

40. Zur Kenntnis der Diterpene.

(40. Mitteilung)¹⁾.

Über die isomeren Tetraoxy-abietinsäuren und deren funktionelle Umwandlungsprodukte

von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(15. II. 40.)

Die früher sich etwas widersprechenden Angaben der Literatur über den Verlauf der Oxydation der Abietinsäure mit Kaliumpermanganat unter milden Bedingungen fanden durch unsere letzten Arbeiten auf diesem Gebiete^{2) 3)} eine Aufklärung. Wir konnten für die Isolierung verschiedener bei dieser Oxydation entstehenden Produkte Vorschriften mitteilen, die sich während der letzten 2—3 Jahre in den Händen anderer Mitarbeiter ausnahmslos als reproduzierbar erwiesen. Bei diesen oftmaligen Wiederholungen der Oxydation der Abietinsäure konnten wir den Reaktionsverlauf noch weitgehender aufklären. Zur Erläuterung des jetzigen Standes unserer Kenntnisse über diese Oxydation gehen wir aus von einer kurzen Zusammenfassung der in unserer letzten gemeinsamen Mitteilung publizierten Resultate²⁾. Die Oxydationsprodukte der Abietinsäure konnten in zwei Anteile getrennt werden auf Grund der verschiedenen Beständigkeit ihrer Bariumsalze gegen Kohlensäure. Der aus dem Bariumsalz durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte Anteil lieferte als kristallisiertes Produkt die Dioxy-abietinsäure; die gegen Kohlensäure beständigen Bariumsalze gaben beim vorsichtigen Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in der Kälte verschiedenartige Produkte: mit Salzsäure entstand die Chlor-trioxy-abietinsäure, mit Schwefelsäure dagegen ein Produkt von der Zusammensetzung der Tetraoxy-abietinsäure, das wir „Zwischenprodukt“ nannten. Wurde dieses Produkt oder der von Kohlensäure nicht angegriffene Teil der Bariumsalze mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so bildete sich die von *P. Levy*⁴⁾ beschriebene Tetraoxy-abietinsäure, die wir jetzt zur Unterscheidung von den anderen, weiter unten beschriebenen Stereoisomeren als die α -Tetraoxy-abietinsäure bezeichnen möchten. Das „Zwischenprodukt“ reagierte zum Unterschied von der α -Tetraoxy-säure zu etwa 30—40% mit warmer verdünnter Salzsäure in Aceton unter Bildung von Chlor-trioxy-abietinsäure. Erwähnenswert ist noch die Einwirkung von warmer Lauge auf die

¹⁾ 39. Mitt. Helv. **23**, 288 (1940).

²⁾ *L. Ruzicka* und *L. Sternbach*, Helv. **21**, 565 (1938).

³⁾ *L. Sternbach*, Roczniki Chemii, **19**, 167 (1939).

⁴⁾ B. **59**, 1302 (1926).

Chlor-trioxy-säure, wobei unter Chlorwasserstoffabspaltung die Oxydo-dioxy-abietinsäure (Smp. ca. 130°) gebildet wurde, die ihrerseits mit Salzsäure quantitativ wieder die Chlor-trioxy-säure zurücklieferte, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton dagegen in die α -Tetraoxy-säure übergang.

Bei einer einzigen der vielen Wiederholungen der oben geschilderten Aufarbeitungen des Oxydationsgemisches wurde anstelle des „Zwischenproduktes“ die Oxydo-dioxy-abietinsäure erhalten. Da dieselbe wohl kaum in wässriger Lösung durch Wasserabspaltung aus einer Tetraoxy-abietinsäure entstanden sein konnte, kann sie als ein primäres Oxydationsprodukt betrachtet werden, das nachträglich sehr leicht unter Hydrolyse in eine unbeständige isomere Tetraoxy-säure (oben „Zwischenprodukt“ genannt) übergeht.

