

## Über die petrolätherunlöslichen Autoxydationsprodukte im Kolophonium

VON HANS-GÜNTHER DÄSSLER, MANFRED MÜLLER und FRIEDRICH FISCHER

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Es werden die allgemein als Oxysäuren bezeichneten petrolätherunlöslichen Anteile im Kolophonium näher untersucht. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation lassen sich aus ihnen 3 Verbindungen  $C_{20}H_{30}O_4$ ,  $C_{20}H_{30}O_5$  und  $C_{20}H_{32}O_4$  isolieren, die Abietinsäuregerüst besitzen und zum Teil in polymerer Form vorliegen. Bildungsweise und Aufbau dieser Autoxydationsprodukte werden an Hand von Versuchsergebnissen und Infrarotspektren erörtert.

Als „Oxysäuren“ werden in der Harzchemie Gemische autoxydierter Harzsäuren bezeichnet, deren charakteristisches Merkmal die fast vollständige Unlöslichkeit in Petroläther ist. Sie werden als Ursache der Stippenbildung auf harzgeleimtem Papier vermutet, man schreibt ihnen den unregelmäßigen Ausfall der Gläserkittre auf Kolophoniumbasis in der optischen Industrie zu und schließlich scheint ihre Anwesenheit in Resinatemulgatoren den Verlauf der COLD-RUBBER-Polymerisation ungünstig zu beeinflussen. Diese störenden Eigenschaften bei der technischen Verarbeitung von Inland- und Importkolophonien sind auch der Grund, weshalb diese Verbindungen besonders in letzter Zeit wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen sind.

Bereits W. FAHRION<sup>1)</sup> wies darauf hin, daß die im Kolophonium vorhandenen Oxysäuren als keine einheitlichen Hydroxylverbindungen aufzufassen sind, sondern vielmehr als Harzsäuren, die in recht verschiedener Menge phenolische oder alkoholische Hydroxylgruppen besitzen und daher unterschiedliches Verhalten aufweisen. Während später G. DUPONT und J. DUBOURG<sup>2)</sup> bei Versuchen mit luftoxydierter Abietinsäure zu der Ansicht kamen, daß glykolartige Verbindungen vorliegen müssen, die keine Phenanthrengruppierung besitzen, führt nach R. N. MOORE und R. V. LAWRENCE<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> W. FAHRION, *Angew. Chem.* **14**, 1202 (1901).

<sup>2)</sup> G. DUPONT u. J. DUBOURG, *Bull. Inst. Pin.* **1926**, 205.

<sup>3)</sup> R. W. MOORE u. R. V. LAWRENCE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1438 (1958).

die Oxydation von Laevopimarsäure im Tageslicht zur 6,14-Peroxido-7(8)-dihydroabietinsäure.

Eine besondere Rolle spielen die bei der Autoxydation entstehenden Peroxyde. So kommen M. M. PAWLJUTSCHENKO und K. W. PAWLJUTSCHENKO<sup>4)</sup> sowie M. M. PAWLJUTSCHENKO, W. M. AKULOWITSCH und N. N. BULYGO<sup>5)</sup> zu dem Ergebnis, daß durch Zerfall instabiler Hydroperoxyde die Bildung von Hydroxylgruppen am Harzsäuremolekül ermöglicht wird, wobei außerdem Oxyd- und Carbonylgruppierungen entstehen. O. TISCHTSCHENKO, N. V. KOMSHILOW, K. KISSEL und S. MALEWSKAJA<sup>6)</sup> nehmen als Primärreaktion die Ausbildung einer Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Äthylenbindung und die Bildung einer Tetrahydroxyverbindung an, führen jedoch die Färbung auf eine weitere Oxydation zu einer Dihydroxysäure mit p-Chinongruppierung zurück. Diese Erklärung fand C. HARRIES<sup>7)</sup> jedoch auf Grund spektroskopischer Untersuchungen unwahrscheinlich. Angaben über den Verlauf der Sauerstoffaufnahme und die Anzahl der verbrauchten Sauerstoffmenge pro Mol Harzsäure sind bei E. KNECHT und E. HIBBERT<sup>8)</sup> sowie bei S. S. MALEWSKAJA und N. KAZEJEWA<sup>9)</sup> zu finden und schließlich konnten N. S. MISKEVICH<sup>10)</sup> und Mitarbeiter feststellen, daß erst bei Steigerung der Reaktionstemperatur auf 95 ° Decarboxylierung eintritt.

