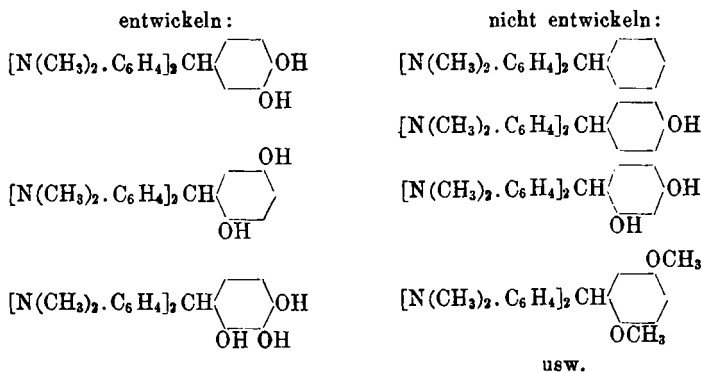


stimmte das Verhalten mit den bisherigen, allgemein bekannten Erfahrungen überein. Reduktionsvermögen zeigte sich nämlich nur bei jenen Leukobasen, bei welchen die Hydroxylgruppen die *ortho*- bzw. *para*-Stellung einnahmen. Wir fanden, daß z. B. folgende Körper das latente Bild



Wir sind eben beschäftigt, auch andere aromatische Hydroxylderivate, z. B. hydroxylierte und zugleich aminierte Ketone, polyhydroxylierte Triarylmethane usw., auf ihr eventuelles Entwicklungsvermögen zu prüfen, wobei sich vielleicht interessante Gesetzmäßigkeiten zeigen werden.

Prag, Org. Laboratorium der k. k. böhm. Techn. Hochschule.

## 222. L. Tschugaeff und P. Teearu: Zur Kenntnis der Pimarsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Universität St. Petersburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

In weiterem Verfolg der Untersuchungen, welche von dem einen von uns im Verein mit mehreren Mitarbeitern über gewisse Derivate des Cholesterins angestellt worden <sup>1)</sup>, haben wir uns entschlossen, auch einige Vertreter der Harzsäure-Gruppe in den Kreis unserer Studien zu ziehen, indem wir uns durch die Hoffnung leiten ließen, daß es vielleicht möglich wäre, von den Harzsäuren zu den Derivaten des mit denselben jedenfalls verwandten Cholesterins zu gelangen.

In erster Linie haben wir uns mit der sog. Dextro-pimarsäure beschäftigt, welche dank der schönen Arbeiten Vesterbergs <sup>2)</sup> eine

<sup>1)</sup> B. 42, 4631 [1909]; A. 375, 288 [1910]; 385, 352 [1911].

<sup>2)</sup> B. 18, 3331 [1885]; 19, 2167 [1886]; 20, 3249 [1887]; 38, 4125 [1905]; 40, 120 [1907].

wohldefinierte, wenngleich auch nur verhältnismäßig wenig untersuchte Substanz vorstellt.

Nach dem eben genannten Forscher besitzt diese folgende Eigenschaften: Krystallsystem rhombisch, Schmp.  $211^{\circ}$ , rechtsdrehend,  $[\alpha]_D = +72.5^{\circ}$ .

Sie ist eine einbasische Säure von der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  und konnte durch eine Reihe von Salzen ebenso wie durch entsprechende Ester charakterisiert werden. Über ihre Konstitution ist sonst so gut wie gar nichts bekannt.

Zunächst seien einige Bemerkungen über die Darstellung der Pimarsäure aus Galipot gemacht. Wir haben uns hierbei im allgemeinen an die Angaben von Vesterberg gehalten. Nach der Vorbearbeitung des Harzes mit verdünntem Weingeist wurde das Rohsäuregemisch mehrmals aus stärkerem Spiritus umkrystallisiert, sodann mit 2-prozentiger Natriumhydroxydlösung bearbeitet und so in das schwer lösliche Natriumsalz übergeführt. Aus diesem letzteren wurde nach Umkrystallisieren aus Alkohol die freie Säure regeneriert, durch Krystallisation gereinigt, die reinste Portion wiederum in das Natriumsalz übergeführt und diese abwechselnde Umwandlung und Krystallisation solange fortgesetzt, bis die Säure die von Vesterberg angegebenen Konstanten besaß. Man erhält auf diese Weise meistens weniger als 2 % von dem Gewichte des angewandten Galipots an reiner Dextropimarsäure.

