

Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach *Zerewitinoff* gaben 10,606; 9,648 mg Subst. 1,89; 1,57 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (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 früher<sup>1)</sup> 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. Mitteilung<sup>2)</sup>).

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

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

(14. II. 40.)

In einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> beschrieben wir Abbauprobversuche, die, ausgehend von der  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 Abhandlung<sup>2)</sup> beschriebenen drei stereoisomeren Tetraoxy-abietinsäuren untersucht; es konnte dabei deren Verwandtschaft mit der  $\alpha$ -Tetraoxy-abietinsäure festgestellt werden. Die Dioxy-abietinsäure lieferte nämlich bei der Oxydation mit

---

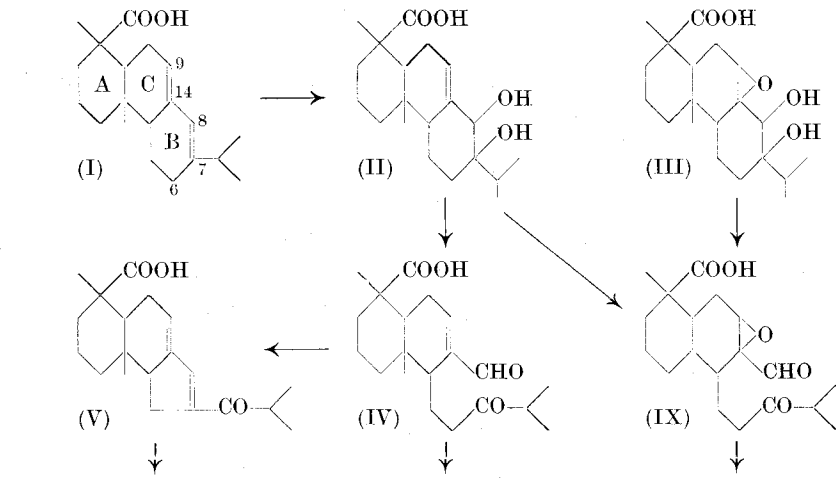
<sup>1)</sup> *Helv.* **21**, 581 (1938).

<sup>2)</sup> 40. *Mitt. Helv.* **23**, 333 (1940).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka* und *L. Sternbach*, *Helv.* **21**, 565 (1938).

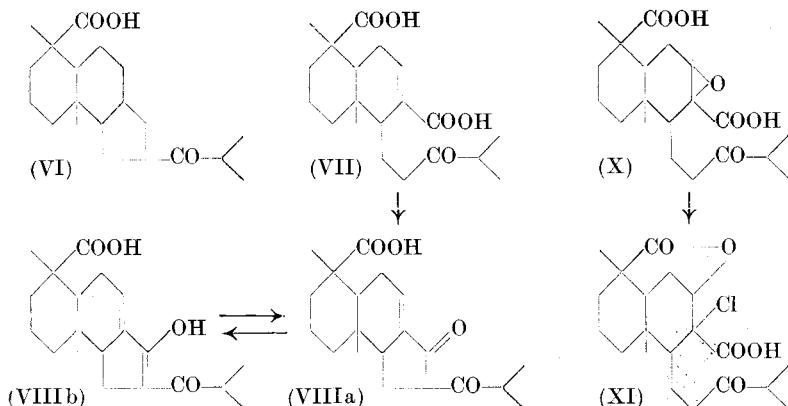
Phthalmonopersäure eine Oxydo-dioxyssäure<sup>1)</sup>, die nach der Hydrolyse durch Kochen in verdünnter Schwefelsäure in Acetonlösung in die  $\alpha$ -Tetraoxy-abietinsäure überging. Daraus geht hervor, dass die Dioxy-abietinsäure aus der gleichen Abietinsäure entsteht wie die  $\alpha$ -Tetraoxy-säure. Diese Feststellung war deswegen wichtig, weil immer noch die Möglichkeit besteht, dass in der Abietinsäure ein Gemisch isomorpher Säuren vorliegt; nach der erwähnten Feststellung würden sich in einem solchen Falle sowohl die Dioxy- als die  $\alpha$ -Tetraoxy-abietinsäure von dem gleichen Bestandteile eines solchen Gemisches ableiten. Ungeklärt ist noch die Frage, ob auch die beiden Oxygruppen in der Dioxy-abietinsäure schon die gleiche räumliche Lage aufweisen wie in der  $\alpha$ -Tetraoxy-säure oder aber, ob sie sterisch der  $\beta$ - oder der  $\gamma$ -Tetraoxy-säure nahe stehen, da bei der oben als Kriterium herangezogenen Hydrolyse der Oxydo-Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure die vielleicht zuerst entstandene  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Tetraoxy-säure in die  $\alpha$ -Form übergegangen wären.

Es war ferner zu prüfen, an welche der beiden Doppelbindungen der Abietinsäure die Hydroxylgruppen der Dioxy-abietinsäure gebunden sind. Die Entscheidung darüber lieferte das Ergebnis der Dehydrierung der Dioxy-säure mit Selen. Es konnte dabei, wie in der folgenden Arbeit<sup>2)</sup> beschrieben ist, das 1-Methyl-7-oxy-phenanthren isoliert werden. Es folgt daraus eindeutig, dass die beiden Oxygruppen in den Stellungen 7 und 6 oder 7 und 8 sitzen müssen.



<sup>1)</sup> Die Oxydo-dioxy-säure wurde in diesem Falle nicht in reiner Form isoliert, sondern das Rohprodukt der Hydrolyse unterworfen. Auch die aus der Chlor-trioxy-abietinsäure hergestellte Oxydo-dioxyssäure krystallisierte nicht leicht, *Helv.* **23**, 333 (1940). Es ist aber möglich, dass in unserem Falle die ursprünglich entstandene Oxydo-dioxy-säure sterisch von der aus der Chlor-trioxy-säure hergestellten abweicht und vielleicht daher noch schlechter krystallisiert. Vgl. dazu die Fortsetzung des obigen Textes.

