz* begründet Formel VI mit der Isolierung von 0,9 Mol Oxalsäure bei der Oxydation von Abietinsäure mit Permanganat. Wie sich aus den Ausführungen in dieser Abhandlung ergibt, muss die Bildung der Oxalsäure jedoch einen anderen Grund haben als konjugierte Doppelbindungen in den Stellungen 13, 5, 6, 7.

*K. Kraft*⁶⁾ hat aus dem Absorptionsspektrum der Abietinsäure (vgl. Kurve 1 in Fig. A)⁷⁾, die ein Maximum bei 2370 Å aufweist, auf die Anwesenheit von zwei konjugierten Doppelbindungen geschlossen; dagegen deutete er das Maximum der Lävo-pimarsäure bei 2725 Å (vgl. Kurve 2, Fig. A) als von drei konjugierten Doppelbindungen herrührend, wobei er sich auf das bei 2800 Å liegende Maximum des Tachysterins stützte, in welchem das Vorhandensein dreier konjugierter Doppelbindungen sichergestellt ist (vergl. die Teilformel weiter unten). Nachdem wir endgültig zeigen konnten,

¹⁾ Helv. **8**, 639 (1925); **16**, 1289 (1932).

²⁾ A. **497**, 247 (1932).

³⁾ "The Chemistry of natural products related to phenanthrene", 2d ed. Reinhold Publishing Corp., New York, 1937, 344—347.

⁴⁾ Bull. Inst. Pin [3] **1937**, 138.

⁵⁾ Collect. trav. chim. Tchécosl. **9**, 542 (1937).

⁶⁾ A. **520**, 138 (1935).

⁷⁾ Die in Fig. A mitgeteilten Absorptionskurven wurden von Hrn. Privatdoz. *Almasy* im physikal. chem. Inst. der Universität Zürich aufgenommen (in alkoholischer Lösung). Die Abietinsäure wurde nach *Steele* hergestellt. Die Lävo- und Dextro-pimarsäure waren reinste Präparate mit den bekannten Eigenschaften. Über das Präparat der Pyro-abietinsäure (hergestellt durch Erhitzen von Abietinsäure auf 250°) wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden; wir bringen die Kurve hier nur aus Raumersparnis. Das Absorptionsspektrum der *Dextro-pimarsäure* ist vergleichsweise aufgenommen worden als das einer Verbindung mit zwei isolierten Doppelbindungen.

dass in der Lävopimarsäure nur zwei konjugierte Doppelbindungen anwesend sind, glaubten wir bei der Abietinsäure eine isolierte Lage der beiden Doppelbindungen in Betracht ziehen zu können. *Fieser* dagegen ging von Beobachtungen in der Ergosterinreihe aus, wonach Verbindungen mit zwei konjugierten Doppelbindungen in einem Ring ein Maximum der Absorption zwischen 2600 und 2800 Å aufweisen, während Verteilung zweier konjugierter Doppelbindungen auf zwei benachbarte Ringe zu einem Maximum zwischen 2300 und 2450 Å führt. Danach könnte für Lävopimarsäure Formel III und für Abietinsäure Formel V in Betracht kommen.

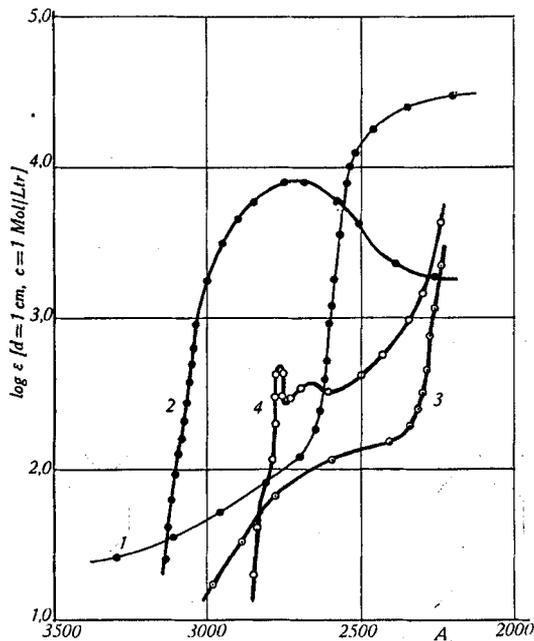


Fig. A.

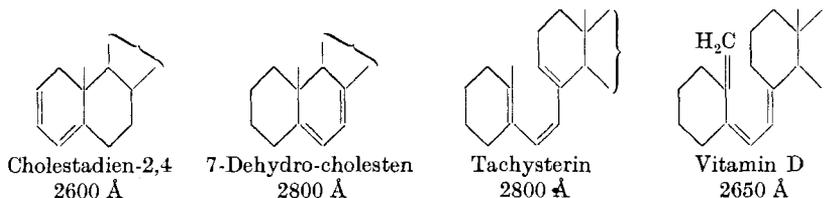
Absorptionsspektren einiger Harzsäuren mit hydriertem Phenanthrenring¹⁾.

- 1 Abietinsäure (nach *Steele* hergestellt)
- 2 Lävopimarsäure
- 3 Dextropimarsäure
- 4 Pyroabietinsäure (hergestellt durch Erhitzen von Abietinsäure)

Auf die Konstitution der Lävopimarsäure kommen wir in einer anderen Abhandlung zurück; Formel III kann als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, sie ist aber noch keineswegs bewiesen, denn es ist kaum möglich auf Grund des Absorptionsspektrums endgültige Schlussfolgerungen über die genaue Lage von konjugierten Doppel-

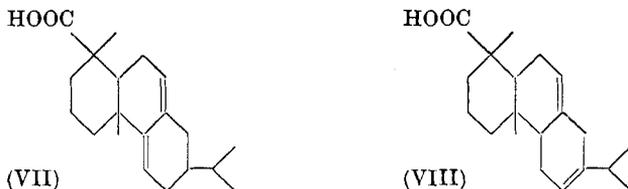
¹⁾ Vgl. Fussnote 7, S. 566.

bindungen zu ziehen. Ein Blick auf folgende 4 Formeln und ein Vergleich der dazugehörigen Absorptionsmaxima dürfte ohne weiteres davon überzeugen:



Danach können die Absorptionsmaxima bei ganz analoger Lage der Doppelbindungen um 150—200 Å verschieden sein, d. h. um den gleichen Betrag, der als charakteristisch angesehen wird für die Lage zweier konjugierter Doppelbindungen in einem Ringe oder Verteilung derselben auf zwei benachbarte Ringe.