Nach Vesterberg sind im Galipot außer der Dextropimarsäure noch 2 andere Säuren enthalten, und zwar die Abietinsäure, welche den Hauptbestandteil des Harzes vorstellt, und noch eine dritte, stark nach links drehende sog. Lävopimarsäure. Diese letztere ist aber nur einmal in annähernd einheitlichem Zustande, und zwar in sehr kleiner Menge, erhalten worden. Ob sie einen regelmäßig vorkommenden Bestandteil des Galipots vorstellt, ist zurzeit unbekannt.

Da die beiden Begleiter der Dextropimarsäure nach links drehen, so ist zu erwarten, daß den Rohsäure-Fractionen eine um so schwächere Linksdrehung bzw. eine um so stärkere Rechtsdrehung zukommen müßte, je reicher dieselben an Dextropimarsäure sind.

Es ist dies auch tatsächlich der Fall, wie es aus der folgenden Tabelle deutlich zu ersehen ist.

Nr.	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
I.	$-52.40^{\circ}$	$-69.80^{\circ}$	$-95.60^{\circ}$	$-123.9^{\circ}$	2.36
II.	$-43.20^{\circ}$	$-57.40^{\circ}$	$-79.60^{\circ}$	$-103.5^{\circ}$	2.39
III.	$-32.0^{\circ}$	$-43.30^{\circ}$	$-60.50^{\circ}$	$-79.80^{\circ}$	2.49
IV.	—	$5.10^{\circ}$	—	—	4.00
V.	$+9.0^{\circ}$	$+11.0^{\circ}$	$+13.70^{\circ}$	$+15.10^{\circ}$	1.60
VI.	$+55.40^{\circ}$	$+72.52^{\circ}$	$+97.20^{\circ}$	$+123.0^{\circ}$	2.20

Die ersten 3 Messungen (I—III) beziehen sich auf drei nach einander folgende, beim Umkrystallisieren erhaltene Fractionen; die Messungsreihen IV—V

entsprechen einer über das Natriumsalz 1- bzw. 2-mal gereinigten Säure; VI bezieht sich auf vollkommen reine Dextropimarsäure.

Zu recht interessanten Ergebnissen gelangt man beim Vergleich der Werte des spezifischen Drehungsvermögens für einen bestimmten Lichtstrahl, z. B. für die Linie D mit den entsprechenden Dispersions-Koeffizienten  $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ .

Versucht man nämlich für jede der 4 Mittelfractionen II—V den Gehalt derselben an den Fractionen I und VI (reine Dextropimarsäure) nach den von dem einen von uns angegebenen Formeln<sup>1)</sup> zu berechnen, indem man einmal die  $[\alpha]_D$ -Werte und das andere Mal die entsprechenden Dispersionskoeffizienten benutzt, so erhält man von einander z. T. bedeutend abweichende Resultate. Der größte Unterschied entspricht der Fraction III, für welche sich nach der ersten Methode 18.6 % I, nach der zweiten dagegen 29 % I berechnen läßt. Nach diesen Ergebnissen zu urteilen, kann der Galipot unmöglich aus nur 2 Säuren bestehen. Vielmehr muß die Zahl seiner Komponenten mindestens 3 betragen, was mit Vesterbergs Angaben vollkommen in Einklang steht.

Nach dem eben angegebenen Verfahren haben wir mehrmals Dextropimarsäure dargestellt und erhielten für dieselbe immer ganz konstante und mit den Angaben Vesterbergs, insofern solche vorhanden sind, übereinstimmende Eigenschaften: Schmp. 211—212°;  $[\alpha]_D = + 75.50^\circ$ . Dispersions-Koeffizient  $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2.20$ . 100 g absoluter Methylalkohol lösen bei 25° 2.129 g Säure (Versuch in einem Thermostaten ausgeführt).

Zwei Elementaranalysen ergaben auf die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  scharf stimmende Resultate:

$C_{20}H_{30}O_2$ . Ber. C 79.47, H 9.93.  
Gef. » 79.26, 79.45, » 10.07, 10.10.

Die Basizität der Säure ist mit Hilfe der von Tschugaeff und Zerewitinoff angegebenen gasometrischen Methode kontrolliert worden.

0.4761 g Subst.: 39.7 ccm  $CH_4$  (0°, 760 mm).

Hydroxylzahl. Ber. 1.0. Gef. 1.13.

Von den Derivaten der Säure haben wir das Natriumsalz und den Methyl ester, und zwar vor allem in optischer Hinsicht untersucht.

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 76, 469 [1911].