<sup>2)</sup> *Helv.* **23**, 355 (1940).



Die bisher erzielten Abbauresultate bei der Dioxy-abietinsäure, die in dieser Abhandlung beschrieben werden, erlaubten keine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten. Da aber die in einer späteren Abhandlung zu beschreibenden Ergebnisse des Abbaus der Chlor-trioxy-abietinsäure und des Lactons der  $\alpha$ -Tetraoxy-säure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Festlegung der zweiten Doppelbindung in der Stellung 7—8 erlaubte (vgl. Formel I der Abietinsäure), so wollen wir die Umwandlungen der Dioxy-abietinsäure ausgehend von der Formel II formulieren. Der Oxydo-dioxy-säure käme dann Formel III zu.

Die beiden Verbindungen II und III wurden einem weitergehenden Abbau unterworfen. Die Dioxy-abietinsäure oxydierten wir mit 1 Mol Blei-tetraacetat und erhielten dabei die erwartete Keto-aldehydsäure (IV), die zwar nur in amorphem Zustand vorlag, aber durch ihr gut krystallisiertes und analysenreines Dioxim charakterisiert werden konnte. Bei der Behandlung mit Lauge erlitt die Keto-aldehydsäure, wie zu erwarten war, Ringschluss unter Bildung der Dien-ketosäure (V). Diese Säure lieferte ein Monoxim und zeigte ein Absorptionsspektrum (vgl. Kurve 1, Absorptionsmaximum bei ungefähr 3050 Å,  $\log \epsilon$  4,2), das der Nachbarstellung zweier konjugierter Doppelbindungen zur Ketogruppe entspricht.<sup>1)</sup> Bei der katalytischen Hydrierung konnten die beiden Doppelbindungen abgesättigt werden, und es entstand eine gesättigte Ketosäure (VI), die als Oxim und Semicarbazon analysiert wurde. Bei einer unvollständig verlaufenen Hydrierung konnte auch das Oxim einer Dihydrostufe gefasst werden. In der Ketosäure (VI) wurde durch Reduktion nach *Clemmensen* der Carbonylsauerstoff durch Wasserstoff ersetzt; die entstandene amorphe Säure wurde als Methylester ana-

<sup>1)</sup> Vergl. die Kurven 5 und 6 in Fig. A, *Helv.* **21**, 1737 (1938), mit Maxima bei ungefähr 2900—3000 Å und  $\log \epsilon = 4,2$ —4,5. Es sei nachträglich ein Druckfehler auf der gleichen Seite korrigiert: in der Tabelle soll im untersten Felde links die Ordnungszahl 4) durch 5) ersetzt werden.

lysiert. Bei der Dehydrierung des Esters konnten vorläufig keine aromatischen Produkte gefasst werden. Diese Dehydrierung wurde in der Absicht durchgeführt, durch die Isolierung und Aufklärung von Dehydrierungsprodukten einen Beitrag zur Entscheidung zwischen den zwei möglichen Lagen der Doppelbindung im Ring B zu gewinnen, da je nach der Lage dieser Doppelbindung zwei verschiedene stellungsisomere Dehydrierungsprodukte zu erwarten gewesen wären.

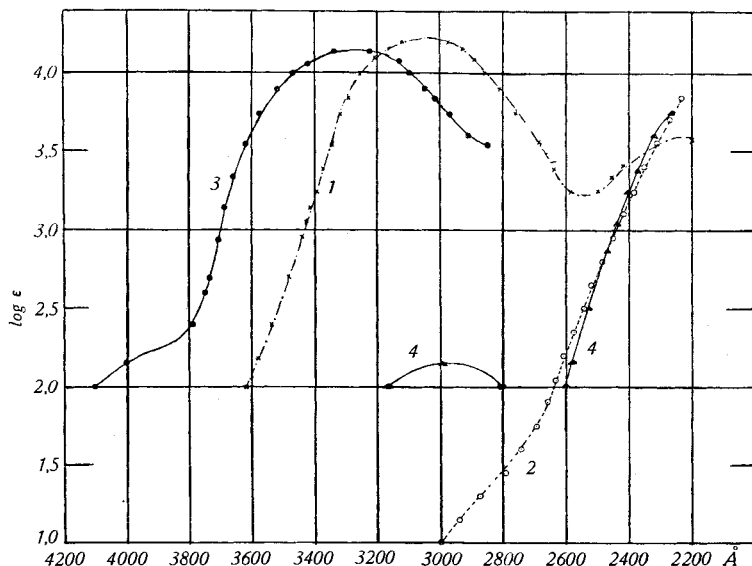


Fig. 1.

Absorptionsspektra<sup>1)</sup>.

1. Dien-ketosäure (V).
2. Keto-dicarbonensäure (VII).
3. Diketo-carbonsäure (VIIIa und b).
4. Kondensationsprodukt (XII ?), aus Oxydo-keto-aldehydsäure (IX).

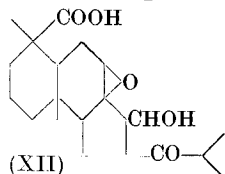
In einer andern Versuchsreihe wurde die erwähnte Keto-aldehydsäure (IV) durch Autoxydation in die Keto-dicarbonensäure (VII) übergeführt. Die Ketogruppe in letzterer Säure konnte durch Oxim-bildung charakterisiert werden und die  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carboxylgruppe durch das charakteristische Absorptionsspektrum (Kurve 2, die dem Punkt 2200 Å-Einheiten und  $\log \epsilon$  4,0 zustrebt). Verschiedene, mit der Keto-dicarbonensäure VII unternommene Oxydationsversuche lieferten keine kristallisierten Produkte, dagegen wurde beim Erhitzen mit Chinolin eine bemerkenswerte Umsetzung erzielt. Es entstand dabei ein Wasserabspaltungsprodukt, dem die tautomeren Formeln VIIIa und VIIIb zukommen könnten. Die

<sup>1)</sup> Die Kurve 2 reicht weiter herunter (bis  $\log \epsilon = 1$ ), da dieses Spektrum unter anderen Bedingungen aufgenommen wurde als die den Kurven 1, 3 und 4 entsprechenden Spektra.