### Darstellung und Reinigung

Bekanntlich lassen sich die Oxysäuren leicht durch Verreiben von Kolophonien oder frisch gefällten Harzsäuregemischen und anschließendes Lagern der pulverisierten Substanz an der Luft gewinnen. Es zeigte sich jedoch, daß ein in groben Stücken angeliefertes Kolophonium, das bereits einen Oxysäuregehalt von 0,4% aufwies, selbst nach feinsten Zerkleinerung nur sehr langsam Sauerstoff aufnahm. Nach fünf Tagen war der Anteil an Oxysäuren zwar auf 1,8% angestiegen, hatte aber nach 40 Wochen nur einen Wert von 6,8% erreicht. Dagegen betrug der Gehalt an petrolätherunlöslichen Produkten in einem Harzsäuregemisch, das 17 Jahre im Institut gelagert worden war, 92,4%.

<sup>4)</sup> M. M. PAWLJUTSCHENKO u. K. W. PAWLJUTSCHENKO, Holzchem. Industrie (russ.) **3**, 4 (1940).

<sup>5)</sup> M. M. PAWLJUTSCHENKO, W. M. AKULOWITSCH u. N. N. BULYGO, J. allg. Chem. (russ.) **25**, (87), 914 (1955).

<sup>6)</sup> D. TISCHTSCHENKO, N. F. KOMSHILOW, K. KISSEL u. S. MALEWSKAJA, J. allg. Chem. (russ.) **20**, 1225 (1950).

<sup>7)</sup> C. HARRIES, Encyclopedia of Chem. Technology, Bd. 11, New York 1953.

<sup>8)</sup> E. KNECHT u. E. HIBBERT, J. Soc. Dyers Colourists **38**, 221 (1922).

<sup>9)</sup> S. S. MALEWSKAJA u. N. KAZEJEWA, Z. angew. Chem. (russ.) **21**, 854 (1948).

<sup>10)</sup> N. S. MISKEVICH, T. I. SOROKO u. B. F. EROFEEV, Chem. Abstr. **53**, 10281 (1959).

Günstiger verlief die katalytische Oxydation mit Sauerstoff in Xylol. Bei Steigerung der Reaktionstemperatur auf 60° wurde innerhalb von 4 Stunden 1 Mol Sauerstoff aufgenommen, worauf die Gasaufnahme zum Stillstand kam. Erneute Katalysatorzugabe und weitere Erhöhung der Temperatur blieben ohne Einfluß. Aus der Xylollösung konnten die Oxy-säuren mit wenig Petroläther vollständig gefällt und abgetrennt werden.

Zur Aufarbeitung der oxydierten Kolophonien erwies sich eine von uns eingesetzte Apparatur als brauchbar, die eine schonende Isolierung der Oxysäuren ermöglichte. Durch langsames Zutropfen einer Mischung von Kolophonium und Petroläther (1:2) in einen mit Petroläther gefüllten Reaktionskolben I ließen sich zunächst größere Mengen Oxysäuren anreichern, die dann unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ohne nennenswerte Veränderungen aufgearbeitet werden konnten (Abb. 1).

Es wurde nun versucht, aus den petrolätherunlöslichen Oxydationsprodukten reine, kristalline Verbindungen zu isolieren, indem die Oxysäuren in wenig Benzol gelöst und durch Zugabe kleiner Mengen Petroläther fraktioniert gefällt wurden.

Nur die ersten Fraktionen ergaben, mit Petroläther mehrfach kräftig angerührt, kristalline Fällungen. Die weiteren Fraktionen rochen farnartig und konnten auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Wiederholt durchgeführte Reinigungsoperationen mit Silikagel und Aktivkohle, auch Chromatographieren an Aluminiumoxydsäulen, waren erfolglos.

### Untersuchungen der Oxysäuren

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir die ersten Kristallfraktionen der Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, die im weiteren kurz als Oxysäuren bezeichnet werden. Ihre Molekulargewichtsbestimmung nach RAST oder auf ebullioskopischem Wege ergab Werte zwischen 339 und 352, die mit dem berechneten Wert (346) einigermaßen übereinstimmten. Bei den weiteren Kristallfraktionen und den durch katalytische Oxydation gewonnenen Produkten waren dagegen Molmassen festzustellen, die auf eine Teilpolymerisation schließen lassen.