Das „Zwischenprodukt“ wurde früher durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt und schmolz dann bei etwa 220—225°. Als wir zu Methanol als Lösungsmittel übergangen, erhielten wir regelmässig ein, je nach den Bedingungen der Schmelzpunktsbestimmungen, sehr unscharf zwischen 130—150° schmelzendes Produkt. Der tiefere Schmelzpunkt könnte durch Annahme des Vorliegens einer anderen Krystallform beim Methanol-Präparat erklärt werden¹⁾. Der tiefe Schmelzpunkt wird übrigens nur beobachtet, wenn die Krystalle vor dem Schmelzen bloss ganz kurz erhitzt werden, da sie sich sonst ziemlich rasch in ein höher schmelzendes Produkt (vielleicht die α -Tetraoxy-säure) umwandeln. Die tief schmelzende Form der Tetraoxy-säure wollen wir, unter Aufgabe der Bezeichnung „Zwischenprodukt“, als γ -Tetraoxy-abietinsäure bezeichnen. Ihre grosse Labilität äussert sich in der Mutarotation der Lösungen in Methanol oder wässrigem Aceton; die anfänglich bei ca. -30° liegende spezifische Drehung sinkt innerhalb dreier Wochen auf unter -60° , unter Übergang in eine neue Isomere von ungefähr gleichem Schmelzpunkt und $[\alpha]_D = -67^\circ$ (nach Umkrystallisieren), die wir als β -Tetraoxy-abietinsäure bezeichnen möchten.

Auch bei der schon oben erwähnten Einwirkung von warmer Lauge auf die Chlor-trioxy-abietinsäure bildet sich neben der Oxydo-dioxy-säure die γ -Tetraoxy-säure, die sich durch fraktionierte Krystallisation voneinander trennen lassen. Dass die Oxydo-dioxy-säure dabei das primäre Produkt vorstellt, folgt aus dem Übergang eines Analysenpräparates derselben bei kurzem Erwärmen mit wässrigem Aceton in die γ -Tetraoxy-säure. Längeres Stehen oder Erwärmen der Oxydo-dioxy-säure oder der γ -Tetraoxy-säure in wässrigem Aceton hat die Bildung der β -Tetraoxy-säure zur Folge. Sowohl die γ -, wie die β -Tetraoxy-säure liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton die α -Tetraoxy-säure.

¹⁾ Es liegt darüber allerdings noch keine genaue Untersuchung vor.

Der besseren Übersicht halber seien hier die geschilderten Übergänge beim Behandeln mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in Form einer kleinen Tabelle¹⁾ zusammengestellt.

Oxydo-dioxy-säure	Smp. ca. 130—150°	$[\alpha]_D = -52^\circ$
↓ H ₂ O kurz		
γ-Tetraoxy-säure	Smp. ca. 130—150°	$[\alpha]_D = -30^\circ$
↓ H ₂ O lang		
β-Tetraoxy-säure	Smp. ca. 130—150°	$[\alpha]_D = -67^\circ$
↓ verd. H ₂ SO ₄		
α-Tetraoxy-säure	Smp. 248—250°	$[\alpha]_D = -39^\circ$

Von Interesse ist auch die Einwirkung von Salzsäure auf diese 4 Verbindungen. Während die Oxydo-dioxy-säure dabei praktisch vollständig in die Chlor-trioxy-säure übergeht, liefert die γ-Tetraoxy-säure mit Salzsäure ein Gemisch der Chlor-trioxy- und der α-Tetraoxy-säure. Die β- und die α-Tetraoxy-säure nehmen dagegen beim Behandeln mit warmer verdünnter Salzsäure kein Chlor auf.

Die von uns gewonnenen Präparate der β- und der γ-Tetraoxy-säure, ebensowohl auch die der Oxydo-dioxy-säure dürften infolge ihrer Labilität wohl nicht absolut einheitlich gewesen sein. Dagegen überzeugten wir uns bei der Chlor-trioxy- und der α-Tetraoxy-säure von deren Stabilität und Einheitlichkeit durch Bestimmung von Schmelzpunkt und $[\alpha]_D$ bei Präparaten, die auf verschiedenen Wegen bereitet worden waren. Insbesondere ist hervorzuheben, dass die Daten der α-Tetraoxy-säure auch nach dem Erhitzen mit Lauge auf 160° unter Druck keine Änderung erfahren²⁾.

