

34. Zur Kenntnis der Diterpene

(39. Mitteilung)¹⁾

Über das 6-Äthyl-reten

von L. Ruzicka und St. Kaufmann.

(9. II. 40.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Lage der Doppelbindungen in der Abietinsäure und Lävopimarinsäure beabsichtigten wir, gewisse Oxydo- bzw. Ketoderivate derselben durch Behandlung mit Äthylmagnesiumjodid und nachherige Dehydrierung der Reaktionsprodukte in Äthylreten überzuführen. Parallel zu diesen Versuchen befassten wir uns mit der Herstellung der zu erwartenden Äthylretene auf einem anderen Wege, der über die Konstitution keine Zweifel zulässt.

In der Literatur war bisher nur das zuerst von *M. T. Bogert*²⁾ beschriebene Äthylreten bekannt. Dieses wurde durch Acetylierung von Reten und Reduktion des entstandenen Ketons nach *Clemmensen* oder *Wolff-Kishner* gewonnen. Später suchte *Bogert*³⁾ die Konstitution dieses Acetylretens aufzuklären. Das Oxim wurde der *Beckmann'schen* Umlagerung unterworfen, das erhaltene Amin diazotiert und das Diazoniumsalz zu einem Retenol verkocht, das sich als mit dem von *G. Komppa*⁴⁾ auf anderem Wege erhaltenen Oxyreten identisch erwies. Letzterem schrieb *L. Fieser*⁵⁾ auf Grund einer Reihe von indirekten vergleichenden Versuchen die Formel des 6-Oxyderivates zu. *G. A. Nyman*⁶⁾, der sich auch mit dem Acetylreten von *Bogert* befasste — er nannte es α -Acetylreten —, kam zu einer anderen Schlussfolgerung. Er führte diese Verbindung über das Chinon in gewisse Oxydationsprodukte über, auf Grund von deren Verhalten er der Acetylgruppe die Stellung 4 zuschrieb.

Wir gingen zur Darstellung des 6-Äthylretens von dem von *L. Fieser*⁷⁾ beschriebenen 6-Acetyldehydroabietinsäuremethylester (I) aus, in dem die Stellung der Acetylgruppe sichergestellt war. Bei der Oxydation dieses Produktes bildet sich nämlich Pyromellitsäure, die nur aus einem 6-Acetylderivat entstanden sein konnte. Wir reduzierten die Acetylgruppe von I nach *Clemmensen* zur Äthylgruppe und

¹⁾ 38. Mitt. Helv. **23**, 124 (1940).

²⁾ *M. T. Bogert* und *T. Hasselström*, Am. Soc. **53**, 3462 (1931).

³⁾ *M. T. Bogert* und *D. E. Adelson*, Am. Soc. **58**, 635 (1936).

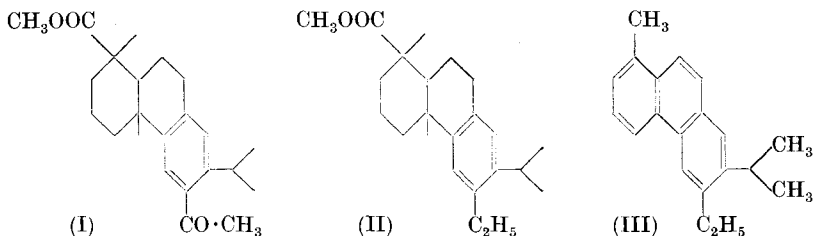
⁴⁾ *G. Komppa* und *E. Wahlforss*, Am. Soc. **52**, 5009 (1930).

⁵⁾ *L. F. Fieser* und *M. N. Joung*, Am. Soc. **53**, 4120 (1931).

⁶⁾ *G. A. Nyman*, Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **48**, Nr. 6 (1938), ref. in C. **1939**, II. 3118.

⁷⁾ *L. F. Fieser* und *W. P. Campbell*, Am. Soc. **60**, 2631 (1938); **61**, 2530 (1939).

dehydrierten den so erhaltenen 6-Äthyl-dehydro-abietinsäure-methylester (II) mit Selen zu einem Kohlenwasserstoff, dem seiner Entstehung nach die Formel III des 6-Äthyl-retens zukommen muss.