Als chemische Stütze für die Anwesenheit von zwei konjugierten Doppelbindungen in der Abietinsäure führen *Fieser* und *Campbell*¹⁾ die von ihnen beobachtete glatte Kupplung mit diazotiertem p-Nitro-anilin an. Danach käme auch die Formel VII in Betracht, die jedoch auf Grund der oben erwähnten Bildung von Isobuttersäure weniger wahrscheinlich ist als VI. Aber die Kupplung kann vorläufig nicht als sicherer Beweis für eine konjugierte Lage der Doppelbindungen betrachtet werden, da es z. B. nicht bekannt ist, wie sich Verbindungen mit einer zwischen zwei Doppelbindungen stehenden Methylengruppe (vgl. Formel VIII) verhalten.



Vor kurzem machten *Windaus* und *Buchholz*²⁾ bei der Beschreibung eines neuen Ergostatrienols, bei dem sich zwei Doppelbindungen in ganz analoger Lage befinden wie in Formel VIII, auf das Fehlen einer Absorption zwischen 2400—3000 Å aufmerksam, wodurch sich eine weitere Stütze für die konjugierte Lage der Doppelbindungen bei der Abietinsäure, oder wenigstens bei einem Hauptbestandteil derselben (falls es sich um eine uneinheitliche Verbindung handelt) ergibt.

Wir teilen hier experimentelle Beobachtungen mit, die geeignet sind, einen Beitrag von chemischer Seite zur Klärung dieses Problems zu liefern. Ausgegangen wurde von der von *P. Levy*³⁾ schon

¹⁾ Am. Soc. **60**, 159 (1938).

²⁾ B. **71**, 577 (1938).

³⁾ B. **42**, 4305 (1909).

vor längerer Zeit beschriebenen Tetraoxy-abietinsäure vom Smp. 248 bis 250°, die bei der alkalischen Oxydation der Abietinsäure mit Permanganat zu erhalten ist. *Ruzicka* und *Meyer*¹⁾ gelang seinerzeit die Isolierung der Tetraoxy-abietinsäure nicht, dagegen erhielten sie an deren Stelle eine Dioxy-abietinsäure vom Smp. 153—154°. *Levy* arbeitete mit aus Kolophonium hergestelltem Natrium-abietinat, während *Ruzicka* und *Meyer* die durch Kochen von Kolophonium mit Eisessig (nach *Steele*) hergestellte Säure benützten. Später hat *Levy*²⁾ beim Oxydieren von amerikanischem Kolophonium neben der schon bekannten noch eine neue Tetraoxysäure vom Smp. 208—210° erhalten, die zum Unterschied von der anderen optisch inaktiv war. Beim Acetylieren verhalten sich beide Tetraoxysäuren verschieden: die 248°-Säure liefert ein Diacetat unter Abspaltung von 1 Mol Wasser, und die 208°-Säure ein Monoacetat unter Abspaltung von 1 Mol Wasser und Erhaltung eines Hydroxyls³⁾.

Inzwischen ist in unserem Laboratorium die Oxydation der *Steele*-Säure wiederholt untersucht worden, es gelang aber die Isolierung der Dioxysäure nicht mehr, dagegen wurde die bei 248° schmelzende Tetraoxysäure gewonnen. Beim Arbeiten nach der etwas modifizierten *Levy*'schen Vorschrift konnten wir jetzt den Grund der merkwürdigen Unstimmigkeiten aufklären. Bei der milden Oxydation mit Permanganat entstehen nebeneinander die Dioxysäure und eine unbeständige Verbindung, die nicht in reiner Form gewonnen werden konnte, aus welcher aber bei bestimmter Behandlung die bei 248° schmelzende Tetraoxysäure entsteht. Werden nämlich die in der Kälte schwer löslichen Bariumsalze der Oxydationsprodukte in wässriger Suspension mit Kohlendioxyd zerlegt, so kann man mit Äther die Dioxy-abietinsäure ausziehen. Aus den nach der Behandlung der Bariumsalze mit Kohlendioxyd erhaltenen, in Äther und Wasser unlöslichen Anteilen, werden bei geringer Abänderung der Arbeitsbedingungen, d. h. beim Zersetzen mit verdünnter *Salzsäure* oder *Schwefelsäure* in der Kälte *verschiedenartige* kristallisierte *Produkte* in annähernd gleicher Ausbeute (15—30%) gewonnen. Mit Salzsäure entsteht ein chlorhaltiges Produkt vom Smp. 148—149°, das die Zusammensetzung $C_{20}H_{33}O_5Cl$ aufweist. Mit Schwefelsäure in der Kälte wird ein bei ungefähr 220—225° schmelzendes Gemisch erhalten, dessen Analysenwerte genau für Tetraoxy-abietinsäure $C_{20}H_{34}O_6$ stimmen. Dieses Gemisch nimmt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in Acetonlösung Chlor auf (in dem im exp. Teil beschriebenen Beispiel 3%). Da unter diesen Bedingungen weder die bei 248° noch die bei 208° schmelzende Tetraoxysäure auch nur spurenweise Chlor aufnehmen, so folgt daraus die Anwesenheit

¹⁾ *Helv.* **6**, 1097 (1923). ²⁾ *B.* **59**, 1302 (1926).

³⁾ *H. Raalf*, Diss. Aachen, 1928, S. 36—38.

einer gegen Salzsäure empfindlichen und damit unter Bildung einer Chlorverbindung reagierenden Verbindung in dem Gemisch vom Smp. 220—225°. Da die Verbindung $C_{20}H_{33}O_5Cl$ 9% Cl enthält, so müsste in dem eben erwähnten Falle (mit 3% Cl) etwa $\frac{1}{3}$ des Gemisches aus dem gegen Salzsäure empfindlichen Zwischenprodukt bestehen, das auf Grund der Übereinstimmung der Analysenwerte des Gemisches mit $C_{20}H_{34}O_6$ vielleicht eine im reinen Zustande noch unbekannte dritte isomere Tetraoxysäure sein könnte, die entweder direkt, oder aber unter vorhergehender Wasserabspaltung (z. B. zu einer Oxidoverbindung) mit Chlorwasserstoff reagieren würde.

Zur Tetraoxysäure vom Smp. 248° gelangt man beim Kochen des Gemisches vom Smp. 220—225° mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn man die Tetraoxysäure präparativ herstellen will, so ist es am zweckmässigsten, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der Oxydationsprodukte zu erhitzen. Man erhält dann beim Zerlegen der Bariumsalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure in 12—15-proz. Ausbeute die bei 248—250° schmelzende Tetraoxysäure.

Schon *Ruzicka* und *Meyer* hatten die chlorhaltige Verbindung, die wohl als Chlor-trioxy-abietinsäure zu betrachten ist, in den Händen, übersahen jedoch den Chlorgehalt. Beim Kochen mit Alkali wird aus dieser Verbindung leicht Chlorwasserstoff abgespalten, und es entsteht ein Oxidoderivat $C_{20}H_{32}O_5$, aus welchem beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Acetonlösung die bei 148° schmelzende Chlorverbindung regeneriert wird.

