

322. Ossian Aschan: Über die Coniferen-Harzsauren, 5. Abhandlung¹⁾: Nitrosochlorid, Nitrosit und Nitrosat der Pinabietinsäure und Abietinsäure (Levy²⁾). Die Konstitution der Abietinsäure und des Abietins.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 17. Juli 1922.)

Theoretisches.

Die Untersuchung der Harzsauren $C_{30}H_{30}O_2$ geht bis auf das Jahr 1824 zurück, in welchem Unverdorben seine »Silvinsäure« und »Pininsäure« aus dem Harze von Nadelbäumen abschied. Jedoch haben die zahlreichen Arbeiten während der darauffolgenden hundert Jahre nicht viel Positives zur Kenntnis dieser Körper, besonders bezüglich der Trennung und Unterscheidung der einzelnen Harzsauren bezw. über den inneren Bau derselben gebracht, weil man dabei, bis auf wenige Ausnahmen, mit nicht einheitlichem Material oder mit Gemischen verschiedener Harzsauren gearbeitet hat. Ausnahmen bilden eigentlich nur die Arbeiten Vesterbergs³⁾ über die beiden Pimarsäuren, die sicher einheitlich sind⁴⁾. Auch die umfassende Untersuchung von Mach⁵⁾, die sonst viel Interesse darbietet, wurde mit unreinem Material ausgeführt, da sie in der Aufstellung der Formel $C_{19}H_{28}O_2$, die sicher unrichtig ist, gipfelte⁶⁾. Erst Levy⁷⁾

¹⁾ Frühere diesbezügliche Abhandlungen aus unserem Laboratorium vergl. Aschan, Finska Kemistsamfs. Meddel. **26**, 70, 94 [1917] (vorläuf. Mitteil.); **A. 424**, 118 [1921]; Aschan und K. E. Ekholm, **A. 424**, 133 [1921]; A. I. Virtanen, **A. 424**, 150 [1921]; Aschan, **B. 54**, 867 [1921]; **55**, 1 [1922].

²⁾ *Z. Ang.* **18**, 1739 [1905]; **B. 42**, 4305 [1909]; *Z. a. Ch.* **81**, 147 [1913].

³⁾ **B. 18**, 3331 [1885]; **19**, 2167 [1886]; **20**, 3248 [1887]; **36**, 4200 [1903]; **38**, 4125 [1905].

⁴⁾ Auch bei der von Vesterberg fast gleichzeitig aus Galipot isolierten Abietinsäure war die Einheitlichkeit nicht nachgewiesen, obwohl für diese Säure die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ sicher festgestellt wurde. Diese Frage hätte deswegen Interesse gehabt, weil die Säure ohne Anwendung von höherer Temperatur dargestellt worden war. Falls eine wahre Abietinsäure (vergl. weiter unten) vorlag, wäre das Vorkommen eines zu dieser Reihe gehörenden Körpers als direktes Naturprodukt nachgewiesen worden. Dasselbe gilt für seine Abietinsäure aus *Pinus silvestris* nordischer Herkunft.

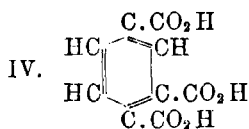
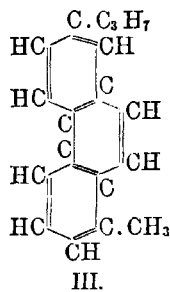
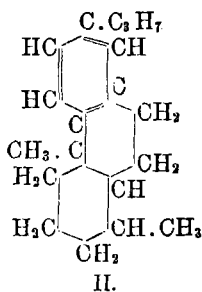
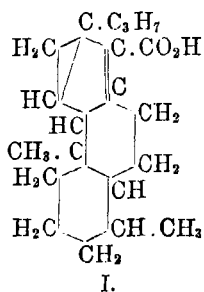
⁵⁾ **M. 14**, 187 [1893]; **15**, 627 [1894].