Entstehung einer einfach-ungesättigten Diketo-carbonsäure ist durchaus verständlich. Die Eigenschaften dieses Produktes, wie z. B. die starke Farbenreaktion mit Eisen (III)-chlorid, sowie das Absorptionsspektrum (Kurve 3, Maximum bei 3300 Å,  $\log \epsilon$  4,2) stehen mit der angenommenen Formel in Einklang.

Eine weitere Abbaureihe ging aus von der Oxydo-dioxy-abietinsäure (III), die durch Einwirkung von Lauge auf die Chlor-trioxy-abietinsäure bereitet wird<sup>1)</sup>. Die Oxydosäure III ging bei der Oxydation mit Blei-tetraacetat — ganz im Einklang mit der entsprechenden Reaktion (II  $\rightarrow$  IV) bei der Dioxy-abietinsäure selbst — in die gut krystallisierte Oxydo-keto-aldehydsäure (IX) über, die durch ein Dioxim charakterisiert werden konnte. Die Säure IX konnte auch gewonnen werden, direkt ausgehend von Dioxy-abietinsäure (II  $\rightarrow$  IX) durch aufeinanderfolgende Einwirkung zuerst von Phthalmono-persäure und dann von Blei-tetraacetat, wobei die als Zwischenprodukt anzunehmende Oxydo-dioxy-säure (identisch oder stereoisomer mit III) nicht isoliert, sondern sofort in rohem Zustande weiter mit Blei-tetraacetat behandelt wurde. Durch diesen Übergang aus der Dioxy-Reihe in die Reihe der Oxydationsprodukte der Oxydo-dioxy-abietinsäure wurde die Verwandtschaft dieser beiden Verbindungen nochmals erwiesen.

Die Oxydo-keto-aldehydsäure (IX) wurde mittels Phthalmono-persäure in die Oxydo-keto-dicarbonensäure (X) umgewandelt, die mit Bromlauge kein krystallisiertes Abbauprodukt lieferte. Dagegen liessen sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure auf X krystallisierende Umwandlungsprodukte gewinnen. Die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehende Verbindung dürfte ihrer Zusammensetzung nach die Chlor-keto-lactonsäure (XI) vorstellen, da sie sich bei der Titration einbasisch verhält und mit alkoholischer Lauge wieder in die Oxydo-keto-dicarbonensäure zurückverwandelt wird. Weniger durchsichtig verlief die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf X bzw. Erhitzen mit wässrigem Methanol auf 100°. Bei diesen beiden Einwirkungen konnte merkwürdigerweise erst nach Behandlung des amorphen Rohproduktes mit Hydroxylamin (wobei die Substanz stickstoff-frei blieb) eine mit der Oxydo-keto-dicarbonensäure isomere gut krystallisierte Verbindung gewonnen werden, die sich bei der Titration als einbasisch erwies und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das halbe Äquivalentgewicht ergab. Es ist uns vorläufig nicht möglich, für diese Säure eine plausible Formel vorzuschlagen.



<sup>1)</sup> Helv 23, 333 (1940)

Beim Erwärmen der Oxydo-keto-aldehydsäure (IX) mit Lauge wurde ein isomeres krystallisiertes Kondensationsprodukt erhalten, dem Formel XII zukommen könnte. Diese Verbindung erwies sich bei der Titration als einbasisch und das Absorptionsspektrum (Kurve 4) zeigt die Abwesenheit der für eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keto-gruppe charakteristische Bande; dagegen ist die Ketonbande bei ungefähr 3000 Å-Einheiten erkennbar. Bei der Einwirkung von Phthalmonopersäure auf dieses Kondensationsprodukt entsteht eine Verbindung, deren Bruttoformel einer Aufnahme der Elemente des Wasserstoffperoxyds entsprechen würde. Da die entstehende Verbindung aber nicht eingehend untersucht wurde, verzichten wir darauf, für dieselbe hier eine Formel vorzuschlagen.

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* für ein Stipendium, das ihm im Jahre 1938 verliehen wurde.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### Dioxy-abietinsäure-methylester.

Dioxy-abietinsäure (II) wird in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan verestert. Nach dem Eindampfen wird das Produkt in ziemlich viel Hexan aufgenommen und mit Aluminiumoxyd geschüttelt. Die Lösung wird filtriert und etwas eingedampft, worauf sich der Ester in Nadeln ausscheidet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Hexan erhält man farblose Nadeln vom Smp. 106—107°. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die nach kurzer Zeit in Gelb umschlägt.

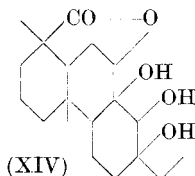
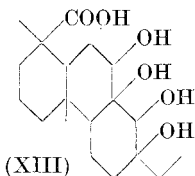
Zur Analyse wurde das krystallisierte Produkt noch im Hochvakuum destilliert.

3,990 mg Subst. gaben 10,54 mg CO<sub>2</sub> und 3,49 mg H<sub>2</sub>O

3,249 mg Subst. gaben 2,302 mg AgJ

|  |        |       |   |      |                  |       |
|--|--------|-------|---|------|------------------|-------|
| C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> | Ber. C | 71,96 | H | 9,78 | OCH <sub>3</sub> | 8,86% |
|  | Gef. „ | 72,04 | „ | 9,79 | „                | 9,36% |

#### Tetraoxy-abietinsäure (XIII) und Tetraoxy-abietinsäure-lacton (XIV) aus Dioxy-abietinsäure.



0,7 g Dioxy-abietinsäure wurden mit einem Überschuss von in Äther gelöster Phthalmonopersäure versetzt<sup>2)</sup>. Nach 24 Stunden

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **21**, 575 (1938).

wurde das Gemisch mit wässriger Natriumjodidlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung zerstört. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen (Phthalsäure löst sich dabei nicht) und die Lösung eingedampft. Ein Teil des öligen Oxydationsproduktes wurde in wässrigen Aceton aufgenommen, während der Rest mit Aceton und 2-n. Schwefelsäure (1:1) 24 Stunden lang gekocht wurde.