Die Dioxysäure konnte mit Platinoxid in Eisessiglösung nicht hydriert werden. Da auch mit Tetranitromethan nur eine sehr schwache Gelbfärbung eintritt, wurde die Einwirkung von Benzopersäure quantitativ im Vergleich mit der Tetraoxysäure verfolgt. Während die letztere dabei keinen Sauerstoff aufnimmt, verbraucht die Dioxysäure entsprechend der einen anwesenden Doppelbindung genau 1 Mol.

Bei der 248°-Tetraoxysäure wurde noch das oben schon erwähnte Diacetat näher untersucht. Die Anwesenheit des freien Carboxyls folgt nicht nur auf Grund der Titration, sondern auch auf Grund der Bildung eines Methylesters. Das eine Mol Wasser wird bei der Acetylierung wohl unter Bildung einer Oxidogruppe abgespalten, da aus dem Diacetat bei alkalischer Verseifung wieder die ursprüngliche, bei 248° schmelzende Tetraoxysäure zurückgebildet wird.

Von besonderer Bedeutung war der weitere Abbau der 248°-Tetraoxysäure mit Bleitetraacetat nach *Criegee*. Aus dem dabei entstehenden amorphen Produkt scheiden sich beim Auflösen in Äther in 10-proz. Ausbeute Krystalle vom Smp. 206° aus, die nach Analyse und Titration mit der bei 208° schmelzenden Tetraoxysäure

Levy's identisch sein dürften¹⁾). Das in Äther leicht lösliche, nicht krystallisierende Oxydationsgemisch lieferte nach der Veresterung mit Diazomethan und Destillation im Hochvakuum ein Produkt, aus dem sich ein krystallisiertes Disemicarbazon erhalten liess, dessen Analysenwerte auf das Vorliegen einer Monocarbonsäure $C_{20}H_{30}O_6$ oder deren Wasserabspaltungsprodukts $C_{20}H_{28}O_5$ im Oxydationsgemisch hindeuten. Bei der Oxydation des amorphen Säuregemisches²⁾ mit Bromlauge wurde in 20-proz. Ausbeute eine in warmem Wasser leicht lösliche, gut krystallisierte Tetracarbonsäure $C_{15}H_{22}O_8$ vom Smp. 245° und $[\alpha]_D = -6^{\circ}$ erhalten. Diese Säure lieferte beim Behandeln mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur einen krystallisierten Diester (wohl Veresterung der beiden primären Carboxylgruppen, vgl. Formel X) und beim Kochen einen krystallisierten Triester (Veresterung der beiden primären und der sekundären Carboxylgruppe). Auch der bei vollständiger Veresterung mit Diazomethan bereitete Tetramethylester ist krystallisiert. Die Bruttoformel wurde durch Analysen aller Ester, deren Methoxylzahlen und Titrations gestützt.

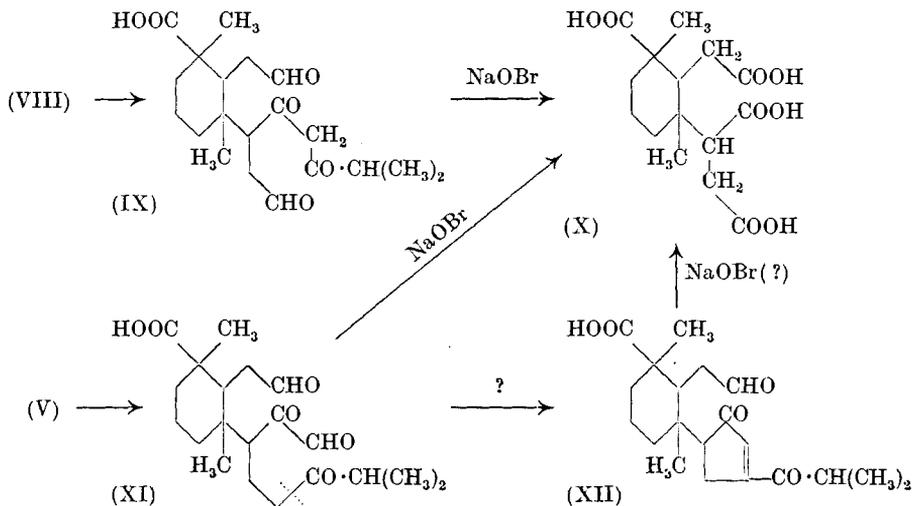
Auf Grund der Bildung der Tricarbonsäure $C_{12}H_{18}O_6$ (II) bei der Oxydation mit Permanganat und bei der Ozonisation der Abietinsäure kommt für die Tetracarbonsäure $C_{15}H_{22}O_8$ nur die Formel X in Frage, die sich von einer Abietinsäure der Formel VIII oder V ableiten könnte. Das mit Bleitetraacetat gebildete Zwischenprodukt $C_{20}H_{30}O_6$ hätte dann die Formel IX (aus VIII) oder XI (aus V). Aus der Zwischenverbindung XI käme als Oxydationsprodukt mit Bromlauge bei Abspaltung der Isopropylgruppe auch das nächst höhere Homologe von X in Frage. Eine Erklärung für die Bildung von X aus XI, abgesehen von der Oxydation an der gestrichelten Bindung, ergibt sich aus der Möglichkeit einer inneren Kondensation zu XII (Bruttoformel $C_{20}H_{28}O_5$) und Abbau der letzteren Verbindung zu X. Es sei daran erinnert, dass die Analysenwerte des oben erwähnten Disemicarbazon auf die Möglichkeit des Vorliegens eines Gemisches von $C_{20}H_{30}O_6$ und $C_{20}H_{28}O_5$ hinweisen.

Es muss auch in Erwägung gezogen werden, dass in der Abietinsäure, bzw. den mit Abietinsäure bezeichneten Präparaten von verschiedenen Schmelzpunkts- und Drehungswerten Gemische vorliegen, z. B. von Verbindungen der Formel V und VIII. Unsere Kenntnisse erlauben uns vorläufig nicht, darüber zu entscheiden, ob eine Verbindung mit der Absorptionskurve 1 einheitlich ist, oder zu einem gewissen Prozentsatz mit einem im betreffenden Gebiet überhaupt nicht absorbierenden Stoff vermengt ist. Vorläufig ist auch noch

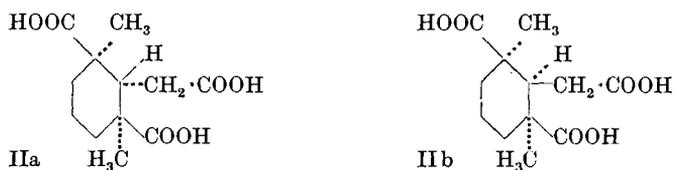
¹⁾ Diese Säure war anscheinend dem bei ungefähr 248° schmelzenden Präparate beigemischt und ist gegen Bleitetraacetat relativ beständig.