Der Kohlenwasserstoff erwies sich als vollständig verschieden von dem von *Bogert* beschriebenen Äthyl-reten, wie man der nachstehenden Tabelle entnehmen kann:

	Krystallform	Smp.	Pikrat	Chinon
Äthyl-reten von <i>Bogert</i>	Prismen (aus Petrol- äther)	54—55°	tieforange Nadeln Smp. = 145-146°	dunkelorange Nadeln Smp. = 205,5-206,5°; mit konz. H ₂ SO ₄ grün
Unser 6-Äthyl- reten	Blätter (aus Methanol)	79,5—80°	orangegelbe Nadeln Smp. = 148-149°	dunkelorange Blättchen, Smp. = 198-198,5°; mit konz. H ₂ SO ₄ braunschwarz

Den gleichen Kohlenwasserstoff erhielt man bei der direkten Dehydrierung des 6-Acetyl-dehydro-abietinsäure-methylesters, wobei die bekannte hydrierende Wirkung des Selenwasserstoffs neben der dehydrierenden des Selen eine Rolle spielen dürfte.

*G. A. Nyman*¹⁾ beschreibt ein Äthyl-retenchinon (Smp. 197—199°, von ihm β -Äthyl-retenchinon genannt), das er aus dem Acetyldihydro-reten auf dem üblichen Wege erhielt und welches mit dem Äthyl-retenchinon von *Bogert* nicht identisch ist. Dieses Chinon könnte mit dem von uns dargestellten 6-Äthyl-retenchinon identisch sein.

Experimenteller Teil²⁾.

6-Äthyl-dehydro-abietinsäure-methylester (II)

4,5 g 6-Acetyl-dehydro-abietinsäure-methylester³⁾ (I) vom Smp. 132—133° werden in 12 cm³ Toluol gelöst und mit 11 g amalgamierten Zinkspänen (amalgamiert mit 1 g Sublimat in 30 cm³ Wasser), 20 cm³

¹⁾ *G. A. Nyman*, Ann. Acad. Sci. fenn. [A] **41**, Nr. 5 (1935), ref. in C. **1936**, I. 2348.

²⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ *L. F. Fieser* und *W. P. Campbell*, Am. Soc. **60**, 2631 (1938); **61**, 2530 (1939).

konz. Salzsäure, 8 cm³ Wasser und 0,2 cm³ Eisessig 40 Stunden in einem auf 150° erhitzten Ölbad unter Rückfluss gekocht. Im Laufe der Reaktion fügt man noch viermal nach jeweils 6—10 Stunden je 1 cm³ konz. Salzsäure hinzu. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene, getrocknete ätherische Lösung wird im Vakuum am Wasserbad eingedampft, bis auch das ganze Toluol verdampft ist. Der so erhaltene Rückstand stellt ein gelbliches Öl dar, welches — um die durch etwaige Verseifung entstandene Säure in den Methylester zurückzuverwandeln — mit ätherischer Diazomethanlösung behandelt wird. Nach dem Abdampfen des Äthers erhält man 4,2 g Reaktionsprodukt, das nach Zusatz von wenig Pentan zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle haben nach dem Waschen mit Pentan den Smp. von 68—72° (= 3,4 g). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig Pentan und Methanol steigt der Schmelzpunkt der gut ausgebildeten dreieckigen Blättchen auf den konstanten Wert von 94,5—95°.

$[\alpha]_D = +60^\circ (\pm 0,6^\circ, \text{ in 1-proz. Chloroformlösung})$

3,699 mg Subst. gaben 10,939 mg CO₂ und 3,362 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₄ O ₂	Ber. C 80,70	H 9,94%
	Gef. „ 80,70	„ 10,17%

6-Äthyl-reten (III) aus 6-Äthyl-dehydro-abietinsäure-methylester.