Aus der Lösung in wässrigem Aceton schieden sich nach einigen Tagen blättchenförmige Krystalle des Lactons aus, das bei 330° noch nicht schmolz und sich in Schwefelsäure mit der charakteristischen blaustichig roten Farbe löste.

Aus dem mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton gekochten Anteil erhielten wir  $\alpha$ -Tetraoxy-abietinsäure, die wir durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure (orange-gelb) identifizierten.

Bei längerem Stehen in Aceton bildet die rohe Oxydverbindung ein wahrscheinlich mit der  $\beta$ -Tetraoxy-abietinsäure identisches Produkt.

Oxydation der Dioxy-abietinsäure mit Blei-tetraacetat zur Keto-aldehydsäure (IV) und der Ketodicarbonsäure (VII).

Dioxim der Keto-aldehydsäure. 1,7 g Dioxy-abietinsäure werden in etwas Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Blei-tetraacetat (1 Mol auf 1 Mol Dioxy-abietinsäure) versetzt (94 cm<sup>3</sup> einer 0,107-n. Lösung von Blei-tetraacetat in Eisessig). Nach 5 Minuten wird das Gemisch im Vakuum auf 10 bis 15 cm<sup>3</sup> eingeeengt, mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wird einigemal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 cm<sup>3</sup> einer filtrierten methanolischen Lösung von Hydroxylamin-acetat (bereitet aus 1,4 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 2,8 g Natriumacetat) versetzt. Der nach Einengen der Lösung ausfallende Niederschlag bildet nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol farblose Prismen vom Smp. 188,5 bis 189,5° (beim Einführen in einen auf 182° erwärmten Kupferblock).

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Oxydation mit Perjodsäure: 0,3 g Dioxy-abietinsäure wurden in 40 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, mit 100 cm<sup>3</sup> 0,011-m. Kaliumperjodatlösung und 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die Ätherlösung des Reaktionsproduktes, wie oben beschrieben, behandelt. 3,740 mg Subst. gaben 9,00 mg CO<sub>2</sub> und 3,06 mg H<sub>2</sub>O

4,533; 3,539 mg Subst. gaben 0,306 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 724 mm); 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 725 mm)

|   |              |        |               |
|---|--------------|--------|---------------|
| C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> | Ber. C 65,90 | H 8,85 | N 7,68%       |
|   | Gef. „ 65,67 | „ 9,15 | „ 7,60; 7,90% |

Keto-dicarbonssäure (VII). Das wie vorgehend beschrieben isolierte rohe Oxydationsprodukt der Dioxy-abietinsäure mit Bleitetraacetat wird in Essigester-Hexan gelöst und in einem offenen Gefäss stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung von nadelförmigen Krystallen. Das eintrocknende Gemisch wird von Zeit zu Zeit mit Essigester-Hexan bis zur Lösung der öligen Bestandteile versetzt. Nach etwa 2 Wochen werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und in Essigester heiss gelöst. Diese Lösung wird bis zur Trübung mit Hexan versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Produkt in farblosen Nadeln vom Smp. 212-212,5° aus. Ausbeute etwa 30% der Theorie, bezogen auf Dioxy-abietinsäure. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und färbt sich nach einigen Minuten orange. Das Produkt gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und wird von Phthalmonopersäure in ätherischer Lösung nicht oxydiert; mit Platinoxid als Katalysator lässt es sich in Eisessiglösung nicht hydrieren. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve 2 wiedergegeben.

3,700; 3,739 mg Subst. gaben 9,360; 9,432 mg CO<sub>2</sub> und 2,842; 2,821 mg H<sub>2</sub>O  
 18,193; 10,478 mg Subst. verbrauchten 10,243; 5,993 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Kalilauge

|  |                     |               |                 |
|--|---------------------|---------------|-----------------|
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> | Ber. C 68,56        | H 8,60%       | Äqu.-Gew. 175,2 |
|  | Gef. „ 68,99; 68,79 | „ 8,59; 8,44% | „ 177,6; 174,8  |

Oxim der Keto-dicarbonssäure. Man versetzt 0,3 g der Keto-dicarbonssäure mit einer Lösung von Hydroxylamin-acetat (aus 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,4 g Natriumacetat) in wenig Methanol. Nach 16-stündigem Stehen wird das Gemisch eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Der Rückstand wird in ganz wenig Alkohol aufgenommen und mit Essigester bis zur Krystallisation versetzt. Farblose flache Nadelchen. In einen auf 213° erwärmten Block gebracht, beginnen sie von 217° an gelb zu werden und schmelzen bei 227—229°.

4,255 mg Subst. gaben 10,21 mg CO<sub>2</sub> und 3,26 mg H<sub>2</sub>O

3,258 mg Subst. gaben 0,123 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 721 mm)

|  |              |        |         |
|--|--------------|--------|---------|
| C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5</sub> N | Ber. C 65,71 | H 8,55 | N 3,83% |
|  | Gef. „ 65,48 | „ 8,57 | „ 4,15% |

#### Versuche der Oxydation der Keto-dicarbonssäure (VII).

a) Mit Wasserstoffperoxyd und Osmiumtetroxyd. 500 mg Substanz wurden in Äther gelöst, mit 1 Mol Perhydrol und 20 mg Osmiumtetroxyd versetzt. Nach 48 Stunden wurde die dunkle Lösung auf die übliche Weise aufgearbeitet. Das ölige Reaktionsprodukt konnte nicht in krystalliner Form erhalten werden.