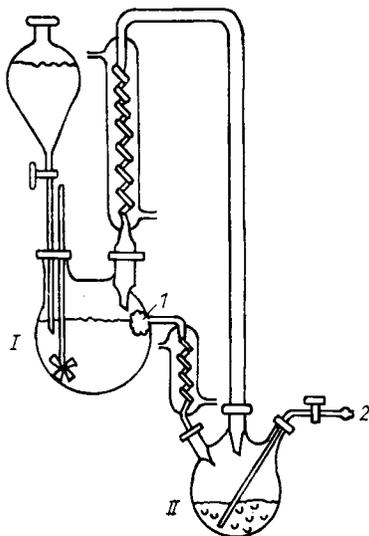
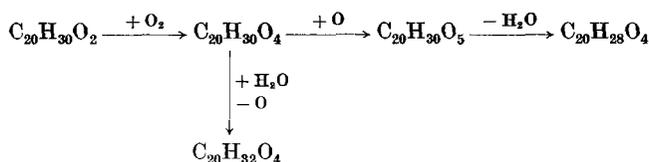


Abb. 1. 1 Lockerer Wattestopfen, 2 Stützen zum Absaugen der konzentrierten Lösung

Den im Trockenschrank bei 80° unter Normaldruck mehrere Tage getrockneten Oxysäuren (Schmp. 118–121°) haften offensichtlich beharrlich Lösungsmittelreste an. Trocknung bei 80° im Vakuum ließ den Schmelzpunkt auf 166–168° ansteigen. Für Oxysäuren aus autoxydiertem und katalytisch oxydiertem Kolophonium fanden wir Analysenwerte, die für die Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_4$  sprachen. Weitere Untersuchungen mit Präparaten aus Kolophonium, das mehrere Jahre unter Sauerstoffzutritt aufbewahrt worden war, lieferten die Verbindungen  $C_{20}H_{32}O_4$  und  $C_{20}H_{30}O_5$ , von denen sich die letztere durch Trocknung bei 140° im Vakuum über Phosphorpentoxid in eine kristalline Substanz  $C_{20}H_{28}O_4$  überführen ließ. Das nachstehende Reaktionsschema gibt die Zusammenhänge zwischen den aufgefundenen Verbindungen wieder:



Die Dehydrierung der ersten Kristallfraktion mit Selen ergab in guter Ausbeute Reten. Bei Verwendung von Schwefel als Dehydrierungsmittel ließ sich, wie nicht anders zu erwarten war, Reten nur in geringeren Mengen nachweisen. Die Analyse der dabei abgespaltenen 4,9 Mol Gase im Orsetapparat ergab 0,9 Mol  $CO_2$ , 0,05 Mol CO, 3,18 Mol Wasserstoff und etwa 1 Mol Methan. Die Oxysäuren müssen demnach Abietinsäuregruppierung und mindestens 2 Hydroxylgruppen im Molekül besitzen.

Bei der Methylierung mit Diazomethan wurde ein Ester erhalten, der nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 103 bis 104° schmolz und dessen Analysenwerte der Formel  $C_{21}H_{32}O_4$  entsprachen.

Die Umsetzung mit Phthalmonopersäure in Äther, zu der, abweichend von den anderen Versuchen, die Oxysäurefraktion  $C_{20}H_{32}O_4$  verwendet wurde, lieferte trotz mehrfacher Variation der Mengenverhältnisse nur amorphe Produkte. Von 34,6 g Oxysäuren wurden 18,2 g Phthalmonopersäure verbraucht. Dieser Wert entspricht etwa einer Doppelbindung. Olefinoxyde,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Alkohole oder  $\alpha$ -Diole konnten nicht isoliert werden.

Auffallend war die auch bei anderen Vertretern dieser Naturstoffklasse beobachtete Inaktivität bei der katalytischen Hydrierung. Während zunächst Wasserstoff rasch aufgenommen wurde, verlief die weitere Gasaufnahme sehr träge und kam bald zum Stillstand. Im günstigsten Falle ließen sich 15,5% der berechneten Menge Wasserstoff ablagern.