2,8 g des reinen Esters werden mit 4 g Selen 15 Stunden lang auf 320—330° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Äther erschöpfend extrahiert und die dunkel gefärbte ätherische Lösung nach dem Trocknen eingedampft. Der flüssige Rückstand (2 g) wird im Hochvakuum destilliert. Das Destillat bildet ein gelbliches Öl (Sdp._{0,4 mm} = 185—187°, 1,5 g), das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Reinigung des Kohlenwasserstoffes erfolgt über das Trinitrobenzolat.

Trinitrobenzolat. Das Destillat wird mit 1,4 g Trinitrobenzol in alkoholischer Lösung versetzt. Das ausgefallene schwer lösliche Additionsprodukt bildet nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol gelbe Nadeln vom Smp. 169,5—170,5°.

3,848 mg Subst. gaben 9,266 mg CO₂ und 1,776 mg H₂O

2,744 mg Subst. gaben 0,216 cm³ N₂ (21°, 722 mm)

C ₂₆ H ₂₅ O ₆ N ₃	Ber. C 65,67	H 5,30	N 8,84%
	Gef. „ 65,71	„ 5,16	„ 8,68%

Der reine Kohlenwasserstoff wird aus dem Trinitrobenzolat regeneriert, indem die Lösung in Petroläther (Sdp. 40—70°) über eine Säule von 50 g Aluminiumoxyd filtriert wird, wobei das Trinitrobenzol in der Säule adsorbiert bleibt. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand erstarrt in der Kälte zu farblosen Blättchen. Diese werden aus Methanol umkrystallisiert, wobei bei langsamem

Krystallisieren grosse viereckige Blätter vom konstanten Smp. 80—80,5° entstehen. Zur Analyse wird der Kohlenwasserstoff bei 80—90° (0,1 mm) sublimiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht ändert.

3,506 mg Subst. gaben 11,770 mg CO₂ und 2,650 mg H₂O

C₂₀H₂₂ Ber. C 91,55 H 8,45%

Gef. „ 91,62 „ 8,46%

Pikrat. Das Pikrat des reinen Kohlenwasserstoffes wird auf übliche Weise dargestellt und schmilzt nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 148—149° (orange-gelbe Nadeln).

Chinon. 330 mg 6-Äthyl-reten werden mit 0,260 g Chromtrioxyd in 30 cm³ Eisessig 2½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 12-stündigem Stehen fällt das Chinon in dunkel-orangefarbigen Blättchen aus, welche nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 198—198,5° schmelzen. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Chinon eine braunschwarze Färbung, die mit der Zeit weniger intensiv wird und beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

3,670 mg Subst. gaben 11,048 mg CO₂ und 2,275 mg H₂O

C₂₀H₂₀O₂ Ber. C 82,16 H 6,90%

Gef. „ 82,15 „ 6,94%

Chinoxalin. 39 mg Chinon werden mit 24 mg o-Phenylendiamin in 5 cm³ Eisessig einige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen fällt das Chinoxalin krystallin aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Alkohol bildet es gelbliche verfilzte Nadeln vom Smp. 174—175,5°.

3,679 mg Subst. gaben 11,560 mg CO₂ und 2,155 mg H₂O

3,108 mg Subst. gaben 0,222 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C₂₆H₂₄N₂ Ber. C 85,68 H 6,64 N 7,69%

Gef. „ 85,75 „ 6,55 „ 7,91%

6-Äthyl-reten aus dem 6-Acetyl-dehydro-abietinsäure-methylester.

1 g Acetylesther wird in der gleichen Weise wie das Äthylprodukt dehydriert. Die Ausbeute an reinem Produkt ist etwas geringer als bei der vorgehend beschriebenen Dehydrierung. Bei der analogen Aufarbeitung erhält man ein mit dem obigen Trinitrobenzolat identisches Produkt. Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°.

3,738 mg Subst. gaben 9,020 mg CO₂ und 1,830 mg H₂O

C₂₆H₂₅O₆N₃ Ber. C 65,67 H 5,30%

Gef. „ 65,85 „ 5,48%

Die Analysen sind in unserer mikrochem. Abteilung (unter der Leitung von Hrn. H. Gubser) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule, Zürich.