P. Levy³⁾ erhielt bei der Oxydation von amerikanischem Kolophonium mit Permanganat neben der α-Tetraoxy-abietinsäure noch ein bei 208—210° schmelzendes, nach den Analysenwerten als „isomere Tetraoxy-säure“ bezeichnetes Produkt. Wir sind auch auf dieses Produkt gestossen⁴⁾, das in etwa 10-proz. Ausbeute erhalten wurde bei der Oxydation der α-Tetraoxy-säure mit 2—3 Mol Bleitetraacetat. Als wir neuerdings die gleiche Oxydation mit nur 1 Mol Bleitetraacetat durchführten, entstanden 50% der 208°-Säure. Da deren Analysenwerte besser auf eine um 2 H-Atome (z. T. sogar

¹⁾ Alle Drehungen sind in Methanollösung bestimmt.

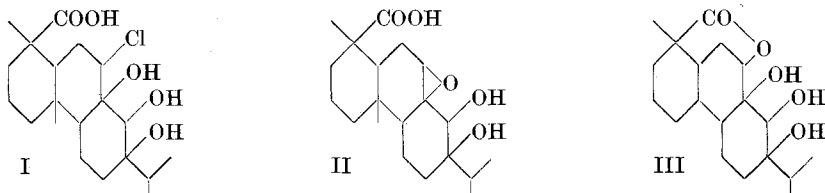
²⁾ P. Levy [Ber. **61**, 619 (1928)] fand bei verschiedenen Präparaten der α-Tetraoxy-abietinsäure verschiedene Drehungen und führte diese schwankenden Werte auf ein längeres oder kürzeres Behandeln mit Mineralsäure zurück. Wahrscheinlich wurden diese Schwankungen durch eine Beimengung von γ- oder β-Tetraoxy-säure verursacht, deren Anwesenheit in nicht allzu grosser Menge sich bei der Schmelzpunkts-Bestimmung nicht offenbart.

³⁾ B. **59**, 1302 (1926); vgl. auch H. Raalf, Diss. Aachen, 1928.

⁴⁾ L. Ruzicka und L. Sternbach, Helv. **21**, 565 (1938).

auch auf eine um 4 H-Atome) ärmere Formel stimmen und es uns gelang, das Produkt auch bei der milden Oxydation der α -Tetraoxy-säure mit Chromsäure zu isolieren, zogen wir für dasselbe die Formel einer Keto-trioxy-abietinsäure in Betracht. Auch das *Levy*'sche Resultat bei der Acetylierung liesse sich ausgehend von einer Keto-trioxy-säure gut erklären als Übergang in eine Oxydo-keto-acetoxy-säure, während die α -Tetraoxy-säure mit Acetanhydrid eine Oxydo-diacetoxy-säure liefert¹⁾. Die Ketogruppe in der Keto-trioxy-säure liess sich aber vorläufig noch nicht mit Ketonreagentien, wie Hydroxylamin oder Semicarbazid nachweisen, was vielleicht auf das Vorliegen eines inneren Halbacetals hindeuten könnte.

Schliesslich sei noch das Verhalten der Oxydo-dioxy-säure beim Kochen in Toluollösung erwähnt, wobei sie in ein Lacton einer Tetraoxy-abietinsäure übergeht, welches einen so stabilen Lactonring aufweist, dass er erst bei 160° mit alkoholischer Lauge unter Bildung der α -Tetraoxy-säure aufgespalten wird. Wie in folgenden Abhandlungen²⁾ gezeigt wird, kommt der Chlor-trioxy-säure Formel I zu, danach würde die Oxydo-dioxy-säure der Formel II und das Lacton der Formel III entsprechen. In diesem Zusammenhang wird es von Interesse sein, gelegentlich auch das Verhalten der α -Tetraoxy-säure beim Erhitzen zu untersuchen.



Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung dieser Arbeit; der eine von uns (*L. S.*) dankt auch der *Feliks-Wislicki*-Stiftung in Warszawa für ein Stipendium, das ihm im Jahre 1938 verliehen wurde.

Experimenteller Teil³⁾.

Einwirkung von Lauge auf Chlor-trioxy-abietinsäure⁴⁾.

Chlor-trioxy-abietinsäure wird in der Wärme mit 1-n. Natronlauge in geringem Überschuss (Phenolphthalein schwach rot) versetzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Produkt wird in Äther aufgenommen, die Äther-

¹⁾ Vgl. dazu auch *Helv.* **21**, 569, 579 (1938).

²⁾ *Helv.* **23**, 341 und 355 (1940) und eine später folgende Abhandlung.

³⁾ Wegen der geringen Temperaturbeständigkeit der meisten hier beschriebenen Substanzen wurden zur Schmelzpunktsbestimmung die Kapillaren jeweils erst in den bis auf 3—5° unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz erhitzten Kupferblock eingeführt. Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ *Helv.* **21**, 576 (1938).

lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt schmilzt bei etwa 125 bis 130°, zeigt $[\alpha]_D = -53,1^\circ (\pm 0,5^\circ)$ ($c = 2,1\%$ in Chloroform) und weist in diesem Lösungsmittel keine Mutarotation auf. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe¹⁾. Analysiert wurden 2 Präparate (a und b).

$C_{20}H_{32}O_5$	Ber. C 68,14	H 9,15%
	a) Gef. „ 67,31; 67,07	„ 9,11; 9,06%
	b) Gef. „ 67,20; 67,34	„ 9,44; 9,64%

γ -Tetraoxy-abietinsäure. Das vorgehend beschriebene Rohprodukt wird in wenig Aceton gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach wenigen Minuten die in langen, dünnen Nadeln krystallisierende γ -Tetraoxy-abietinsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methanol derbe Prismen vom Smp. zwischen 130 und 150° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens und innerhalb 5—10°) bildet. Das Präparat löst sich in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe (bei α -Tetraoxy-abietinsäure: orange).

$C_{20}H_{34}O_6$	Ber. C 64,83	H 9,25%
	Gef. „ 64,12; 64,06	„ 9,46; 9,65%

Dieses Produkt gibt beim Behandeln mit Salzsäure²⁾ ein Präparat von 3,9% Chlorgehalt, das sich durch Umkrystallisieren in Chlortrioxy- und α -Tetraoxy-abietinsäure trennen lässt. Die spezifische Drehung der γ -Tetraoxy-abietinsäure, wie auch einer zweiten Probe, die direkt bei der Oxydation der Abietinsäure³⁾ isoliert und durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt worden war (Smp. 130–140°; Analyse: Gef. C 64,76 H 9,25%; gab mit Salzsäure behandelt ein Produkt mit 3,55% Cl), wurde in 2,4-proz. bzw. 3,4-proz. methanolischer Lösung bestimmt. Das $[\alpha]_D$ betrug anfänglich $-29,5^\circ (\pm 0,4^\circ)$ bzw. $-33,7^\circ (\pm 0,3^\circ)$ und stieg beim ersten Produkt im Laufe dreier Wochen auf den konstanten Wert von $-61,5^\circ (\pm 0,4^\circ)$, beim zweiten war sie nach Ablauf dieser Zeit mit $-49,4^\circ$ noch nicht konstant. Dieses Endprodukt der Mutarotation liess sich nicht krystallin erhalten, enthält aber seiner Drehung nach möglicherweise die dritte, weiter unten beschriebene β -Tetraoxy-abietinsäure.

Oxydo-dioxy-abietinsäure⁴⁾. Die nach dem Abtrennen der γ -Tetraoxy-abietinsäure zurückgebliebene Acetonlösung wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird dann in wenig Methanol aufgenommen. Nach kurzer Zeit scheidet sich die reine Oxydoverbindung in schönen, farblosen Rhomben oder Prismen aus. Smp. 130—150°.

$[\alpha]_D$ wurde in 0,9-proz. Methanollösung bestimmt und betrug $-52,3^\circ (\pm 1^\circ)$. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

¹⁾ Alle Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure wurden auf Porzellan-Tüpfelplatten ausgeführt.