²⁾ Nach dem Abtrennen der Tetraoxysäure vom Smp. 208° .

nicht entschieden, ob die beiden Tetraoxysäuren vom Smp. 208° und 248° stereoisomer sind oder aber zweien verschiedenen Abietinsäuren entsprechen, die in der *Steele*-Säure vielleicht vorhanden sind.

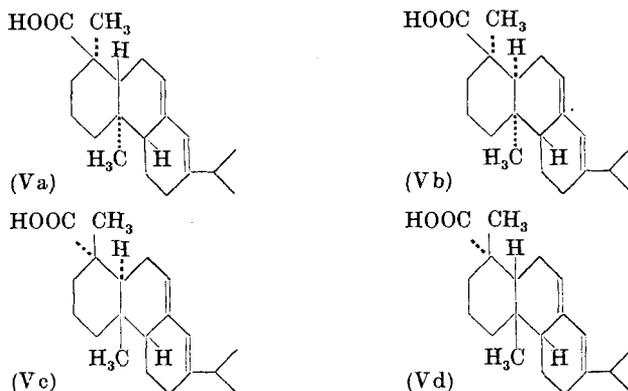


Die Tatsache, dass die Tetracarbonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ optisch aktiv, die Tricarbonsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ und die Tricarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ dagegen optisch inaktiv¹⁾ sind, erlaubt eine gewisse Aussage über die Stereochemie dieses Ringes. Bei den Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ wird man die optische Inaktivität auf innere Kompensation der beiden entgegengesetzt drehenden gleichartigen Asymmetriezentren zurückführen; es käme dann eine der folgenden zwei Formeln (IIa und IIb) der letzteren Säure zu:



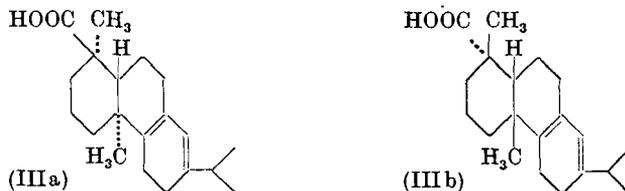
Danach leiten sich 8 sterisch verschiedene Formeln für Abietinsäure ab, wenn die Doppelbindungen festgelegt sind. Es werden hier 4 der von der Formel V sich ableitenden Stereoisomeren angegeben:

¹⁾ Für die Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ wurde in *Helv.* **14**, 565 (1931) eine negative Drehung angegeben. Die damalige Bestimmung beruht auf einem Versehen oder der Benützung eines unreinen Präparates, da wir uns davon überzeugen konnten, dass die Säure in 5-proz. Lösung in 0,5-n. Kalilauge (im 2 dm-Rohr) nicht die geringste Drehung zeigt. Auch der Trimethylester der Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ erwies sich in 8-proz. alkohol. Lösung als völlig inaktiv (im 2 dm-Rohr).



Weitere 4 Formeln mit der anderen räumlichen Lage des 13-ständigen Wasserstoffs würden 4 optische Antipoden der Formeln Va—d darstellen. Diese 4 Formeln unterscheiden sich von Va—d durch eine punktierte Bindung des Wasserstoffs in 13. Würde man dagegen in den Formeln Va—d die räumlichen Lagen des Methyls und Carboxyls am Kohlenstoff 1 vertauschen, so käme man zu einer Gruppe von Formeln, die für die Abietinsäure infolge der optischen Inaktivität der Säuren $C_{12}H_{18}O_6$ und $C_{11}H_{16}O_6$ ausgeschlossen sind.

Für die Lävopimarsäure nach Formel III würden sich nur 2 räumliche Formeln (IIIa und b) ergeben:



Der eine von uns (L. S.) dankt der *Feliks Wislicki-Stiftung* in Warszawa für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil¹⁾.

Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat.

(Nach *Levy*²⁾ etwas modifiziert)

(mitbearbeitet von *R. Lukes* und *F. Zwicky*).

200 g Abietinsäure (hergestellt nach *Steele*³⁾, Smp. 155°) werden mit 45 g Kaliumhydroxyd in heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird diese Lösung mit Wasser und Eis auf ca. 5 Liter aufgefüllt und hierauf vorsichtig innert einer Stunde unter Rühren bei 0—1° mit einer durch Einwerfen von Eis auf 0° abgekühlten Lösung

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ B. **42**, 4305 (1909); **61**, 618 (1928).

³⁾ Am. Soc. **44**, 1334 (1922).

von 150 g Kaliumpermanganat in 3—4 Liter Wasser (bzw. Eiswassergemisch) versetzt. Das Gemisch wird dann 15 Stunden lang stehen gelassen, filtriert, der Niederschlag noch 2—3 mal mit je 2 Liter Wasser aufgeschlemmt und filtriert. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden am Dampfbad auf 2—3 Liter konzentriert. Zwecks Abscheidung unveränderter Abietinsäure leitet man dann 6 Stunden lang Kohlendioxyd durch die Lösung. Bei längerer Behandlung mit Kohlendioxyd lässt sich aus dem ausgeschiedenen käsigen Niederschlag ausser Abietinsäure, auch Dioxy-abietinsäure und Tetraoxy-abietinsäure isolieren.

Die filtrierte Lösung enthält Dioxy-abietinsäure und ein ziemlich unstabiles Zwischenprodukt, das man je nach den angewandten Isolierungsbedingungen in Tetraoxy- oder Chlor-trioxy-abietinsäure überführen kann.

*Dioxy-abietinsäure*¹⁾

(mitbearbeitet von F. Zwicky).

Zur Darstellung derselben versetzt man die vorgehend beschriebene Lösung bei Siedetemperatur mit einer heissen Bariumchloridlösung (solange noch eine Ausscheidung erfolgt), isoliert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Bariumsalz, wäscht es mit etwas Wasser aus und suspendiert hierauf 200 g des feuchten Produktes (entsprechend ca. 100 g Abietinsäure) in 800 cm³ Wasser. Zur Suspension fügt man noch 800 cm³ Äther hinzu und leitet dann unter energischem Rühren und zeitweisem Ersetzen des verdampfenden Äthers 12 Stunden lang Kohlendioxyd ein. Die Suspension wird hierauf auf einer Nutsche filtriert und der Niederschlag²⁾ mit viel Äther ausgewaschen. Das Äther-Wasser-Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Schicht noch 1—2 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösungen werden eingedampft und der Rückstand in Aceton aufgelöst. Nach einiger Zeit fallen rhombische oder als schöne vierseitige Doppelpyramiden ausgebildete farblose Krystalle aus, die nach weiterem Umkrystallisieren aus Aceton bei 153—154° schmelzen. Ausbeute 1,5 g. Die Substanz gibt mit Tetranitromethan eine ganz schwache Gelbfärbung. Sie erwies sich als mit der von *Ruzicka* und *Meyer*³⁾ dargestellten Dioxy-abietinsäure identisch (Mischschmelzpunkt, Krystallform, Verhalten gegen Tetranitromethan).