⁶⁾ Auch meine Pinabietinsäure ergab zunächst, obwohl sie schon höher schmolz, dieselbe Formel mit C_{19} . Später wurde gefunden, daß sie mit den inzwischen entdeckten Kolophensäuren (**B. 54**, 867 [1921]) verunreinigt war, die den C- und H-Gehalt erniedrigten.

⁷⁾ *Z. Ang.* **18**, 1739 [1905]; **B. 42**, 4305 [1909]; *Z. a. Ch.* **81**, 147 [1913].

gelang es unter Anwendung eines durch Vakuum-Destillation gereinigten amerikanischen Kolophoniums, zu einer hochschmelzenden reinen Abietinsäure (Schmp. 182°) zu kommen. Später hat Johansson¹⁾ durch Destillation von amerikanischem Kolophonium mit überhitztem Dampf eine Abietinsäure (Schmp. 168—173°, $[\alpha]_D = -28.6^\circ$ in Alkohol) gewonnen, die viel Ähnlichkeit mit der von mir früher erhaltenen und näher untersuchten Pinabietinsäure (l. c.) zeigte, worauf Virtanen hingewiesen hat²⁾. Letztere Säure wurde aus dem sog. »Kiefernöl« (schwedisch Tallolja) gewonnen, das man aus der beim Eindampfen der »Schwarzlauge« beim Kochen der Sulfat-Cellulose sich abscheidenden Rohseife durch Ansäuern und Destillieren mit gespanntem Wasserdampf erhält.

Die weitere Untersuchung der Pinabietinsäure seitens Virtanens³⁾ führte zur Aufstellung der Formel I. Das Chlorid der Säure lieferte nämlich unter Kohlenoxyd- und Chlorwasserstoff-Abspaltung den Kohlenwasserstoff Pinabietin, $C_{19}H_{28}$ (II.), der, mit Schwefel erhitzt, in Reten überging, für welches Bucher⁴⁾ die Formel III. festgestellt hat, und bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellitsäure (IV.) gab:



Gemäß Formel I. liegen sowohl die Carboxylgruppe, als auch ein Dreiring und eine Doppelbindung in jenem Sechsring, an welchem viertens auch die Isopropylgruppe haftet, was als sicher feststehend gilt. Dagegen fehlen völlig genügende Beweise für die gegenseitige

¹⁾ Arkiv f. Kemi, Min. u. Geol. (Stockholm) 5, Nr. 6 [1917].

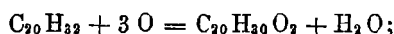
²⁾ A. 424, 160 [1921]. ³⁾ Ebenda, S. 178.

⁴⁾ Am. Soc. 32, 374 [1910].

Lage der drei erstgenannten Gruppen zum Isopropyl, dessen Stellung festgestellt ist, sowie für die Stellung des einen Methyls. Schon aus dem Grunde war die weitere Untersuchung der Pinabietinsäure geboten, denn es läßt sich eine erhebliche Zahl anderer Formeln mit abweichender Anordnung genannter Gruppen innerhalb des in Rede stehenden Sechsringes voraussehen.

Außerdem war es erwünscht, die Abietinsäure von Levy wegen ihrer offenbar sehr nahen Beziehungen zur Pinabietinsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, um auch die Konstitution dieser Säure festzustellen. Mit unseren bisherigen Kenntnissen in bezug auf diese Harzsäure war es nämlich unmöglich, festzulegen, ob sie von der Pinabietinsäure struktur-verschieden oder mit ihr nur optisch isomer ist.