b) Mit Bromlauge. 1 g Substanz wurde in wenig Natronlauge gelöst und portionenweise mit einer Lösung von 3 cm<sup>3</sup> Brom in überschüssiger Lauge versetzt. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch auf die übliche Weise aufgearbeitet, das Reaktionsprodukt in Eisessig gelöst und am Wasserbad 3 Stunden lang mit Zinkspänen behandelt. Das schliesslich erhaltene Produkt war nicht krystallin zu erhalten und gab auch nach dem Verestern mit Diazomethan und Destillieren keine interpretierbaren Analysenwerte.

c) Mit Ozon. Durch die Lösung von 2 g Substanz in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig wurde 2 ½ Stunden lang ein schwacher Ozonstrom hindurchgeleitet. Darnach wurde die Lösung mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser und etwas Zinkspänen versetzt und am Dampfbad 4 Stunden lang erhitzt. Bei der üblichen Trennung in saure und neutrale Anteile, ferner nach weiterer



Unterteilung der beiden Fraktionen mit *Girard*-Reagens T (wobei die sauren Teile vorher mit Diazomethan verestert wurden) konnten keine krystallinen Produkte gewonnen werden.

Erhitzen der Keto-dicarbonssäure (VII) mit Chinolin.

Bildung einer Diketo-mono-carbonsäure (VIIIa und b?).

0,5 g Keto-dicarbonssäure löst man in einigen cm<sup>3</sup> Chinolin und erhitzt dann das Gemisch im Stickstoffstrom 2 Stunden lang zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird in Äther gelöst und durch Ausschütteln mit Schwefelsäure vom Chinolin befreit. Die Ätherlösung wird dann mit Lauge ausgezogen, die alkalische Lösung wieder angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird getrocknet und nach dem Einengen mit Hexan versetzt. Nach Abdampfen des Äthers krystallisiert das Reaktionsprodukt aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Hexan bildet es gelbe Nadeln vom Smp. 176°. In konz. Schwefelsäure löst sich das Produkt mit orange-gelber Farbe. Mit Tetranitromethan gibt es ebenfalls eine orange-gelbe Färbung. In alkoholischer Lösung entsteht mit Eisen (III)-chlorid eine intensive violett-braune Färbung. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve 3 wiedergegeben.

3,676 mg Subst. gaben 9,746 mg CO<sub>2</sub> und 2,748 mg H<sub>2</sub>O

|  |              |         |
|--|--------------|---------|
| C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> | Ber. C 72,26 | H 8,49% |
|  | Gef. „ 72,30 | „ 8,37% |

Kondensation der Keto-aldehydsäure (IV) zur Dienketosäure (V).

Das rohe Oxydationsprodukt von Dioxy-abietinsäure mit Bleitetraacetat wird in 1-n. Lauge gelöst. Aus der gelben Lösung fällt nach einiger Zeit das Natriumsalz des Kondensationsproduktes in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen aus. Es wird abfiltriert und mit 2-n. Lauge gewaschen. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und eingedampft. Auf diese Weise erhält man aus 8 g Dioxy-abietinsäure 6 g des Kondensationsproduktes. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester-Hexan bildet es farblose Prismen vom Smp. 188—189°. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv orange-gelber und in Lauge mit gelber Farbe; sie gibt mit Tetranitromethan ebenfalls eine starke Gelbfärbung. Mit Eisen (III)-chlorid wird keine Farbreaktion beobachtet. Bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure in ätherischer Lösung verbraucht das Produkt nach 3 Tagen nur ein halbes Atom Sauerstoff. Bei der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig oder mit Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol nimmt es etwa 2 Mol Wasserstoff auf. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve 1 wiedergegeben.

3,726 mg Subst. gaben 10,392 mg CO<sub>2</sub> und 2,949 mg H<sub>2</sub>O  
 20,095 mg Subst. verbrauchten 6,493 cm<sup>3</sup> 0,01-n. Kalilauge  
 $C_{20}H_{28}O_3$  Ber. C 75,91 H 8,92% Äqu.-Gew. 316,4  
 Gef. „ 76,06 „ 8,86% „ 309,5

Oxim. 0,5 g der Dien-ketosäure versetzt man mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-acetat (aus 0,2 g Hydroxylamin-hydrochlorid). Nach einigen Stunden fällt das gebildete Oxim kristallin aus. Farblose Prismen aus Alkohol. Smp. 235° (Zersetzung).

3,710 mg Subst. gaben 9,875 mg CO<sub>2</sub> und 2,883 mg H<sub>2</sub>O  
 4,165 mg Subst. gaben 0,167 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 733 mm)  
 $C_{20}H_{29}O_3N$  Ber. C 72,46 H 8,84 N 4,22%  
 Gef. „ 72,59 „ 8,70 „ 4,49%

### Hydrierung der Dien-ketosäure (V).

Tetrahydroprodukt (VI). 4,85 g Dien-ketosäure werden in Alkohol gelöst, mit 1,5 g 2-proz. Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator versetzt und bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 5—10 Stunden, nachdem die berechnete Menge Wasserstoff (2 Mol) aufgenommen worden ist, wird filtriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Man erhält ein strohgelbes Öl, das nicht kristallisierte. Bei der Oxydation der Ketosäure mit Bromlauge, in der oben bei der Keto-dicarbonsäure (VII) beschriebenen Weise konnten keine kristallisierten Produkte erhalten werden.

Oxim. 0,6 g des Öles werden mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-acetat (aus 0,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid) versetzt. Die nach einiger Zeit, eventuell erst nach Einengen ausfallenden Kristalle werden noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Prismen Smp. 215—216°.

4,105 mg Subst. gaben 10,80 mg CO<sub>2</sub> und 3,56 mg H<sub>2</sub>O  
 5,079 mg Subst. gaben 0,186 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)  
 $C_{20}H_{33}O_3N$  Ber. C 71,60 H 9,92 N 4,19%  
 Gef. „ 71,75 „ 9,70 „ 4,10%

Semicarbazon. 2 g Substanz werden mit einer methylalkoholischen Lösung vom Semicarbazid-acetat (aus 2 g Semicarbazid-hydrochlorid) versetzt. Das nach kurzem Aufkochen ausfallende Produkt bildet nach dem Umkristallisieren aus Chloroform Prismen und aus Chloroform-Alkohol Nadeln vom Smp. 219—220°.