$[\alpha]_D^{20} = -29,7^\circ$ (c = 4,04% in 95-proz. Äthylalkohol); neues Präparat;

$[\alpha]_D^{20} = -25,6^\circ$ (c = 1,36% in 95-proz. Äthylalkohol); altes Präparat³⁾.

¹⁾ Vgl. Helv. 6, 1097 (1923).

²⁾ Dieser Niederschlag kann auf Zwischenprodukt, Chlor-trioxy-abietinsäure oder Tetraoxy-abietinsäure aufgearbeitet werden.

³⁾ Helv. 6, 1106 (1923).

3,872; 3,557; 3,758¹⁾ mg Subst. gaben 10,10; 9,28; 9,75 mg CO₂ und 3,47; 3,13; 3,33 mg H₂O

C₂₀H₃₂O₄ Ber. C 71,36 H 9,60%
 Gef. „, 71,13; 71,14; 70,75%; „, 10,03; 9,84; 9,92%

8,660 mg Subst. verbrauchen 2,380 cm³ 0,01-n. Kalilauge

C₂₀H₃₂O₄ Äquiv.-Gew. Ber. 336,3; Gef. 363,9.

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* gaben 10,934; 9,220 mg Subst. 1,72; 1,69 cm³ CH₄ (0°, 760 mm).

C₂₀H₃₂O₄ Akt. H Ber. 0,89% Gef. 0,71; 0,83%

Bei der Hydrierung in Eisessig bei 20° mit Platinoxidkatalysator nach *Adams* nimmt die Substanz keinen Wasserstoff auf.

Bestimmung der Sauerstoffzahl mit Benzopersäure.

Die untersuchten Proben wurden mit einem Überschuss von in Chloroform gelöster Benzopersäure versetzt und bei Zimmertemperatur 24 bzw. 48 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde nach Kaliumjodidzusatz der Überschuss an Benzopersäure mit Natrium-thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Normalität der Benzopersäurelösung wurde jeweils auf Grund eines gleichzeitig ausgeführten Blindversuches berechnet.

Einwaage	Dioxy-abietinsäure			Tetraoxy-abietinsäure
	20,6 mg	22,7 mg	320,0 mg	103,9 mg
Zugesetzte Benzopersäurelösung	2 cm ³ 0,239-n.	2 cm ³ 0,237-n.	24 cm ³ 0,240-n.	10 cm ³ 0,243-n.
= 0,1-n. Thiosulfatlösg.	4,78 cm ³	4,74 cm ³	57,60 cm ³	24,30 cm ³
Berechnet für 1 Atom O, 0,1-n. Thiosulfatlösung	1,226 cm ³	1,35 cm ³	19,04 cm ³	5,59 cm ³
Verbraucht cm ³ 0,1-n. Thiosulfatlösung	1,22 (24 Std.) = 1 Atom O	1,34 (48) = 1 Atom O	17,60 (24) = 0,926 Atom O	0,32 (24) = 0,057 Atom O

In der letzten Zeile ist die verbrauchte Benzopersäurelösung gleich in Thiosulfatlösung umgerechnet angegeben.

Zwischenprodukt und Überführung desselben in Chlortrioxy-abietinsäure
 (mitbearbeitet von *F. Zwicky*).

Der wie vorstehend beschrieben erhaltene Niederschlag von Bariumsalzen wird nach dem Abfiltrieren in der Kälte in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum völligen Auflösen der ausgeschiedenen harzigen

¹⁾ Altes Präparat von *Ruzicka* und *Meyer*.

Substanz geschüttelt. Die ätherische Lösung wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen eingedampft. Der Rückstand wird in Aceton heiss gelöst. Nach einiger Zeit fallen farblose Nadeln aus. Schmelzpunkt unscharf 215—230°. Die Substanz ist ein Gemisch von Tetraoxy-abietinsäure und dem Zwischenprodukt. Auch nach mehrmaligem Krystallisieren aus Aceton und Aufarbeiten der Mutterlaugen lässt sich das Zwischenprodukt nicht rein darstellen oder auch nur anreichern, da es wahrscheinlich unter diesen Bedingungen in die Tetraoxy-abietinsäure übergeht. Auch bei längerem Stehen an der Luft oder Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt es sich ganz in die Tetraoxy-abietinsäure um.

Die Anwesenheit des Zwischenprodukts in dem Gemisch vom Smp. 215—230° lässt sich durch Bildung der Chlor-trioxy-abietinsäure nachweisen. Zu diesem Zweck wird das Gemisch in Aceton oder Methanol gelöst und in der Hitze mit verdünnter Salzsäure bis zur Trübung versetzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in Nadeln aus, die chlorhaltig sind und bei etwa 150° schmelzen. Sowohl Tetraoxy-abietinsäure vom Smp. 249—251° wie auch die vom Smp. 204—205° reagieren unter diesen Bedingungen mit Salzsäure nicht.

Das mehrmals aus Aceton umkrystallisierte Produkt vom Smp. 215—230° zeigte schliesslich einen scharfen Smp. 224° und wurde analysiert. Ein Teil der Analysensubstanz wurde wie oben ins Chlorprodukt (Schmelzpunkt etwa 150°) übergeführt und der Chlorgehalt bestimmt. Der gefundene Chlorgehalt von etwa 3% (Chlor-trioxy-abietinsäure enthält 9% Cl) weist darauf hin, dass das analysierte Präparat etwa 33% Zwischenprodukt enthielt.

3,623 mg Subst. gaben 8,60 mg CO ₂ und 3,04 mg H ₂ O	
C ₂₀ H ₃₂ O ₅	Ber. C 68,14 H 9,23%
C ₂₀ H ₃₄ O ₆	Ber. „ 64,83 „ 9,25%
	Gef. „ 64,73 „ 9,39%

Analyse des daraus gebildeten Chlorproduktes (Smp. etwa 150°)

5,714 mg Subst. gaben 0,688 mg AgCl	
C ₂₀ H ₃₃ O ₅ Cl	Ber. Cl 9,12% Gef. Cl 2,98%

Chlor-trioxy-abietinsäure.