Die Entscheidung über diese Fragen schien angebahnt, als es sich zeigte, daß die beiden Säuren mit Nitrosylchlorid, Stickstofftri- und -tetroxyd in statu nascendi reagieren, und zwar in der Art der Terpene. Schon ihrer empirischen Zusammensetzung nach stehen die Harzsäuren mit den Diterpenen in enger Beziehung, wie folgende Gleichung zeigt:



damit möchte ich allerdings keineswegs behaupten, daß tatsächlich auch ein Zusammenhang in struktureller Hinsicht mit irgend einem bekannten Diterpen besteht. Dieser Gedanke bildet lediglich eine Arbeitshypothese, die weiter verfolgt werden soll. Auch mit der Sesquiterpen-Reihe könnten die Harzsäuren zusammenhängen, z. B. wenn man sich ein Gebilde $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, also ein Sesquiterpen, vorstellt, das sich von der Pinabietinsäure (I.) in der Weise ableiten würde, daß ihr das Carboxyl, die Isopropyl- und die eine Methylgruppe fehlten unter gleichzeitiger Aufspaltung einer doppelten bzw. einer Ringbindung.

Die von mir in der oben erwähnten Weise festgestellte Terpen-Natur der Pinabietinsäure sowie der Abietinsäure von Levy hat auch deshalb allgemeines Interesse, weil man es hier mit Carbonsäuren der Di- bzw. Sesquiterpen-Reihe zu tun hat, von welchen sich zahlreiche Derivate ableiten lassen, die ebenfalls terpen-ähnlich reagieren müssen.

Somit befinden wir uns, wie ich schon vor 3 Jahren in einem Vortrag über die Pinabietinsäure vor dem Verein der Finnländischen Papier-Ingenieure hervorgehoben habe, bezüglich der genannten alicyclischen Körpergruppen noch auf einer ähnlichen Stufe ihrer Untersuchung, wie bei den Terpenen, bevor Wallach die ersten seiner

berühmten Arbeiten über diese letzteren begann¹⁾. Es ist wohl anzunehmen, daß die bisherige große Anzahl der Coniferen-Harzsäuren, $C_{20}H_{30}O_2$, in dem Maße stark zusammenschrumpfen wird, wie ihre eingehendere Untersuchung fortschreitet.

In seiner letzten Abhandlung über die aus amerikanischem Kopalol isolierte Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, sieht P. Levy²⁾ es u. a. für festgestellt an, daß diese Säure zwei doppelte Bindungen enthält, weil es ihm gelang, aus dem Rohprodukte der alkalischen Permanganat-Oxydation eine Tetrahydroxy-Verbindung, $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$, zu isolieren. Bei der gleichen Behandlung der von mir später aus dem Fichtenöl aus der Sulfat-cellulose-Ablauge isolierten, jener Abietinsäure sehr ähnlichen Pinabietinsäure, gelang es meinem Schüler, Dr. A. I. Virtanen³⁾, trotz zahlreicher Versuche jedoch nicht, eine analoge Verbindung zu gewinnen. Auf eine eingehende chemische und refraktometrische Untersuchung gestützt, nahm er an, wie Formel I. zeigt, daß in der Pinabietinsäure nur eine doppelte Bindung, daneben aber noch ein Cyclopropan-Ring vorhanden ist, und zwar in dem gleichen Sechsering, an welchem auch die Isopropyl- und die Carboxylgruppe haften.

Für die gleiche Konstitution der beiden Harzsäuren spricht außer der äußeren Ähnlichkeit, dem Schmelzpunkt ($181-183^\circ$ bzw. $182-183^\circ$ ⁴⁾) und den Löslichkeitsverhältnissen die sehr wahrscheinliche Identität der von uns dargestellten Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate derselben, ferner, wie ich ebenfalls feststellen konnte, die in allen Einzelheiten übereinstimmende, besonders schön auftretende Cholestol-Reaktion von Liebermann⁵⁾. Wie leicht ersichtlich, ist es nämlich unmöglich, identische Produkte durch Addition von $NOCl$, N_2O_2 bzw. N_2O_4 in statu nascendi an einen alicyclischen Körper mit zwei Doppelbindungen und seine Isomeren mit angegliedertem Cyclopropan-Ring aber nur einer Doppelbindung zu erhalten. Bei einer