4,210; 4,217 mg Subst. gaben 10,30; 10,389 mg CO<sub>2</sub> und 3,48; 3,526 mg H<sub>2</sub>O  
 3,834 mg Subst. gaben 0,385 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 720 mm)  
 $C_{21}H_{35}O_3N_3$  Ber. C 66,81 H 9,35 N 11,13%  
 Gef. „ 66,72; 67,18 „ 9,25; 9,36 „ 11,08%

Dihydroprodukt. Bei einer nicht vollständig verlaufenen Hydrierung wurde das ölige Reaktionsprodukt ebenfalls mit Hydroxylamin-acetat versetzt. Nach einiger Zeit schied sich in schlechter Ausbeute ein farbloses Oxim aus, das nach Umkristallisieren aus Methanol farblose Prismen vom Smp. 197—198° bildete. Der Analyse nach ist es das Oxim eines Dihydroproduktes.

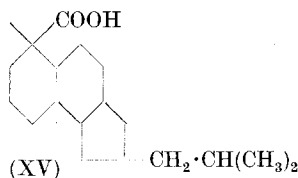
4,070; 4,157 mg Subst. gaben 10,75; 10,95 mg CO<sub>2</sub> und 3,45; 3,42 mg H<sub>2</sub>O  
 3,515 mg Subst. gaben 0,135 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 724 mm)  
 $C_{20}H_{31}O_3N$  Ber. C 72,02 H 9,38 N 4,20%  
 Gef. „ 72,03; 71,83 „ 9,49; 9,21 „ 4,27%

Reduktion der gesättigten Ketosäure (VI) nach  
*Clemmensen*.

5 g des öligen Tetrahydroproduktes (VI) wurden mit 50 g amalgamierten Zinkspänen und der entsprechenden Menge 20-proz. Salzsäure 8 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Das ölige Reaktionsprodukt (XV) wurde mit Diazomethan verestert und im Hochvakuum destilliert. Zwischen 150 und 160° (0,1 mm) destillierte ein Öl über, das analysiert wurde.

4,580 mg Subst. gaben 13,159 mg CO<sub>2</sub> und 4,656 mg H<sub>2</sub>O  
3,865 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbestimmung nach *Vieböck* und  
*Brecher* 3,639 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 78,69 H 11,32 OCH<sub>3</sub> 9,68%  
Gef. .. 78,41 .. 11,38 .. 9,74%

Die Säure (XV) wurde mit 4 g Selen 16 Stunden lang auf die übliche Weise dehydriert. Nach der Aufarbeitung konnten keine kristallisierten Pikrate isoliert werden. Eine Aufarbeitung über die Trinitro-benzolate wurde nicht versucht.



Oxydation der Oxydo-dioxy-abietinsäure (III) zur Oxydo-  
keto-aldehydsäure (IX).

32,2 g rohe, nicht kristallisierte Oxydo-dioxy-abietinsäure werden mit 1050 cm<sup>3</sup> (ber. 1155 cm<sup>3</sup>) einer auf 30—40° erwärmten 0,186-n. Lösung von Blei-tetraacetat in Eisessig versetzt. Nach der auf gleiche Weise, wie bei der Darstellung der Keto-aldehyd-carbonsäure (IV), durchgeführten Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in Essigester gelöst und mit wenig Hexan versetzt. Nach 14 Stunden wird von der pulvrig ausgeschiedenen Keto-trioxy-abietinsäure abfiltriert und die Lösung mit mehr Hexan versetzt<sup>1)</sup>. Nach einiger Zeit fällt das eigentliche Reaktionsprodukt (IX) in länglichen, zugespitzten, zu grossen Drusen vereinigten farblosen Krystallen vom Smp. 132—134° aus. Falls es schon teilweise mit der pulvrigen Keto-trioxy-abietinsäure ausgefallen war, lässt es sich durch Auflösen in Essigester von ihr trennen, da die Keto-trioxysäure darin beinahe unlöslich ist. In konz. Schwefelsäure löst sich die Oxydo-keto-aldehydsäure mit olivgrüner Farbe, die nach einiger Zeit in Gelbbraun umschlägt. In wässriger Lauge löst sie sich mit zitronen-

<sup>1)</sup> Die Keto-trioxy-abietinsäure entsteht aus einer oder aus dem Gemisch mehrerer Tetraoxy-abietinsäuren, die der rohen Oxydo-dioxy-abietinsäure beigemischt sind. Vgl. dazu *Helv.* **23**, 333 (1940).

gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz unter Bildung einer isomeren Verbindung. Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung gibt das Produkt einen Silberspiegel. Mit Salzsäure in alkoholisch-wässriger Lösung reagiert es unter Bildung eines chlorhaltigen Produktes.

3,730; 3,785 mg Subst. gaben 9,365; 9,515 mg CO<sub>2</sub> und 2,883; 2,928 mg H<sub>2</sub>O  
18,368 mg Subst. verbrauchten 5,523 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

|  |                      |                |               |
|--|----------------------|----------------|---------------|
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> | Ber. C 68,54         | H 8,60%        | Äqu.-Gew. 350 |
|  | Gef. ,, 68,52; 68,60 | .. 8,65; 8,66% | .. 333        |

Dioxim. Es wird auf gleiche Weise, wie die vorstehend beschriebenen Oxime dargestellt. Es scheidet sich nach einiger Zeit aus dem Reaktionsgemisch aus. Nach Umkrystallisieren aus wenig Methanol bildet es farblose Prismen, die unter Gelbfärbung bei 195,5—197<sup>o</sup> schmelzen (die Schmelzpunktkapillare wird erst bei 191<sup>o</sup> in den Block gebracht).