Um Aufschlüsse über die Art der Sauerstoffanlagerung zu gewinnen und möglicherweise Zwischenprodukte zu fassen, wurde der Vorgang der Sauerstoffaufnahme verfolgt. Wie an der Jodzählbestimmung festzustellen war,

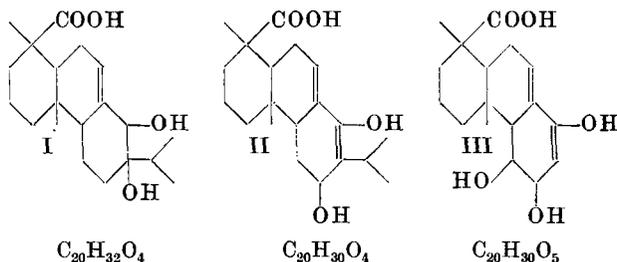
verringert sich die Anzahl der Doppelbindungen im Verlauf der Oxydation. Während im Rohbalsam maximal 1,34% Peroxydanteile titrimetrisch bestimmt wurden, konnten im autoxydierten Kolophonium 0,52% und im katalytisch oxydierten Kolophonium nur 0,36% nachgewiesen werden. Glatter verlief die Oxydation in Gegenwart von Katalysatoren bei 60°. Durch vorsichtiges Aufarbeiten konnte schließlich im Fällungsprodukt ein Hydroperoxyd angereichert werden, das sich jedoch als sehr unbeständig erwies. Sein Zerfallsprodukt besaß nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_4$  und war mit den Präparaten der ersten Oxysäurefällung identisch.

Beim Betrachten der Infrarot-Spektren der Oxysäuren fiel die Unterdrückung der Ring- und Deformationsschwingungen unterhalb  $1200\text{ cm}^{-1}$  auf, eine Behinderung, die für Moleküle mit 5 und mehr Kohlenstoffringen als charakteristisch gilt. Tatsächlich bestätigte damit das Spektrum die früheren Hinweise für eine Teilpolymerisation der Oxysäuren. Eine dimere Schreibweise entspricht auch unseren Ergebnissen des Oxydationsverlaufes und der Molekulargewichtsbestimmung. Die ausgeprägten Banden bei  $1620$  und  $1685\text{ cm}^{-1}$  sind den Schwingungen einer C—C-Doppelbindung zuzuordnen, die vorliegende Isopropylgruppe sollte sich durch die Banden bei  $1385$ ,  $1160$  und  $1135\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar machen.

Zur Entscheidung der Frage, ob möglicherweise doch eine Gruppierung vorliegt, bei der sich der Sauerstoff analog der Permanganatoxydation der Laevopimarsäure in Form einer Oxydbrücke an die C-Atome 6 und 14 angelagert hat, wurde das IR-Spektrum des Dihydroxy-oxyd-esters nach B. MARCHAND<sup>11)</sup> herangezogen. Beim Spektrum der Oxysäuren ist eine Abschwächung der  $CH_2$ -Schwingungen bei  $2930\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Deformationsschwingungen der Hydroxylgruppen bei  $1140$  und  $1360\text{ cm}^{-1}$  eignen sich nicht zur Identifizierung sekundär oder tertiärer Bindungen, die entsprechenden Valenzschwingungen sind zu tieferen Werten verschoben. Bestätigen läßt sich demnach mit Hilfe des Spektrums der ungesättigte Charakter der Oxysäuren, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen und die Vergrößerung des Moleküls durch Polymerisation. Für Epoxyd- und Oxydgruppierungen sind keine Anhaltspunkte vorhanden. Bei der Oxydation der Harzsäuren ist demnach ein Nebeneinanderlaufen mehrerer Reaktionsmechanismen bemerkenswert, das die Bildung drei verschiedener Substanzen veranlassen kann. Zahl und Mengenverhältnis der entstehenden Verbindungen scheinen weitgehend vom jeweiligen Oxydationsverfahren abhängig zu sein. Zwischenstufen der Reaktionen sind in jedem Falle Peroxyde. Aus den petrolätherunlöslichen Anteilen oxydierter Harzsäuregemische lassen sich die Dioxy-Verbindungen  $C_{20}H_{32}O_4$  (I),  $C_{20}H_{30}O_4$  (II) sowie eine Substanz

<sup>11)</sup> B. MARCHAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **91**, 401 (1958).

$C_{20}H_{30}O_5$  (III) mit drei Hydroxylgruppen im Molekül isolieren. Unter Zugrundelegung der Analysenergebnisse, der Spektren und der Umsetzung mit Phthalamonopersäure kann für die genannten Verbindungen die folgende Struktur in Betracht gezogen werden:



Diese Annahme läßt sich vor allem durch die Ergebnisse der Acetylierung und der anschließenden Verseifung bekräftigen. Die Lage der Hydroxylgruppen und das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen mit den Verbindungen II und III werden durch die diskutierten Vergleiche von IR-Spektren wahrscheinlich gemacht.