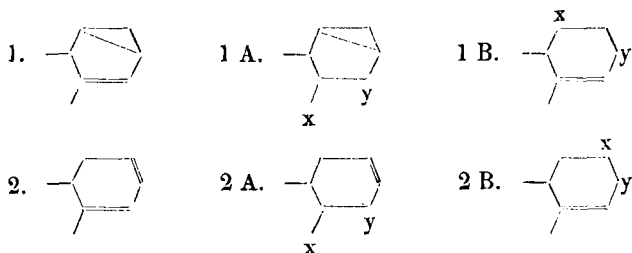
¹⁾ Ähnliches hat auch H. Wienhaus in einem auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker 1921 in Stuttgart gehaltenen Vortrage ausgesprochen (Sonderabdruck aus der »Cellulose-Chemie« von Darmstadt, Beilage zur Zeitschrift »Der Papierfabrikant«). Hierin gibt Wienhaus auch der Ansicht Ausdruck, daß die »Abietinsäuren«, die nur 2 At. Wasserstoff katalytisch aufnehmen, durch Salzsäure oder Schwefelsäure in die sog. »Silvinsäuren« übergehen sollen, welche direkt 4 Wasserstoffatome addieren können.

²⁾ Z. a. Ch. 81, 146 [1918]. ³⁾ A. 424, 150 [1921].

⁴⁾ Auch der Schmelzpunkt des Gemisches der Säuren zeigt keine Erniedrigung.

⁵⁾ B. 18, 1803 [1885]; Burchard, Dissertat. (Rostock 1889).

Verbindung letzterer Art (hier der Pinabietinsäure, deren charakteristischer Sechsring im Bilde 1. hervortritt) sind, rein schematisch gedacht, zwei Fälle möglich, indem die einwertigen Addenden x, y entweder an die Doppelbindung (Fall 1 A.) oder unter Aufspaltung der Cyclopropan-Bindung (Fall 1 B.) herantreten. Dagegen sind beim Vorhandensein zweier Doppelbindungen im Ring, z. B. wie im Bilde 2. (die Abietinsäure nach Levy), die beiden möglichen Formen 2 A. und 2 B.:

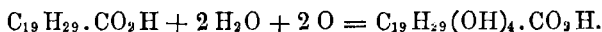


Es müßten also die beiden Säuren entweder nach einem Schema 1. oder nach 2. gebaut sein¹⁾. Hier entscheidet nun die katalytische Hydrierbarkeit der Säuren. Wie nun Johansson für die Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium, welche Säure dem Schmelzpunkte nach eine nur unbedeutend verunreinigte Levysche Säure (168—173° statt 181—183°) darstellt, nachgewiesen hat, nimmt diese Säure hierbei nur zwei Wasserstoffatome auf, und die entstandene Dihydrosäure ist gesättigt. Nach Virtanen verhält sich die Pinabietinsäure vollständig ähnlich. Folglich befinden sich auch bei der Abietinsäure von Levy die Isopropyl- und Carboxylgruppe neben dem ihre ungesättigte Natur bedingenden Moment in einem und demselben äußeren Sechsring eines sonst völlig hydrierten Phenanthrenkernes (vergl. Formel I.). Auch die Stellung der beiden als Seitenketten vorhandenen Methylene ist dieselbe wie im Molekül der Pinabietinsäure. Diese Folgerungen schließen jedoch nicht die Möglichkeit einer Stereoisomerie aus.