3,896 mg Subst. gaben 8,99 mg CO<sub>2</sub> und 2,83 mg H<sub>2</sub>O  
3,553 mg Subst. gaben 0,252 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23<sup>o</sup>, 721 mm)

|   |               |         |          |
|---|---------------|---------|----------|
| C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> | Ber. C 63,13  | H 8,49  | N 7,36%  |
|   | Gef. ,, 62,97 | .. 8,13 | .. 7,76% |

### Umwandlung der Dioxy-abietinsäure in das Dioxim der Oxydo-keto-aldehydsäure (IX).

1,7 g Dioxy-abietinsäure wurden in etwas Eisessig und Äther gelöst und mit 30 cm<sup>3</sup> einer 0,6-n. ätherischen Lösung von Phthalmonopersäure versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Gemisch auf die übliche Weise aufgearbeitet. Die rohe, nicht krystallisierte Oxydoverbindung wurde in wenig Eisessig gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> einer 0,092-n. Blei-tetraacetatlösung, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, oxydiert. Nach Aufarbeitung wurde das rohe Produkt mit Hydroxylamin-acetat wie oben beschrieben behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Dioxim erwies sich in jeder Hinsicht mit dem über die rohe Oxydo-dioxy-abietinsäure erhaltenen Produkt identisch. Smp. 192—194<sup>o</sup>. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Präparat (Smp. 195,5—197<sup>o</sup>) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,745 mg Subst. gaben 8,692 mg CO<sub>2</sub> und 2,848 mg H<sub>2</sub>O

2,885 mg Subst. gaben 0,194 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21<sup>o</sup>, 729 mm)

|  |               |         |          |
|--|---------------|---------|----------|
| C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> O <sub>5</sub> N | Ber. C 63,13  | H 8,48  | N 7,36%  |
|  | Gef. ,, 63,34 | .. 8,51 | .. 7,49% |

### Oxydo-keto-dicarbonensäure (X).

0,7 g rohe, nicht umkrystallisierte Oxydo-keto-aldehydsäure (IX) versetzt man mit Phthalmonopersäure im Überschuss (20 cm<sup>3</sup> einer 0,4-n. ätherischen Lösung) und säuert das Gemisch mit 1—2 cm<sup>3</sup> Eisessig an. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch mit Kaliumjodidlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung entfernt. Die abgetrennte, gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Chloroform auf-

genommen, wobei die gebildete Phthalsäure nicht in Lösung geht oder sich nach kurzem Stehen ausscheidet. Die abfiltrierte Chloroformlösung wird wieder eingedampft und das zurückgebliebene Reaktionsprodukt in Essigester gelöst und mit Hexan, wie bei den andern Produkten beschrieben, ausgefällt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren bildet es farblose Nadeln (0,30 g) vom Smp. 156—158°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos; nach kurzer Zeit wird die Lösung aber intensiv gelb.

|   |              |         |               |
|---|--------------|---------|---------------|
| 4,160 mg Subst. gaben 10,00 mg CO <sub>2</sub> und 3,10 mg H <sub>2</sub> O |              |         |               |
| 14,955 mg Subst. verbrauchten 7,930 cm <sup>3</sup> 0,01-n. KOH             |              |         |               |
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>                              | Ber. C 65,55 | H 8,25% | Äqu.-Gew. 183 |
|   | Gef. „ 65,60 | „ 8,34% | „ 188,6       |

Beim Versuch, die Oxydo-keto-dicarbonensäure mit Bromlauge zu oxydieren, in der oben für die Keto-dicarbonensäure (VII) beschriebenen Weise, konnten keine krystallinen Produkte erhalten werden.

#### Einwirkung von Lauge auf die Oxydo-keto-aldehydsäure (IX).

Eine Lösung der Oxydo-keto-aldehydsäure in 10-proz. Natronlauge wird 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, eingedampft und der Rückstand in wenig Essigester gelöst. Nach kurzer Zeit fällt das Reaktionsprodukt in farblosen Blättchen aus. Die Krystalle werden nochmals in Essigester heiss gelöst und die Lösung nach Einengen mit Hexan versetzt. Farblose Blättchen vom Smp. 190—192,5° (die Schmelzpunktskapillare wird in den auf 184° erwärmten Block gebracht). Die Substanz löst sich in Lauge mit gelber Farbe. Eine ammoniakalische Silberoxydlösung wird von der Substanz nicht reduziert. Mit konz. Schwefelsäure gibt das Produkt eine olivgrüne, nach einiger Zeit intensiv gelb werdende Färbung. Mit Tetranitromethan gibt die Substanz keine Färbung. Nach der Analyse könnte die Verbindung XII vorliegen. Das Absorptionsspektrum ist durch Kurve 4 wiedergegeben.

|   |                     |               |               |
|---|---------------------|---------------|---------------|
| 3,158; 3,696 mg Subst. gaben 7,99; 9,267 mg CO <sub>2</sub> und 2,56; 2,879 mg H <sub>2</sub> O |                     |               |               |
| 14,926 mg Subst. verbrauchten 4,226 cm <sup>3</sup> 0,01-n. KOH                                 |                     |               |               |
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>  | Ber. C 68,56        | H 8,64%       | Äqu.-Gew. 350 |
|   | Gef. „ 68,99; 68,42 | „ 9,07; 8,74% | „ 353,2       |

Oxydation mit Phthalmonopersäure. 0,296 g Substanz vom Smp. 190—192,5° werden in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 20 cm<sup>3</sup> Äther, 8 cm<sup>3</sup> einer ätherischen 0,6-n. Phthalmonopersäurelösung und 2 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt. Nach 3-tägigem Stehen, nachdem das Produkt 75 % der für 1 Atom berechneten Menge Sauerstoff verbraucht hatte, wurde das Gemisch, wie in ähnlichen Fällen schon beschrieben, aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt wurde aus Essig-

ester-Hexan umkrystallisiert. Nach mehrmaliger Krystallisation bildet es feine farblose Nadelchen vom Smp. 171—172° (die Schmelzpunktskapillare wird in den auf 168° erhitzten Block eingeführt). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: orange.