## Beschreibung der Versuche

### Gewinnung der petrolätherunlöslichen Oxydationsprodukte

Fein zermörstertes Kolophonium wird auf Papierbogen ausgebreitet und vier Wochen dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Je 300 Gramm des oxydierten Harzsäuregemisches werden mit zwei Liter Petroläther versetzt und 10 Minuten kräftig verrührt. Nach Dekantieren der gelben Petroläther-Lösung wäscht man den Niederschlag mehrfach mit frischem Lösungsmittel, saugt scharf ab und trocknet ihn bei  $60^\circ$  im Vakuum. Weitere Anteile lassen sich durch vorsichtiges Einengen der dekantierten Petrolätherlösung gewinnen.

Es erweist sich als zweckmäßig, die Fällungsprodukte zur Reinigung nochmals in Benzol zu lösen und durch Zugabe von Petroläther fraktioniert zu kristallisieren. Zu allen weiteren Versuchen werden lediglich Präparate der zweiten Kristallfraktion verwendet.

#### Kristallfraktion 2:

$C_{20}H_{30}O_4$  (334,4) ber.: C 71,83%; H 9,04%;  
gef.: C 72,04%; H 9,18%.

### Verlauf der katalytischen Oxydation

30 g Harzsäuregemisch, gelöst in  $50\text{ cm}^3$  Xylol, werden mit 2 g Kobaltresinat (0,02 g Kobalt) versetzt und bei einer Reaktionstemperatur von  $60^\circ$  mit Sauerstoff geschüttelt.

Aus der Xylol-Lösung können die Oxydationsprodukte durch Zugabe von etwa  $100\text{ cm}^3$  Petroläther vollständig ausgefällt werden. Zur Abtrennung des Katalysators ist die Aufnahme des Niederschlags in Äther notwendig. Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch fraktionierte Kristallisation.

Versuchsdauer in Minuten	Sauerstoffaufnahme in cm <sup>3</sup>
15	480
30	1010
60	1540
75	1700
90	1860
120	2120
150	2250
180	2345
210	2375
240	2380

**Kristallfraktion 2 + 3:**

$C_{20}H_{30}O_4$  (334,4) ber.: C 71,83%; H 9,04%;  
gef.: C 71,54%; H 8,9%.

**Isolierung aus autoxydiertem Rohharz**

17 Jahre unter Luftzutritt aufbewahrtes Rohharz wird im Mörser zerdrückt, in Mengen von je 300 g mit jeweils 2,4 l Petroläther versetzt und 20 Minuten durchmischt. Die überstehende gelbe Petrolätherschicht wird abgezogen und durch frisches Lösungsmittel ersetzt. Nach fünfmaliger Wiederholung der Reinigungsoperation saugt man den Niederschlag ab und trocknet ihn mehrere Stunden bei 60° im Vakuum. Je 15 g des Niederschlags löst man in wenig Benzol und kristallisiert die Oxysäuren durch portionsweise Zugabe von je 2 cm<sup>3</sup> bzw. später 25 cm<sup>3</sup> Petroläther fraktioniert aus.

**Fraktion 1:**

$C_{20}H_{32}O_4$  (336,5) ber.: C 71,38%; H 9,59%;  
gef.: C 71,4 %; H 9,71%.

**Fraktion 4:**

$C_{20}H_{30}O_5$  (350,4) ber.: C 68,55%; H 8,63%;  
gef.: C 68,76%; H 8,38%.

0,3726 g der Fraktion verlieren bei dreitägiger Trocknung über Phosphorpentoxyd bei 140° im Vakuum 0,0188 g an Gewicht.

$C_{20}H_{28}O_4$  (332,4) ber.: C 72,2 %; H 8,45%;  
gef.: C 72,25%; H 8,31%.

**Ermittlung der Peroxydanteile**

Zu 2 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 2 g Natriumjodid in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig, aus dem zuvor der Sauerstoff mit Kohlendioxyd vollständig verdrängt wird, gibt man unter guter Kühlung jeweils 20 mg der entsprechenden Substanz. Das Gemisch wird eine halbe Stunde im Dunklen stehengelassen und das ausgefallene Jod mit n/20 Natriumthiosulfatlösung zurückeritriert.