Auf Grund der in dieser Abhandlung zu beschreibenden Versuche wurde es schließlich auch möglich, den letzten Zweifel an der strukturellen Identität der beiden behandelten Harzsäuren zu beseitigen;

¹⁾ Die Möglichkeit, daß die Säure im Falle 1. statt eines Dreiringes einen Vierring enthält, erscheint mir nach dem refraktometrischen Verhalten der Pinabietinsäure (Virtanen) ziemlich unwahrscheinlich, jedoch läßt sich diese Annahme erst durch eine eingehende, rein chemische Untersuchung völlig exakt beweisen.

dieser Zweifel ergab sich aus der schon erwähnten Beobachtung Levys¹⁾, daß die Abietinsäure bei Einwirkung verd. Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte 4 Hydroxyle aufzunehmen vermag unter Bildung gewisser Mengen einer hochschmelzenden, gut charakterisierten Tetrahydroxy-säure nach der Gleichung:



Hier zeigte nun, wie schon Virtanen fand und ich von neuem bestätigen konnte (s. u.), die Pinabietinsäure den erheblichen Unterschied, daß dieser Körper aus ihr nicht erhalten werden konnte. Virtanen hat 20-mal, ich wenigstens 10-mal den Versuch wiederholt, aber vergebens: Es konnte trotz allen Variierens der Versuchsbedingungen kein in Aceton schwer löslicher, hochschmelzender Körper erhalten werden.

Hr. Dr. Paul Levy hat nun die Gefälligkeit gehabt, mir sein Originalpräparat zuzusenden, das auch einer von Hrn. stud. Rolf Grönlund ausgeführten Analyse nach die erwähnte Zusammensetzung aufwies.

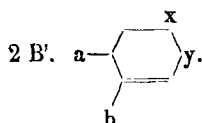
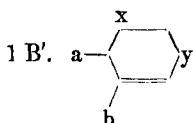
Die vorläufige Untersuchung des erhaltenen Hauptproduktes der Oxydation der Pinabietinsäure zeigte, daß eine krystallinische, niedrig schmelzende und in den gewöhnlichen organischen Solvenzien (außer Petroläther) sehr leicht lösliche, nach der Reaktion v. Baeyers gesättigte Monocarbonsäure entstanden war, die unterhalb 100° schmilzt. Hierüber werde ich später ausführlicher berichten. Das wichtige und besonders auffallende Ergebnis war aber, daß, als auch die eine von mir aus amerikanischem Kolophonium nach Levy bereitete Abietinsäure in derselben Weise einer alkalischen Permanganat-Oxydation in der Kälte unterzogen wurde, ein Produkt entstand, das dem aus Pinabietinsäure gewonnenen völlig ähnlich und ebenfalls gesättigt war. Dagegen konnte keine in Aceton unlösliche Tetrahydroxy-säure aufgefunden werden.

Damit ist nun das letzte Argument gegen die strukturelle Identität der Pinabietinsäure und der Abietinsäure Levys beseitigt. Worauf es beruht, daß Levy die Tetrahydroxy-säure, einen sehr schönen und wohl charakterisierten Körper, erhalten hat, kann wohl vorläufig mangels genauerer Angaben kaum anders erklärlich sein, als daß zu ihrer Darstellung ein Präparat von Abietinsäure angewandt worden war, welches etwas »Silvinsäure« im Sinne von Wienhaus²⁾ enthielt. Dieser Forscher hat, wie schon angedeutet wurde, die bemerkenswerte Ansicht ausgesprochen, daß die »Abietinsäuren«, zu denen er die Dextropimarsäure, die Abietinsäure Jo-

¹⁾ B. 40, 3658 [1907]; 42, 4305 [1909]. ²⁾ a. a. O.

hanssons¹⁾, sowie die Pinabietinsäure rechnet, und die bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium- bzw. Platinschwarz in Lösung nur 2 H aufnehmen, bei der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure in die zwei Äthylenbindungen enthaltenden »Silvinsäuren« übergehen, die nunmehr 4 H katalytisch aufzunehmen imstande sind.