²⁾ Helv. 21, 576 (1938).

³⁾ Helv. 21, 575 (1938).

⁴⁾ Mitbearbeitet von W. Schreck.

3,708; 3,731 mg Subst. gaben 9,295; 9,348 mg CO₂ und 3,039; 3,024 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₅	Ber. C 68,14	H 9,15%
	Gef. „ 68,38; 68,37	„ 9,17; 9,08%

Die Verbindung zeichnet sich durch aussergewöhnliche Labilität aus. Beim Versetzen einer Acetonlösung dieses Produktes mit verdünnter Salzsäure bildet sich ein stark chlorhaltiges Produkt (Cl gef. 7,64; 7,48 %). Bei 24-stündigem Kochen der Oxydoverbindung mit einem Gemisch von 2-n. Schwefelsäure und Aceton (1:1) bildet sich die bekannte α -Tetraoxy-abietinsäure (Smp. 249—250°, $[\alpha]_D = -39,8^\circ$).

Lacton der Tetraoxy-abietinsäure.

Das eingangs analysierte Rohprodukt (Smp. 125—130°, $[\alpha]_D = -53,1^\circ$) der Einwirkung von Lauge auf Chlor-trioxy-abietinsäure wird in Toluol gelöst und 16 Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach wird die Lösung eingedampft und der Rückstand in wenig Eisessig gelöst. Nach kurzer Zeit fällt das gebildete Lacton in länglichen Prismen aus. Es krystallisiert aus Aceton in viereckigen Blättchen, aus verdünntem Aceton oder Methanol in langen, feinen Nadeln, aus Eisessig in Nadeln oder Prismen. Bei langsamem Erhitzen schmilzt es bis 330° noch nicht. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blautichig roter Farbe. Die spezifische Drehung wurde in Chloroform bestimmt und ergab folgende Werte:

$[\alpha]_D = -77^\circ (\pm 1,5^\circ) (c = 0,6)$

3,660; 3,735 mg Subst. gaben 9,11; 9,357 mg CO₂ und 3,04; 3,077 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₅	Ber. C 68,14	H 9,15%
	Gef. „ 67,93; 68,35	„ 9,29; 9,24%

Die Substanz ist äusserst stabil. Sie reagiert nicht mit Salzsäure und wird beim Kochen mit 2-n. Schwefelsäure und Aceton nicht verändert. Mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Diazomethan tritt keine Reaktion ein. Mit Platinoxid als Katalysator lässt sich dieses Lacton nicht hydrieren. Auch bei 24-stündigem Kochen mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge bleibt es unverändert. Die Verseifung des Produktes gelang schliesslich durch Erhitzen mit 35-proz. wässrig-methanolischer Kalilauge. 1 g Lacton wurde mit 2 cm³ dieser Lauge 10 Stunden im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Die daraus gewonnene α -Tetraoxy-abietinsäure schmolz bei 249—250°. $[\alpha]_D = -40,6^\circ (\pm 1^\circ)$, (2,55-proz. Lösung in Methanol).

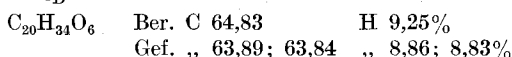
β -Tetraoxy-abietinsäure.

Bei langsamem Eindunsten einer stark verdünnten Acetonlösung der Oxydo-dioxy-abietinsäure scheidet sich ein in langen Prismen krystallisierendes Produkt aus. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist in hohem Grade von der Art des Erhitzens abhängig. Beim Einsetzen der Schmelzpunktkapillare in einen auf 120° erhitzten Kupferblock erweicht die Substanz bei 127° und schmilzt erst bei 151°.