Natriumsalz<sup>1)</sup> (nach Vesterberg dargestellt):  $C = 2.174$ ,  $l = 4$  cm.  
Lösungsmittel Methylalkohol

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	+ 30.12	+ 38.86	+ 52.42	+ 67.37	2.23

Der Methylester  $C_{19}H_{29}COOCH_3$  wurde aus Natriumpimarat und Methylsulfat in wäßrig alkoholischer Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumhydroxyd oder Soda erhalten. Derselbe schmilzt bei  $69^\circ$  genau wie das von Vesterberg durch Einwirkung von Methyljodid auf Silberpimat dargestellte Präparat. Polarisation:

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	+ 46.30	+ 60.45°	+ 81.36°	+ 102.7°	2.22°

Der Wert des Dispersionskoeffizienten wird somit beim Übergang von der Dextropimarsäure zu dem entsprechenden Natriumsalz und zum Methylester nur ganz unbedeutend geändert.

In der Absicht der Konstitutionsbestimmung der Pimarsäure näher zu treten, haben wir zunächst versucht, die naheliegende Frage zu beantworten, ob in dieser Säure eine ungesättigte Verbindung vorliegt, bezw. die Anzahl der Äthylen-Bindungen in deren Molekül zu ermitteln.

Diese zurzeit noch offen liegende Frage<sup>2)</sup> ließ sich nun ganz bestimmt auf dem Wege der Hydrierung entscheiden, und zwar haben wir uns zu diesem Zwecke des eleganten Fokin-Willstätterschen Verfahrens bedient. Das Ergebnis war, daß die Dextropimarsäure in Gegenwart von Platinschwarz glatt 1 Mol gasförmigen Wasserstoff unter Bildung der gesättigten Dihydro-pimarsäure zu addieren vermag.

<sup>1)</sup> Durch Wechselwirkung von Natriumpimarat mit Kupfersulfat läßt sich unschwer das entsprechende Kupfersalz als mikrokristallinisches grünlich-blaues Pulver darstellen. Es ist ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, dagegen schwer löslich in Alkohol. Eine genaue polarimetrische Untersuchung mußte leider wegen der außerordentlich starken Lichtabsorption unterbleiben. Die der Linie E entsprechende spezifische Drehung  $[\alpha]_E$  beträgt für eine äußerst verdünnte Lösung ( $C = 0.6$ ) in Chloroform ca.  $+120^\circ$ , ist also jedenfalls bedeutend höher als die entsprechende Konstante des Natriumsalzes. Vielleicht liegt hier ein Fall anormaler Rotationsdispersion vor.

<sup>2)</sup> Nach einigen allerdings nur spärlichen Angaben dürfte vielleicht die Vermutung nahe liegen, daß die Pimarsäure gesättigt sei und keine Doppelbindungen enthalte. So z. B. addiert sie keinen Chlorwasserstoff (bis auf Spuren) und bei der Einwirkung von Natriumamalgam keinen Wasserstoff, ist luftbeständig, reagiert mit Brom unter Bromwasserstoff-Entwicklung usw. Diesen Eigenschaften kann indessen jedenfalls keine entscheidende Bedeutung zugemessen werden.

Eine Auflösung von 25 g reiner Dextropimarsäure in der nötigen Menge trockenem über Natrium destillierten Äther wurden mit 4 g Platinschwamm in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Alsbald fängt reichliche Abscheidung der schwer löslichen Hydrosäure an. Die annähernd theoretische Menge Wasserstoff ist bereits während der ersten 5 Stunden verbraucht. Man setzt indessen zweckmäßig noch einige Stunden mit dem Schütteln fort.

Die mit viel Äther ausgezogene Säure wurde einmal aus Essigäther umkrystallisiert und erwies sich als vollkommen rein. Der bei 240—241° (scharf) liegende Schmelzpunkt blieb auch nach öfterem Umkrystallisieren unverändert. Zur Analyse wurde ein bei 100—105° in einem Wasserstoffstrom getrocknetes Präparat verwendet.

0.2318 g Sbst.: 0.6692 g CO<sub>2</sub>, 0.2204 g H<sub>2</sub>O. — 0.2599 g Sbst.: 0.7497 g CO<sub>2</sub>, 0.2489 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 78.88, H 10.60.  
Gef. » 78.74, 78.67, » 10.64, 10.71.

Die Ausbeute kommt der theoretischen sehr nahe. Zwei an verschiedenen Präparaten ausgeführte Löslichkeitsbestimmungen ergaben unter einander übereinstimmende Resultate. Lösungsmittel absoluter Methylalkohol; t = 25°. 100 g CH<sub>3</sub>OH lösen I. 0.480 g und 0.479 g Sbst., II. 0.473 und 0.480 g Sbst. Im Mittel: 0.478 g.