1 cm<sup>3</sup> n/20 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,8 mg aktiver Sauerstoff.

Substanz	Verbrauch cm <sup>3</sup> n/20 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			% aktiver Sauer- stoff
	HV	BV	HV—BV	
Abietinsäure frisch gefällt	0,725	0,725	0,00	0,00
Kolophonium autoxyd. Roh- balsam	0,731	0,721	0,01	0,04
autoxyd. Kolo- phonium	1,424	0,76	0,664	2,64
autoxyd. Abie- tinsäure	0,854	0,732	0,122	0,48
katalyt. oxyd. Kolophonium bei 80°C	0,835	0,775	0,08	0,32
	0,774	0,744	0,03	0,12

### Die Dehydrierung der Oxysäuren

6 g bei 140° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Oxysäuren (Fraktion 2 der Gewinnung aus Kolophonium) werden mit 7,2 g Selen innig vermischt und langsam erhitzt. Während bei 220° Wasserabspaltung zu beobachten ist, tritt bei Temperaturen zwischen 290 bis 300° kräftige Gasentwicklung ein. Das aufgefangene Gas ergibt im Orset-Apparat analysiert folgende Werte:

CO <sub>2</sub>	14,5%
CO	1,2%
H <sub>2</sub>	64,2%
CH <sub>4</sub>	20,2%

Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden wird das abgekühlte Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, filtriert und durch Schütteln mit Sodalösung von Säureanteilen befreit. Aus der getrockneten Ätherlösung läßt sich Reten gewinnen, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Petroläther bei 92° schmilzt (0,43 g = 10,6%).

Umsetzung Phthalomonopersäure: 0,1002 g Oxysäuren (Kristall-Fraktion 1 aus autoxydiertem Rohharz) werden in einem 50-cm<sup>3</sup>-Maßkolben mit 20 cm<sup>3</sup> ätherischer Phthalomonopersäurelösung (0,285 n) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden füllt man das Reaktionsgemisch bis zur Marke des Kolbens mit Äther auf. 5 cm<sup>3</sup> (= 0,01 g E) der Lösung werden in 30 cm<sup>3</sup> 20proz. Kaliumjodidlösung eingetragen und das ausgefallene Jod mit n/10 Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 cm<sup>3</sup> n/10 Natriumthiosulfatlösung = 9,1 mg PMP-Säure (14,25) — (13,57) · 9,1 = 6,188 PMP-Säure, entspricht bei C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> einer Doppelbindung.

### Acetylierung

1,0211 g Oxysäure werden mit 8 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und 8 g Kaliumacetat versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die noch handwarme Lösung schwenkt man kräftig um und läßt sie 10 Minuten stehen.

Titration mit  $n/2$  KOH: Verbrauch  $306,55 \text{ cm}^3$ , Blindwert  $361,1 \text{ cm}^3$ . Das acetylierte Produkt wird in warmem Alkohol aufgenommen, von unlöslichen Anteilen abfiltriert und nach dem Kristallisieren im Vakuum bei  $75^\circ$  getrocknet. Fp.  $96-97^\circ$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_6$  (418,5) ber.: C 67,3 %; H 8,19%;  
gef.: C 67,18%; H 8,56%.

0,2282 g verbrauchen beim halbstündigen Kochen mit  $20 \text{ cm}^3 n/2$  Kalilauge am Rückflußkühler  $1,7 \text{ cm}^3 n/2$  Kalilauge.

### Methylester der Oxysäuren

Harzsäuren lassen sich, im Gegensatz zu Fettsäuren, nicht mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure in der Hitze verestern. Schnell und bequem erreicht man dies mit Diazomethan. Aus 5 g Ausgangsmaterial (Kristallfraktion 2 aus Kolophonium) werden auf diese Weise 4,3 g Rohester erhalten. Aus Cyclohexan umkristallisiert und bei  $100^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet schmilzt die Substanz bei  $104^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (348,5) ber.: C 72,37%; H 9,83%;  
gef.: C 72,51%; H 9,74%.

Der beobachtete Mehrverbrauch an Diazomethan weist auf eine weitere Methylierung, wahrscheinlich an der tertiär gebundenen Hydroxylgruppe hin. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich jedoch eine kristalline Verbindung entsprechend der Zusammensetzung nicht isolieren.

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1963.