Bezüglich der Struktur der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Nitrosochloride, Nitrosite und Nitrosate sei Folgendes bemerkt: Da ihre Lösungen in Soda stark ungesättigt sind, enthalten sie eine wahre Doppelbindung und sind unter Aufhebung des Dreiringes entstanden; wären sie nämlich unter Beteiligung der Doppelbindung gebildet, so würden sie sich gegen die Baeyersche Permanganat-Reaktion nicht empfindlich zeigen. Sie stellen also nicht mehr direkte Abkömmlinge der ursprünglichen Abietinsäure dar, sondern gehören der Silvinsäure-Reihe im Sinne von Wienhaus an. Jedoch sind sie nicht etwa darstellbar durch Addition von NOCl , N_2O_3 bzw. N_2O_4 an eine Silvinsäure, weil sie die additionellen Gruppen (x und y) dieser Reagenzien nicht in benachbarter Stellung gemäß dem Schema 2 B'. enthalten, sondern wie im Schema 1 B'. an zwei durch ein Kohlenstoffatom getrennte Ringatome gebunden, was zu beachten ist²⁾:



Daß obiger Schluß richtig ist, scheint auch aus dem auffallend niedrigen Zersetzungs- bzw. Schmelzpunkt besonders der Nitrosite und Nitrosate hervorzugehen. Denn die isomeren Harzsäuren, welche die Abietinsäuren in der Natur in überwiegender Menge begleiten und wohl ebenfalls zwei Doppelbindungen enthalten, sind, so viel man weiß, ebenfalls durch besonders niedrige Schmelzpunkte charakterisiert. Ob sie tatsächlich Silvinsäuren im Sinne von Wienhaus sind, darüber müssen uns weitere Versuche aufklären, die schon im Gange sind.

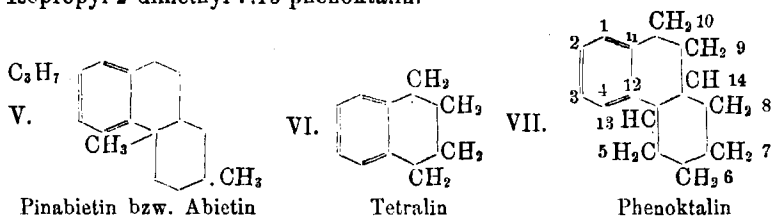
Die vorliegende Arbeit führt also zu dem Schluß, daß der Abietinsäure des amerikanischen Kolophoniums — also den Säuren von Levy und Johansson, möglicherweise auch der Säure von Westerberg — dieselbe Strukturformel I. zukommt, die von

¹⁾ Arkiv f. Kemi usw. (Stockholm) 5, Nr. 6, 19 [1917].

²⁾ Ich brauche wohl kaum zu wiederholen, daß die Stellungen der doppelten Bindung bzw. die tatsächliche Lage der Addenden x und y inbezug auf die Bindungen a und b des angefügten mittleren Sechsrings des hydrierten Phenanthrenkerns nicht definitiv festgestellt sind.

Virtanen (jedoch bezüglich einiger Einzelheiten in noch nicht definitiver Form) der Pinabietinsäure beigelegt worden ist. In optischer Hinsicht bestehen allerdings, wie später gezeigt werden soll, gewisse Unterschiede, so daß eventl. Stereoisomerie vorliegen könnte.

Aus Obigem folgt weiter, daß das von Levy aus seiner Abietinsäure erhaltene Abietin (s. o.) mit dem Pinabietin Virtanens struktur-identisch ist. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt also die Formel V. des Isopropyl-2-dimethyl-7.13-[oktahydro-5.6.7.8.9.10.13.14-phenanthrens]¹⁾ 2). Abietin ist mit dem theoretisch und nunmehr auch technisch (Schroeter) wichtigen Tetralin (VI.) nahe verwandt. Denkt man sich in diesem einen neuen gesättigten Sechsering in 1.2 Stellung angefügt, so gelangt man zu dem Stammkohlenwasserstoff VII. des Abietins, den man als Phenoktalin bezeichnen könnte (aus Oktahydro-phenanthren). Abietin wäre dann Isopropyl-2-dimethyl-7.13-phenoktalin.



Beschreibung der Versuche.