Beim Einsetzen in den auf 133° erhitzten Block schmilzt die Substanz sofort. Sie liefert mit Salzsäure in der Kälte kein chlorhaltiges Produkt und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die bekannte α -Tetraoxy-abietinsäure über. Die Substanz liess sich nicht umkrystallisieren, da sie erst nach wochenlangem Stehen in Aceton-Wasser teils krystallin, teils ölig ausfiel und liess sich daher nicht weiter reinigen. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

Die spez. Drehung zweier verschiedener Präparate wurde in 2,5 bzw. 2,3-proz. methylalkoholischer Lösung bestimmt.

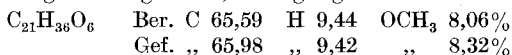
$$[\alpha]_D = -67,7^\circ (\pm 0,4^\circ) \text{ und } -64,4^\circ (\pm 0,4^\circ)$$



Um ein reines Analysenpräparat zu erhalten, wurde ein Teil der Säure mit Diazomethan verestert und nach üblicher Aufarbeitung im Hochvakuum destilliert. Die farblose, glasartige Masse schmilzt bei 70—100°. Lösungsfarbe des Methylesters in konz. Schwefelsäure rot.

3,648 mg Subst. gaben 8,820 mg CO₂ und 3,071 mg H₂O

3,418 mg Subst. gaben 2,152 mg AgJ



	$[\alpha]_D$		c %
Chlor-trioxy-abietinsäure (Lösungsmittel Aceton)			
1. Altes Präparat ¹⁾ (Präp. I)	- 43,9 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,32
2. Altes Präparat ¹⁾ (Präp. II)	- 44,1 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,36
3. Neues Präparat	- 44,9 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,36
α -Tetraoxy-abietinsäure. (Lösungsmittel Methanol)			
1. I. Präparat, umkryst. aus Feinsprit . . .	- 39,2 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,67
2. II. Präparat, umkryst. aus Feinsprit . . .	- 38,8 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,706
3. II. Präparat, in Natronlauge gelöst, gekocht, mit Schwefelsäure heiss gefällt und aus Feinsprit krystallisiert	- 39,4 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,79
4. Präparat, dargestellt durch Verseifung der Oxydverbindung mit verdünnter Schwefel- säure, krystallisiert aus Feinsprit	- 39,8 ⁰	($\pm 0,4^\circ$)	2,94
5. Präparat, dargestellt durch Verseifung des Acetylderivates ²⁾	- 39,1 ⁰	($\pm 1,5^\circ$)	1,20
6. Präparat, dargestellt durch Verseifung des Lactons (30-proz. Kalilauge, 160°), krystalli- siert aus Feinsprit	- 40,6 ⁰	($\pm 1^\circ$)	2,55

¹⁾ Helv. **21**, 576 (1938).

²⁾ Letzteres hergestellt in unserem Institut von R. Lukeš, vgl. Helv. **21**, 579 (1938).

Spezifische Drehung von Chlor-trioxy-abietinsäure und von α -Tetraoxy-abietinsäure.

Um die Stabilität dieser beiden Verbindungen zu untersuchen, wurden 3 Proben von Chlor-trioxy-abietinsäure (Chlorgehalt nur etwa 8%) und 6 Proben von α -Tetraoxy-abietinsäure untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Drehungen beider Produkte charakteristische Konstanten sind, die bei der α -Tetraoxy-abietinsäure auch durch Kochen mit Lauge und Wiederausfällen mit Säure keiner Änderung unterliegen (vgl. Tabelle auf S. 339).

Oxydation der α -Tetraoxy-abietinsäure mit Bleitetraacetat. Keto-trioxy-abietinsäure.

1,85 g (= 0,005 Mol) Tetraoxy-abietinsäure werden in wenig Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur innerhalb 5 Minuten mit 83,3 cm³ einer 0,12-n. Lösung von Bleitetraacetat (= 0,005 Mol) in Eisessig versetzt. Die Lösung wird im Vakuum eingedampft und mit Wasser und Äther versetzt.

Falls sich das Reaktionsprodukt dabei in Äther nicht vollständig löst, wird es abfiltriert und die wässrige Lösung wird mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand bzw. das in festem Zustande ausgefallene und abfiltrierte Produkt wird in ganz wenig Eisessig aufgenommen und mit Essigester versetzt. Man erhält farblose Prismen vom Smp. 204—205°. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure orange-fleischfarben, nach einiger Zeit wird die Lösung intensiv kirschrot. Ausbeute etwa 50%.