Polarisation (t = 20°; C = 0.566; Lösungsmittel absoluter Äthylalkohol).

	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha]$	+ 14.57°	+ 19.43°	+ 26.05	+ 37.53°	2.57

Für ein anderes Präparat haben wir  $[\alpha]_D = +19.35^\circ$  gefunden. Vergleicht man die eben angeführten Konstanten mit denjenigen der Pimarsäure, so ergibt sich als Resultat der Hydrierung ein bedeutender Rückgang der Löslichkeit und der absoluten Drehungswerte, wogegen der Dispersionskoeffizient nicht unbeträchtlich ansteigt.

Die Dihydro-pimarsäure stellt ebenso wie ihre Muttersubstanz eine einbasische Säure vor. Hydroxylbestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff:

0.4403 g bei 100° getrockneter Säure: 36.6 ccm CH<sub>4</sub> (0°, 760 mm). — 0.4280 g Sbst.: 31.0 ccm CH<sub>4</sub>. — 0.4817 g Sbst.: 36.1 ccm CH<sub>4</sub>.

Hydroxylzahl. Ber. 1.0. Gef. 1.13, 0.99, 1.03.

Die Salze der Hydripimarsäure sind denjenigen der Pimarsäure sehr ähnlich und lassen sich ganz wie diese letzteren darstellen.

Das Natriumsalz C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>COONa wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Das lufttrockne Präparat verliert bei 110—120° nur Spuren (0.3 Mol.) wohl hygroskopischen Wassers. Die Analyse des wasserfreien Präparats bestätigt die Einbasizität der Säure:

0.6148 g Sbst.: 0.1359 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na}$ . Ber. Na 7.05. Gef. Na 7.12.

Das Drehungsvermögen wurde in absolutem Methylalkohol bestimmt:

$C = 3.568$ ;  $t = 20^\circ$ .

C	D	E	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
$[\alpha] + 4.41^\circ$	$+ 5.46^\circ$	$+ 7.84^\circ$	$+ 11.14^\circ$	$2.56^\circ$

Die Werte des spezifischen Drehungsvermögens sind sonst bedeutend kleiner als bei der entsprechenden freien Säure. Hingegen wird der Dispersionskoeffizient kaum verändert.

Das Ammoniumsalz ist schwer löslich, krystallisiert in charakteristischen sehr langen und dünnen Nadelchen und ist auch sonst dem Ammoniumpimarat sehr ähnlich<sup>1)</sup>.

Durch die eben geschilderten Versuche ist der Beweis erbracht worden, daß die Pimarsäure 2 Atome Wasserstoff pro Molekül zu addieren vermag, und zwar ohne hierbei die Funktion einer einbasischen Säure einzubüßen. Da nun bekanntlich beim katalytischen Hydrierungsverfahren nach Fokin-Willstätter in der Regel keine Umlagerungen vorkommen und auch keine Auflösung von Ringbindungen stattfindet<sup>2)</sup>, so ergibt sich als eine weitere Schlußfolgerung, daß im Molekül der Pimarsäure eine Äthylenbindung vorhanden ist. Zieht man ferner in Betracht, daß die empirische Formel der Pimarsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$  bzw.  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$  die Gegenwart von  $n$ -Ringbindungen und von  $n_1 = 5 - n$  Doppelbindungen verlangt, so liegt es nahe anzunehmen, daß die Pimarsäure eine tetracyclische Verbindung mit einer Doppelbindung vorstellt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Auch das Kupfersalz wurde ganz wie bei der Pimarsäure durch Wechselwirkung des Natriumsalzes mit Kupfersulfat erhalten. Blaugrünes krystallinisches Pulver. Für die Linie E beträgt das spezifische Drehungsvermögen ca.  $+ 70^\circ$  ( $C = 0.2$ ), ist also auch in diesem Falle bedeutend größer, als für das Natriumsalz.

<sup>2)</sup> L. Tschugaeff und W. Fomin, C. r. **151**, 1058 [1910].

<sup>3)</sup> Diese Folgerung kann natürlich nur unter gewissem Vorbehalt ausgesprochen werden. Man kann nämlich von einer einzigen Doppelbindung nur in dem Falle reden, wenn die Pimarsäure keine besonders schwer hydrierbare Doppelbindung bzw. keinen aromatischen Rest enthält.