

$\Delta^{8(9),15}$ -ISOPIMARSÄURE IM BALSAM VON PINUS PEUCE, GRISEBACH.

G. W e i ß m a n n

Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes  
der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft  
Hamburg 80

(Received in Germany 5 January 1968)

Bei der gaschromatographischen Untersuchung der Harzsäuremethylester aus dem Balsam von P. peuce konnte neben den üblichen Kiefernharzsäuren eine weitere entdeckt werden. Auffällig ist das niedrige Retentionsvolumen (Tab. 1). Durch mehrfache chromatographische Trennung der Methylester an Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> (1) konnte die unbekannte Substanz fast rein erhalten werden. Das IR-Spektrum zeigt folgende charakteristische Banden: 1720 cm<sup>-1</sup> : -COOMe, 1635 und 910 cm<sup>-1</sup> : -CH=CH<sub>2</sub>. Im übrigen ähnelt das Spektrum dem des  $\Delta^{7,15}$ -Isopimarsäureesters (II), allerdings fehlt die Bande der  $\Delta^7$ -Doppelbindung bei 833 cm<sup>-1</sup>. Es war deshalb anzunehmen, daß es sich bei der unbekanntenen Säure um eine isomere Säure vom  $\alpha$ -Pimarantyp (I) handelt. EDWARDS und HOWE (2,3) beschrieben erstmalig die Isomerisierung der Pimarsäuren durch Mineralsäure zu einer  $\Delta^{8(9)}$ -Säure. Bei der gaschromatographischen Untersuchung des so hergestellten  $\Delta^{8(9),15}$ -Isopimarsäureesters (III) fand HUDY (4) ähnliche Retentionsvolumina wie für den unbekanntesten Ester.

Tab. 1. Gaschromatographische Daten der Harzsäuremethylester

Methylester der	Silikongummi SE 30; T: 250°			AGS-Polyester; T: 185°		
	R <sub>V</sub> (min)	R <sub>V</sub> <sup>rel</sup>		R <sub>V</sub> (min)	R <sub>V</sub> <sup>rel</sup>	
$\Delta^{8(9),15}$ -Isopimar- säure(S <sub>1</sub> )	8,80	0,72	0,92	10,2	0,42	0,88
Pimarsäure	9,55	0,78	1,00	11,6	0,47	1,00
Sandaracopimar- säure(?)	9,85	0,80	1,03	13,0	0,53	1,12
Laevopimarsäure	10,55	0,86	1,11	15,4	0,63	1,33
$\Delta^{7,15}$ -Isopimarsäure	10,55	0,86	1,11	17,2	0,70	1,48
Dehydroabietinsäure	10,93	0,89	1,15	26,6	1,08	2,29
Abietinsäure	12,30	1,00	1,29	24,6	1,00	2,12
Neocabietinsäure	13,30	1,08	1,39	28,0	1,14	2,41

(1) T.NORIN und L.WESTFELT: Acta Chem. Scand. 17, 1828 (1963)

(2) O.E.EDWARDS und R.HOWE: Chem. & Ind. 629 (1958)

(3) O.E.EDWARDS und R.HOWE: Can.J.Chem. 37, 760 (1959)

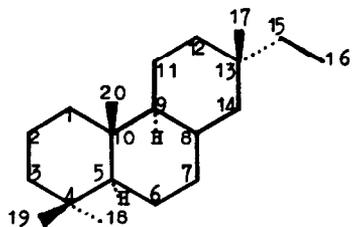
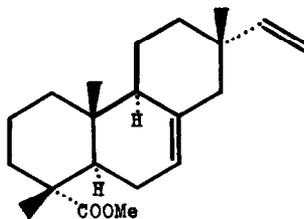
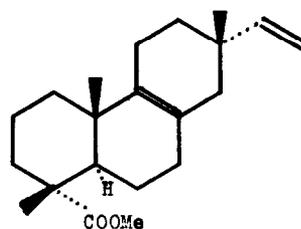
(4) J.A.HUDY: Anal.Chem. 31, 1754 (1959)

Durch Isomerisierung von reinem  $\Delta^{7,15}$ -Isopimarsäureester (F:  $62,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$   $0^\circ$  (Äthanol),  $-7,71^\circ$  (c: 4,3 in Chloroform); %C: 79,51, %H: 9,91; berechnet für  $C_{21}H_{32}O_2$ : 79,70 %C, 10,19 %H; IR-Spektrum:  $1710\text{ cm}^{-1}$ : -COOMe,  $1630$  und  $910\text{ cm}^{-1}$ : -CH = CH<sub>2</sub>,  $833\text{ cm}^{-1}$ : >C = CH-) mit gasförmigem Chlorwasserstoff in trockenem Chloroform bei  $-5^\circ$  konnte in einer Ausbeute von über 90% der  $\Delta^{8(9),15}$ -Isopimarsäuremethylester erhalten werden. Er wurde über Kieselgel gereinigt und mehrfach aus Methanol/Wasser umkristallisiert; F:  $70,5-71,5^\circ$ ; %C: 79,69, %H: 10,10;  $[\alpha]_D^{20}$   $95,4^\circ$  (c: 6,5 in Chloroform),  $99,2^\circ$  (c: 6,4 in absol.Äthanol). EDWARDS und HOWE (3) fanden für den Ester F:  $70-71^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$   $118^\circ$  (absol.Äthanol). Das IR-Spektrum und die Retentionsvolumina auf der Polyester- und der Silikongummisäule stimmen mit der aus dem Balsam isolierten Substanz überein.

Die gleiche Übereinstimmung wurde bei den NMR-Spektren der Ester gefunden. Die Spektren wurden mit dem Model VARIAN A-60-A in Deuteriochloroform mit TMS als internem Standard aufgenommen. Die Resonanzsignale der charakteristischen Protonen sind in Tab. 2 angegeben. Zum Vergleich wurde das Spektrum des  $\Delta^{7,15}$ -Isopimarsäuremethylesters ebenfalls aufgenommen. Die Umlagerung der  $\Delta^7$ -Doppelbindung bei der Isomerisierung wird in den Spektren deutlich sichtbar.

Tab. 2. NMR-Signale von  $\Delta^{7,15}$ - und  $\Delta^{8(9),15}$ -Isopimarsäuremethylester. ( $\sigma$ -Werte; interner Standard: TMS; m = Multipllett, q = Quartett, d = Dublett, s = Singulett).

	C-17 bzw. C-20	C-19	Ester- methyl	C-16	C-15	C-7
$\Delta^{7,15}$ -Methyl- ester	0,86s(3H) 0,90s(3H)	1,25s(3H)	3,63s(3H)	4,90m(2H)	5,82q(1H)	5,30d(1H)
$\Delta^{8(9),15}$ -Me- thylester	0,95s(3H) 0,98s(3H)	1,18s(3H)	3,65s(3H)	4,83m(2H)	5,78m(1H)	--
S <sub>1</sub> -Me-ester F. peuce	0,98s(3H) 1,00s(3H)	1,20s(3H)	3,67s(3H)	4,85m(2H)	5,80m(1H)	--

I.  $\alpha$ -PimaranII.  $\Delta^{7,15}$ -Isopimarsäure-  
methylesterIII.  $\Delta^{8(9),15}$ -Isopimar-  
säuremethylester

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren übernahm Herr Dr. BRUNS, dem ich auch an dieser Stelle danken möchte.