Das wie oben beschrieben dargestellte Bariumsalz wird statt mit verdünnter Schwefelsäure mit verdünnter Salzsäure behandelt. Der Ätherrückstand wird in heissem Methanol gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich reichlich Prismen vom Smp. 148—149° (unter Zers.) aus. Ausbeute 15—30% des Ausgangsmaterials. Bei einem Versuch, bei dem die Hälfte des Bariumsalzes mit Schwefelsäure und die andere Hälfte mit Salzsäure behandelt wurde, erhielten wir 4,4 g Chlor-trioxy-abietinsäure bzw. 3,9 g eines Gemisches (Smp. 215—230°) von Tetraoxy-abietinsäure und des oben genannten Zwischenpro-

duktes. Dies weist auch darauf hin, dass das primäre Oxydationsprodukt nicht die Tetraoxy-abietinsäure ist, sondern dass es gänzlich aus einem zur Umwandlung in die Chlor-trioxyabietinsäure befähigtem Zwischenprodukt besteht, das in Form seines Bariumsalzes vorliegt. Die Chlor-trioxy-abietinsäure krystallisiert aus Aceton in Prismen oder Nadeln, aus Methanol in Prismen, aus Eisessig in Plättchen und aus Essigester in Nadeln und schmilzt immer bei 148—149° (unter Zers.). Beim Behandeln mit Lauge spaltet das Produkt mit grosser Leichtigkeit 1 Mol Chlorwasserstoff ab und gibt ein im Vergleich zur Tetraoxy-abietinsäure um 1 Mol Wasser ärmeres Derivat.

Zur Analyse wurde die Chlor-trioxy-abietinsäure zweimal aus Aceton und hierauf zweimal aus Essigester umkrystallisiert (Präp. I). Präparat II wurde nach einmaligem Krystallisieren aus Aceton, nochmals in Aceton gelöst und in der Hitze mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das in Nadeln ausfallende Produkt wurde nun nochmals aus Aceton umkrystallisiert. Beide Präparate wurden bei 80—100° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wonach der Schmelzpunkt unverändert war.

Präp. I. 3,759; 3,682 mg Subst. gaben 8,51; 8,38 mg CO₂ und 2,90; 2,85 mg H₂O
7,582; 9,528 mg Subst. gaben 2,469; 3,122 mg AgCl

Präp. II. 8,341; 9,866 mg Subst. gaben 2,701; 3,321 mg AgCl

C₂₀H₃₃O₅Cl Ber. C 61,77 H 8,49 Cl 9,12%

Präp. I Gef. „ 61,73; 62,06 „ 8,63; 8,66 „ 8,06; 8,10%

Präp. II Gef. „ „ „ 8,01; 8,32%

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wurden 18,85 mg Subst. 24 Stunden lang mit 1,500 cm³ 0,1-n. Kalilauge gekocht. Verbrauch 0,937 cm³ 0,1-n. Kalilauge.

C₂₀H₃₃O₅Cl (388,96) Äquiv.-Gew. Ber. 195 Gef. 201,2

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* wurden 0,0131 g Subst. in 0,1034 g Kampfer (K = 400) gelöst. Schmelzpunktserniedrigung 12,5°.

C₂₀H₃₃O₅Cl Ber. Mol.-Gew. 388,96 Gef. 405.

Methylester der Chlor-trioxy-abietinsäure.

2 g Säure werden in ca. 100 cm³ Äther suspendiert und bis zur bleibenden Gelbfärbung mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Der Überschuss wird mit Eisessig zerstört. Die Lösung wird hierauf mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet, auf etwa 50 cm³ eingedampft, mit 100 cm³ Benzin (Sdp. 70—80°) versetzt und 24 Stunden lang offen stehen gelassen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle bilden Drusen, die nach nochmaliger Krystallisation aus Äther-Benzin in Prismen vom Smp. 156—158° ausfallen.

3,650 mg Subst. gaben 8,48 mg CO₂ und 2,90 mg H₂O

9,144; 8,003 mg Subst. gaben 3,119; 2,678 mg AgCl

4,501 mg Subst. gaben 2,565 mg AgJ (nach *Zeisel*)

C₂₁H₃₅O₅Cl Ber. C 62,59 H 8,76 Cl 8,80 OCH₃ 7,7%

Gef. „ 63,36 „ 8,89 „ 8,44; 8,27 „ 7,53%

Oxido-derivat aus der Chlor-trioxy-abietinsäure.

1,20 g reine Chlor-trioxy-abietinsäure werden in der Wärme in einem geringen Überschuss von Natronlauge (mit Phenolphthalein bleibende Rotfärbung) gelöst. Das Gemisch wird mit Äther versetzt, mit Eisessig angesäuert und ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird zweimal mit Wasser, einmal mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingedampft und im Vakuum bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Smp. 126—130°.

Dieses Produkt gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Produktes wurde von einer Krystallisation Abstand genommen.

3,730 mg Subst. gaben 9,22 mg CO₂ und 3,14 mg H₂O

C₂₀H₃₂O₅ Ber. C 68,14 H 9,23%
Gef. „ 67,41 „ 9,42%

Beim Versetzen einer Acetonlösung der Oxidoverbindung mit verdünnter Salzsäure bildet sich mit quantitativer Ausbeute die Chlor-trioxy-abietinsäure zurück. Beim Kochen einer Dioxan- oder Acetonlösung des Oxidoderivates mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Tetraoxy-abietinsäure.

*Tetraoxy-abietinsäure*¹⁾.

Die nach den Fällen mit Kohlendioxyd und Filtrieren erhaltene konzentrierte alkalische Lösung der Oxydationsprodukte der Abietinsäure (vgl. Seite 574) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zwecks vollständiger Umwandlung des Zwischenproduktes zwei Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wird die wässrige Lösung abgegossen und der abgeschiedene Harzkuchen unter Erwärmen in Ammoniak gelöst. Die heisse Lösung wird mit Bariumchlorid im Überschuss versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgetrennt, gewaschen, in Äther suspendiert und mit Salzsäure versetzt. Nach vollständiger Auflösung der harzig ausgeschiedenen Säure, wird die ätherische Lösung abgetrennt und die wässrige Schicht noch 1—2 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand in Aceton gelöst. Nach einiger Zeit fällt die Tetraoxy-abietinsäure krystallin aus. Smp. 248—250°. Die wässrigen Mutterlauge können nach dem Abscheiden des Bariumsalzes eingedampft werden, wobei eine weitere Menge Bariumsalz ausfällt, das dann auf die gleiche Weise aufgearbeitet wird. Ausbeute 12—16%.

Von der Tetraoxy-abietinsäure wurde noch eine Bestimmung der Anzahl aktiver H-Atome ausgeführt.