1. Nitrosochlorid, $\text{HO.N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{C}_{19}\text{H}_{28} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und Nitrosoverbindung, $\text{HO.N:C}_{19}\text{H}_{27} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der Pinabietinsäure.
(Mitbearbeitet von Nils Fontell.)

Die Darstellung des Nitrosochlorids geschah nach Wailachs klassischer Methode unter Anwendung von Äthyl- und Amylnitrit, von denen wegen der Schwerlöslichkeit der Harzsäure mehr als die theoretische Menge gebraucht wurde.

a) Mit Äthylnitrit: Zu einer Lösung von 5 g Pinabietinsäure in einem Gemisch von 10 g Äthylnitrit und 10 g Eisessig wurden unter Kühlen mit Eis-Kochsalz 1.2 ccm konz. Salzsäure (1.38) im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. vorsichtig zugetropft. Die Abscheidung des unlöslichen Nitrosochlorids fand sofort statt. Beim Stehen über Nacht verminderte sich, auch bei guter Kühlung, der Niederschlag beträchtlich. Von der bräunlich gelben Lösung nach ein

¹⁾ vergl. bzgl. der Bezifferung: Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. III (1914/15), S. (59) ff.

²⁾ Die Methylgruppe in 13 könnte auch in 12 bzw. 14 stehen.

paar Stunden abfiltriert und mit wenig Methylalkohol gewaschen, wurden etwa 10 % des Rohproduktes als schwach glänzende, leichte Masse erhalten. Auf Zusatz von mehr Salzsäure zum Filtrate fand keine weitere Abscheidung statt. Die Mutterlauge enthielt viel von einem bräunlichgelben, amorphen Nebenprodukt.

Bei Anwendung einer kleineren Menge (7 g statt 10 g) Äthylnitrit blieb die Ausbeute an Nitrosochlorid unverändert. Auch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung statt Verwenden konz. wäßriger Salzsäure blieb ohne nennenswerte Wirkung auf die Ausbeute. Trotzdem wurde später in den meisten Fällen gasförmige Salzsäure angewandt (s. u.).

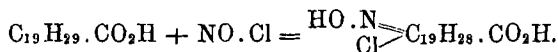
b) Mit Amylnitrit konnte die Ausbeute dagegen wesentlich erhöht werden. Folgende Mengen ergaben die beste Ausbeute: 25 g Pinabietinsäure wurden in 50 g Amylnitrit und 22 g Eisessig gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, bis eine kleine abfiltrierte Probe keine weiteren Krystalle mehr abschied. Erhalten 4.8 g (19 %) fast reinen Produktes. Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Ausbeute an Pinen-Nitrosochlorid selten höher ausfällt, als etwa 30 %.

Das bei den verschiedenen Versuchen erhaltene Nitrosochlorid der Pinabietinsäure schmolz nach einmaligem Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther bei 140° unter Aufschäumen. Der Körper war schon jetzt analysenrein. Bei mehrmaligem Aufnehmen in Chloroform und vorsichtigem Zufügen von Petroläther, ohne daß sich die Schichten sofort mischten, bildeten sich an der Grenzfläche große, platte, glänzende Nadeln, die den höheren Schmp. 144—145° zeigten.

Der trockne Körper gleicht zerfetztem Filtrierpapier und ist sehr voluminös. Er ist in Chloroform und Benzol leicht, in siedendem Methyl- und Äthylalkohol schwer (beim Kochen unter Zersetzung) löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Das Nitrosochlorid ist noch immer eine Carbonsäure und bildet mit Sodalösung unter CO₂-Entwicklung ein Natriumsalz, das sich in viel kaltem Wasser leichter als das Na-Pinabietinat löst. Die Lösung entfärbt Kaliumpermanganat sofort (vergl. oben im theoretischen Teil).

Die Analysen führen zu einem nach der folgenden Gleichung gebildeten Additionsprodukt:



Bei der Stickstoff-Bestimmung nach Dumas muß die vorgelegte Kupferspirale wenigstens 20 cm lang sein und kräftig erhitzt werden.