Beim Oxydieren mit der Hälfte der oben angegebenen Menge Bleitetraacetat fällt die Ausbeute auf 25%. Das gleiche Produkt entsteht bei der Oxydation der α -Tetraoxy-abietinsäure mit Perjodsäure: man löst 0,90 g α -Tetraoxy-abietinsäure in 80 cm³ Methanol und versetzt die Lösung mit 800 cm³ einer 0,011-molaren wässrigen Kaliumperjodatlösung und mit 130 cm³ 2-n. Schwefelsäure. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Thiosulfatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit wenig Essigester versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Oxydationsprodukt kristallin aus.

Es wurde die spez. Drehung¹⁾ des Natriumsalzes der Säure in wässriger Lösung bestimmt: 0,0966 g Subst., 0,30 cm³ 1-n. Natronlauge, Wasser bis auf 3,34 cm³, $[\alpha]_D = +7,1^\circ (\pm 0,4^\circ)$.

3,758; 3,725; 4,104 mg Subst. gaben 9,060; 8,948; 9,833 mg CO₂ und 2,879; 2,85; 3,211 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₆	Ber. C 64,83	H 9,25%
C ₂₀ H ₃₂ O ₆	Ber. „ 65,18	„ 8,75%
C ₂₀ H ₃₀ O ₆	Ber. „ 65,54	„ 8,25%
	Gef. „ 65,79; 65,55; 65,39	„ 8,57; 8,56; 8,75%

¹⁾ Nach P. Levy, B. 59, 1302 (1926) ist die Säure selbst optisch inaktiv.

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* gaben 10,606; 9,648 mg Subst. 1,89; 1,57 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

Ber. 0,82% für 3 H, 1,08% für 4 H

Gef. 0,80; 0,72% akt. H

Diese Substanz erwies sich als mit der früher¹⁾ beschriebenen sog. „isomeren Tetraoxy-abietinsäure“ in jeder Hinsicht identisch.

Die Analysen sind in unserem Mikrochemischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt worden.

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

41. Zur Kenntnis der Diterpene.

(41. Mitteilung²⁾).

Über den Abbau der Dioxy-abietinsäure und der Oxydo-dioxy-abietinsäure

von *L. Ruzicka* und *L. Sternbach*.

(14. II. 40.)

In einer früheren Mitteilung³⁾ beschrieben wir Abbauprobversuche, die, ausgehend von der α -Tetraoxy-abietinsäure vom Smp. 248—250°, die Bestimmung der Lage der Doppelbindungen in der Abietinsäure zum Ziele hatten. Es gelang uns dabei nur, die Lage der einen Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 9 und 14 des Gerüsts der Abietinsäure (I) festzulegen. Für die andere Doppelbindung blieben auf Grund der damals erzielten Abbauresultate immer noch die beiden Stellungen 7—8 oder 6—7 diskutierbar. Die Fortsetzung unserer Arbeit hatte die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten auf dem Wege des Abbaues zum Ziele, wobei als Ausgangsprodukte neben der α -Tetraoxy-abietinsäure auch die Dioxy-abietinsäure und die Oxydo-dioxy-abietinsäure dienen sollten. In dieser Abhandlung beschreiben wir die beim Abbau der letzteren beiden Verbindungen erzielten Resultate.

Zuerst wurden die Beziehungen der Dioxy-abietinsäure zu den in einer vorhergehenden Abhandlung²⁾ beschriebenen drei stereoisomeren Tetraoxy-abietinsäuren untersucht; es konnte dabei deren Verwandtschaft mit der α -Tetraoxy-abietinsäure festgestellt werden. Die Dioxy-abietinsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit

¹⁾ *Helv.* **21**, 581 (1938).

²⁾ 40. Mitt. *Helv.* **23**, 333 (1940).

³⁾ *L. Ruzicka* und *L. Sternbach*, *Helv.* **21**, 565 (1938).