10,244 mg Subst. gaben nach *Zerewitinoff* 3,26 cm³ CH₄ (19° 747 mm)

C₂₀H₃₄O₈ Ber. OH 23,0 Gef. OH 23,1%

¹⁾ Vgl. *Levy*, B. 42, 4305 (1909); 61, 618 (1928).

Methylester der Tetraoxy-abietinsäure.

2 g Tetraoxy-abietinsäure werden in Methanol gelöst und in üblicher Weise mit Diazomethan im Verlaufe von ca. 5 Minuten verestert. Der Überschuss wird mit Eisessig zerstört. (Bei längerem Stehen mit überschüssigem Diazomethan geht die Methylierung weiter.) Der Äther wird abgedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und zur Reinigung durch eine Säule von Aluminiumoxyd nach *Brockmann* (10 g) filtriert. Das Benzol wird dann abdestilliert und das zurückgebliebene Reaktionsprodukt aus verdünntem Methanol umkrystallisiert. Schön ausgebildete Prismen. Smp. 221—222,5°. Das Produkt ist leicht löslich in Methanol, schwerer in Aceton.

3,716 mg Subst. gaben 8,95 mg CO₂ und 3,15 mg H₂O
4,513 mg Subst. gaben 2,929 mg AgJ

C₂₁H₃₆O₈ Ber. C 65,59 H 9,44 OCH₃ 8,06%
Gef. „ 65,68 „ 9,49 „ 8,57%

Acetylierung der Tetraoxy-abietinsäure.

(bearbeitet von *R. Lukes*)

Gearbeitet wurde nach den Angaben von *H. Raalf*¹⁾ durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Das durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigte Produkt schmolz bei 233°, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Raalf*. Das Präparat wurde zur Kontrolle analysiert und titriert.

4,538 mg Subst. gaben 10,99 mg CO₂ und 3,34 mg H₂O
13,323 mg Subst. verbrauchten heiss titriert 3,022 cm³ 0,01-n. Kalilauge

C₂₄H₃₆O₇ Ber. C 66,01 H 8,32% Äquiv.-Gew. 436,3
Gef. „ 66,05 „ 8,24% „ „ 441

Beim Kochen mit Hydroxylamin-acetat in alkoholischer Lösung blieb die Substanz unverändert; ebenso wird sie bei 4-tägigem Stehen von Benzopersäure nicht angegriffen.

Verseifung. 0,4 g Substanz wurden mit 100 cm³ 0,1-n. Natronlauge 18 Stunden gekocht, im Vakuum auf 30 cm³ eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser schmilzt die Substanz bei 247—248° und ist nach der Mischprobe mit Tetraoxy-abietinsäure identisch.

4,270 mg Subst. gaben 10,15 mg CO₂ und 3,52 mg H₂O

C₂₀H₃₄O₆ Ber. C 64,86 H 9,26%
Gef. „ 64,83 „ 9,22%

Methylester. Die Veresterung wurde mit ätherischer Diazomethanolösung durchgeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurde ein bei 218° schmelzendes Präparat erhalten, in welchem nach der Methode von *Zerewitinoff* kein aktiver Wasserstoff nachweisbar ist. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Gelbfärbung.

¹⁾ Diss. Aachen 1928, S. 36—38 (ausgeführt unter der Leitung von *P. Levy*).

3,547 mg Subst. gaben 8,65 mg CO₂ und 2,73 mg H₂O
 3,248 mg Subst. gaben nach Zeisel 1,720 mg AgJ
 C₂₃H₃₈O₇ Ber. C 66,64 H 8,50 OCH₃ 6,88%
 Gef. „ 66,50 „ 8,61 „ 6,99%

Oxydation von Tetraoxy-abietinsäure mit Bleitetraacetat

(mitbearbeitet von R. G. R. Bacon)

Durch quantitative Kontrollversuche wurde festgestellt, dass Tetraoxy-abietinsäure bei 5-stündigem Stehen in Eisessiglösung bei 20° 2,7 Mol Bleitetraacetat verbraucht, und bei 15 Min. langem Erwärmen auf 60° 3,1 Mol.

3,7 g Tetraoxy-abietinsäure werden in 30—40 cm³ Eisessig gelöst und bei 20—30° in kleinen Anteilen mit 9—11 g Bleitetraacetat (für 4 OH-Gruppen ber. 8,8 g) versetzt. Nachdem sich die letzte Portion gelöst hat, d. h. nach etwa 20—30 Minuten, wird das Gemisch mit 200—300 cm³ Wasser versetzt und einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherschicht wird einigemal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man erhält so 2,8 g eines hellgelben Öles, das sich nicht zum Krystallisieren bringen lässt. Zur Analyse wurde es einigemal in Äther gelöst und daraus wieder mit Benzin ausgefällt. Es bildet gallertartige Aggregate, die nach dem Trocknen zu einer hornartigen Masse von ziemlich konstantem Schmelzpunkt von 115—116° erstarren. Die Analysen ergaben nicht miteinander übereinstimmende Werte, die auch mit keiner theoretisch vorauszusehenden Formel in Einklang standen. (Gef. C 67,0; 68,7% H 9,1; 9,1%). Ein Teil des Oxydationsproduktes wurde auf die übliche Weise mit Semicarbazid-acetat behandelt und lieferte nach längerem Umkrystallisieren aus Methanol und Essigester verschiedene zum Teil sogar krystallisierte stickstoffhaltige Verbindungen, die aber auch nur schwer interpretierbare Analysenergebnisse ergaben.

Präparat I. Amorph, aus verdünntem Methanol Smp. 180—181°
 Gef. C 60,79 H 9,10 N 15,43%

Präparat II. Nadeln, aus Methanol. Smp. 178°. Minimale Ausbeute
 Gef. C 57,99; 58,31 H 8,36; 8,44 N 18,23%

Präparat III. Dünne Nadelchen, aus Methanol Smp. 192°. Minimale Ausbeute
 Gef. C 59,35 H 8,62 N 17,50%

Auch das mit Diazomethan auf übliche Weise veresterte ölige Oxydationsprodukt konnte nicht krystallin erhalten werden. Erst das aus einem im Hochvakuum (Sdp. _{0,35 mm} 199—202°) destillierten Teil auf übliche Weise bereitete Semicarbazon lieferte in 10-proz. Ausbeute ein krystallisiertes stickstoffhaltiges Derivat. Nadeln aus Essigester. Schmelzpunkt unscharf 170—180° unter Zersetzung.