|  |                                   |        |                           |
|--|-----------------------------------|--------|---------------------------|
| 3,715 mg Subst. gaben                          | 8,546 mg CO <sub>2</sub>          | und    | 2,825 mg H <sub>2</sub> O |
| 7,470 mg Subst. verbrauchten                   | 1,950 cm <sup>3</sup> 0,01-n. KOH |        |                           |
| C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub> | Ber. C 62,48                      | H 8,39 | Äqu.-Gew. 384,5           |
| Gef. „   | 62,78                             | „ 8,51 | „ 383                     |

### Über eine Umwandlung der Oxydo-keto-dicarbonsäure (X).

- Die Oxydo-keto-dicarbonsäure wird in Methylalkohol gelöst, mit Wasser versetzt und im zugeschmolzenen Rohr 14 Stunden lang auf 100° erhitzt.
- Die Oxydo-keto-dicarbonsäure wird in Methylalkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch aufgearbeitet.

Das Reaktionsgemisch wird in beiden Fällen im Vakuum etwas eingedampft und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen bildet das Reaktionsprodukt in beiden Fällen eine farblose pulverige Masse, die sich auf keine Weise krystallin erhalten lässt. Zur Analyse wurde bei 70° im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

|  |                                   |         |                           |
|--|-----------------------------------|---------|---------------------------|
| 3,751 mg Subst. gaben                          | 9,003 mg CO <sub>2</sub>          | und     | 2,785 mg H <sub>2</sub> O |
| 9,279 mg Subst. verbrauchten                   | 2,828 cm <sup>3</sup> 0,01-n. KOH |         |                           |
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> | Ber. C 65,55                      | H 8,25% | Äqu.-Gew. 366,4           |
| Gef. „   | 65,45                             | „ 8,31% | „ 328,1                   |

1 g dieses Produktes wird mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-acetat (aus 2 g Hydroxylamin-hydrochlorid) versetzt. Nach einigen Minuten scheiden sich schön ausgebildete farblose Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol und Äther-Hexan liegt der Schmelzpunkt bei 184,5—185°. Die Substanz enthält keinen Stickstoff.

|  |                          |         |                           |
|--|--------------------------|---------|---------------------------|
| 3,742 mg Subst. gaben                          | 9,008 mg CO <sub>2</sub> | und     | 2,764 mg H <sub>2</sub> O |
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> | Ber. C 65,55             | H 8,25% |                           |
| Gef. „   | 65,65                    | „ 8,27% |                           |

a) 18,811 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 5,453 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

b) 20,558 mg Subst. verbrauchten bei 26-stündigem Kochen mit 1-n. alkoholischer Kalilauge 0,103 cm<sup>3</sup> derselben

|  |               |                 |
|--|---------------|-----------------|
| C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> | Äqu.-Gew. 366 | ½ Äqu.-Gew. 183 |
| Gef. a)  | „ 348         | b) „ 199        |

### Chlor-keto-dicarbonsäure-monolacton<sup>1)</sup> (XI).

In eine Lösung von 2 g Oxydo-keto-dicarbonsäure (X) in etwa 20 cm<sup>3</sup> abs. Äther wird bis zur Sättigung (5—10 Minuten lang)

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von O. Jeger.

trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wird dann eingedampft und das Reaktionsprodukt aus Essigester-Hexan umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Smp. 117—121°.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Lauge bildet sich die Oxydo-keto-dicarbonensäure wieder zurück.

|   |  |
|---|--|
|   | 3,757 mg Subst. gaben 8,563 mg CO <sub>2</sub> und 2,622 mg H <sub>2</sub> O |
|   | 9,218 mg Subst. gaben 3,315 mg AgCl  |
|   | 8,775 mg Subst. verbrauchten 2,300 cm <sup>3</sup> 0,01-n. NaOH              |
| C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> Cl | Ber. C 62,41 H 7,59 Cl 9,21% Äqu.-Gew. 385                                   |
|   | Gef. „ 62,20 „ 7,81 „ 8,89% „ 382  |

Die Mikroanalysen sind unter der Leitung von *H. Gupser* ausgeführt worden.

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

## 42. Zur Kenntnis der Diterpene.

(42. Mitteilung<sup>1)</sup>).

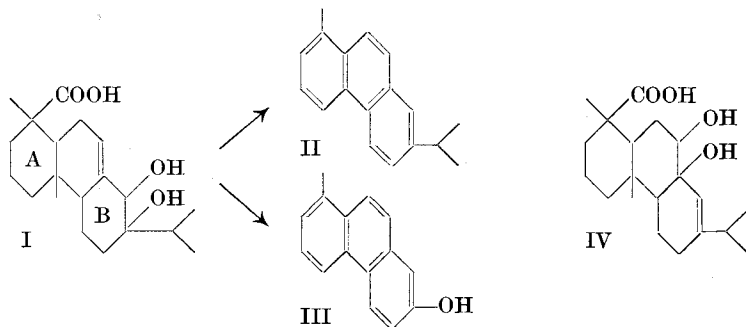
Dehydrierung von Oxydationsprodukten der Abietinsäure zu 1-Methyl-7-oxy-phenanthren und 1,5-Dimethyl-6-oxy-naphtalin. Synthese von 1,5-Dimethyl-7-oxy- und von 1,6-Dimethyl-7-oxy-naphtalin

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

(14. II. 40.)

Im Zusammenhange mit dem in der vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> beschriebenen systematischen Abbau der Dioxy-abietinsäure und dem in einer folgenden Abhandlung noch zu erörternden Abbau der Tetraoxy-abietinsäure wurde auch die Dehydrierung einiger dabei erhaltener Oxydationsprodukte untersucht, um so einen Aufschluss über gewisse Einzelheiten ihrer Konstitution zu erhalten.

Bei der Dehydrierung der Dioxy-abietinsäure mit Selen oder Palladiumkohle konnte eine phenolische Fraktion abgetrennt werden,



<sup>1)</sup> 41. Mitt. Helv. 23, 341 (1940).