C ₂₃ H ₃₆ O ₅ N ₆	Ber. C 57,93	H 7,64	N 17,63%
C ₂₃ H ₃₈ O ₆ N ₆	Ber. „ 55,84	„ 7,75	„ 17,00%
Präparat I	Gef. „ 57,2; 57,0	„ 8,4; 8,1	„ 17,0%
Präparat II	Gef. „ 56,9; 56,6	„ 8,1; 8,1	„ 17,4%

Isomere Tetraoxy-abietinsäure.

Aus der ätherischen Lösung des vorgehend beschriebenen rohen Oxydationsproduktes fällt nach längerem Stehen ein farbloses krystallines Pulver in ca. 10% Ausbeute aus, das nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol Prismen vom Smp. 204—205° bildet und möglicherweise mit der zweiten von *Levy*¹⁾ beschriebenen isomeren Tetraoxy-abietinsäure vom Smp. 207,5—209° identisch ist. Da der etwas zu tiefe Wasserstoffgehalt annehmen liess, dass möglicherweise ein Keton vorliege, wurde versucht, eine Umsetzung mit Semicarbazid zu erreichen. Es konnte jedoch nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgehalten werden.

3,757; 4,645 mg Subst. gaben 8,938; 11,06 mg CO₂ und 2,906; 3,71 mg H₂O
21,095; 9,638 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 6,042; 2,620 0,01-n. Kalilauge

C ₂₀ H ₃₄ O ₆	Ber. C 64,83	H 9,25%	Äquiv.-Gew. 370,5
	Gef. „ 64,88; 64,94	„ 8,66; 8,94%	„ „ 349; 368

Abbau des mit Blei-tetraacetat erhaltenen Oxydationsproduktes durch Bromlauge.

Isolierung der Tetracarbonsäure C₁₅H₂₂O₈.

6 g des öligen oben beschriebenen Oxydationsproduktes werden in Äther gelöst und zwecks Abscheidung der unveränderten isomeren Tetraoxy-abietinsäure stehen gelassen. Darnach wird die Lösung filtriert, der Äther abgedampft, der Rückstand in Sodalösung gelöst und mit 50 cm³ Hypobromitlösung (240 g aktives Brom im Liter) versetzt. Im Verlaufe von 3 Tagen werden noch 140 cm³ Hypobromitlösung in Anteilen von 10—20 cm³ hinzugefügt, wobei das Gemisch einigemal auf 50° erwärmt wird. Nach Ablauf dieser Zeit wird das ausgefallene Tetrabrommethan abfiltriert, die Lösung mit Natriumbisulfit und Salzsäure angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Ein Teil des Reaktionsproduktes fällt manchmal schon beim Ansäuern krystallin aus, während der Rest sich nach dem Abdampfen des Äthers aus dem hinterbleibenden Öl ausscheidet. Die Krystalle werden mit Äther vom anhaftenden Öl befreit und aus Wasser umkrystallisiert. Schön ausgebildete Prismen vom Smp. 245—246,5°. (Das Schmelzpunktröhrchen wurde in den auf 240° vorgewärmten Block eingeführt.) Ausbeute ca. 1,2 g.

Präp. I. $[\alpha]_D^{20} = -6,49^\circ$ (c = 3,47% in 95-proz. Äthylalkohol)

Präp. II. $[\alpha]_D^{20} = -5,77^\circ$ (c = 3,04% in 95-proz. Äthylalkohol)

Präp. I. 3,900 mg Subst. gaben 7,80 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O

Präp. II. 3,591; 4,014 mg Subst. gaben 7,18; 8,04 mg CO₂ und 2,18; 2,36 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O ₈	Ber. C 54,54	H 6,71%
	Gef. „ 54,53; 54,52; 54,62	„ 6,69; 6,79; 6,58%

¹⁾ B. 59, 1310 (1926).

Dimethylester der Tetracarbonsäure.

0,30 g Säure versetzt man mit 10 cm³ einer 5-proz. methanolischen Chlorwasserstofflösung und lässt 7—10 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wird im Vakuum eingedampft, in Essigester gelöst und mit Benzin (Sdp. 70—80°) bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit fallen in Rosetten vereinigte rechteckige Blättchen aus. Sie werden zur weiteren Reinigung noch 1—2 mal auf gleiche Weise umkrystallisiert. Smp. 160—160,5°.

3,530 mg Subst. gaben 7,38 mg CO₂ und 2,28 mg H₂O

4,919 mg Subst. gaben 6,520 mg AgJ

15,510 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 8,378 cm³ 0,01-n. KOH

C ₁₇ H ₂₆ O ₈	Ber. C 56,97	H 7,31	OCH ₃ 17,3%	Äquiv.-Gew. 179,2
	Gef. „ 57,01	„ 7,23	„ 17,5%	„ „ 185,1

Trimethylester der Tetracarbonsäure.

0,50 g Säure werden mit 20 cm³ frisch bereiteter 5-proz. methanolischer Chlorwasserstofflösung versetzt und 2 1/2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird im Vakuum eingedampft und auf die gleiche Weise, wie beim Dimethylester beschrieben, krystallisiert. Nadeln vom Smp. 104—106°.

3,825; 3,842 mg Subst. gaben 8,16; 8,13 mg CO₂ und 2,62; 2,58 mg H₂O

3,652 mg Subst. gaben 6,748 mg AgJ

5,030 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 1,44 cm³ 0,01-n. Kalilauge

C ₁₈ H ₂₆ O ₈	Ber. C 58,02	H 7,60	OCH ₃ 25,0%	Äquiv.-Gew. 372
	Gef. „ 58,18; 57,71	„ 7,66; 7,51	„ 24,41%	„ „ 349

Neben dem Trimethylester entsteht in kleinerer Ausbeute auch der oben beschriebene Dimethylester. Er scheidet sich beim Umkrystallisieren zuerst aus.

Tetramethylester der Tetracarbonsäure.

Am vorteilhaftesten (wegen der guten Ätherlöslichkeit) wird Dimethyl- oder Trimethylester in Äther gelöst und dann mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Der Überschuss des Diazomethans wird mit etwas Eisessig zerstört, das Gemisch eingedampft, in Benzol gelöst und zwecks Reinigung durch eine Aluminiumoxydsäule (5-fache Menge der Substanz) filtriert. Das Benzol wird abgedampft und der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 30—50°) umkrystallisiert. Gut ausgebildete Tafeln, die bei 73,5—74,5° schmelzen. Das rohe Methylierungsprodukt kann auch nach dem Zerstören des Diazomethans durch Ausschütteln mit Sodalösung und nachherige Destillation im Hochvakuum gereinigt werden. Das destillierte und hernach erstarrte Öl wurde analysiert (Präparat I), sowie auch die bei 80° im Hochvakuum getrockneten (also geschmolzenen), aus Petroläther erhaltenen Krystalle (Präparat II).