0.1032 g Sbst.: 0.0400 g AgCl. — 0.1542 g Sbst.: 0.0594 g AgCl. — 0.2175 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 756 mm). — 0.2032 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{10}H_{30}O_3NCl$. Ber. Cl 9.66, N 3.81.
Gef. > 9.59, 9.47, > 4.00, 3.74.

Das Abietinsäure-Nitrosochlorid läßt sich, wie das Nitrosochlorid des Pinens durch Abspaltung von Chlorwasserstoff nach Wallach in eine

Nitrosoverbindung, $HO.N:C_{19}H_{27}.COOH$, überführen. Zur Darstellung derselben wurden 10 g des Nitrosochlorids mit einer Lösung von 1.4 g Natrium in 35 ccm 90-proz. Alkohol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zum Auflösen des abgeschiedenen Natriumchlorids wurde nachher etwas Wasser zugegeben und die Nitrosoverbindung mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Vor dem Abfiltrieren der zunächst amorphen Fällung wurde diese durch Reiben der Glaswand in krystallinische Form gebracht. Zur Reinigung löst man das völlig getrocknete Produkt in Benzol, engt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwas ein, gibt leicht siedenden Petroläther hinzu und macht das ausgeschiedene Gel wieder durch Reiben krystallinisch.

Die Nitroso-pinabietinsäure stellt ein leichtes, bräunlich gelbes Pulver dar, das sich, nach beginnendem Sintern bei etwa 120°, gegen 130° unter Gasentwicklung zersetzt. Es ist in Benzol bzw. Chloroform leicht, in Methylalkohol schwerer löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Eine qualitative Probe zeigte, daß der Körper chlorfrei ist. Bei der Stickstoff-Bestimmung muß auch hier eine lange Kupferspirale angewandt werden.

0.0110 g Sbst.: 3.7 ccm N (19°, 758 mm). — 0.1498 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{20}H_{29}O_3N$. Ber. N 4.22. Gef. N 4.22, 4.21.

Wahrscheinlich liegt auch hier ein Oxim einer Keto-pinabietinsäure vor, worüber weitere Versuche entscheiden sollen. In Soda löst sich die Verbindung, und diese Lösung entfärbt Permanganat. Es handelt sich demnach noch um eine ungesättigte Carbonsäure.

2. Nitrosit der Pinabietinsäure, $\begin{matrix} HO.N \\ ON.O \end{matrix} > C_{19}H_{28}.CO_2H$.

(Mitbearbeitet von P. E. Simola.)

Das Nitrosit entsteht in viel besserer Ausbeute als das Nitrosochlorid, ist aber weniger gut charakterisiert als dieses. Nach mehreren Versuchen blieben wir bei folgendem Verfahren stehen: Die Lösung von 50 g Pinabietinsäure in 300 g Benzol wurde in einem hohen und schmalen Erlenmeyer-Kolben gelöst, über eine wäßrige Lösung von 50 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser geschichtet, worauf man die dem Nitrit entsprechende Menge (70 g) konz. Salzsäure (1.19)

im Laufe von mehreren Stunden unter guter Kühlung mit kaltem Wasser, event. mit Eiswasser, in die untere Schicht einfließen ließ. Hiernach ließ man zuerst über Nacht bei etwa 0° stehen. Nach Zugabe einer weiteren Menge von 50 g Nitrit in 200 ccm Wasser und erneutem Eintropfen von 70 g konz. Salzsäure wurde wieder über Nacht in der Kälte (bei etwa 0°) stehen gelassen, dann die grünliche Benzol-Lösung in ein kurzhalsiges Gefäß abgetrennt und das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Abzug größtenteils verdunsten gelassen. Der sirupförmige Rückstand wurde mit Petroläther (Sdp. unterhalb 80°) ausgefällt, und die abgeschiedene Masse mit dem Glasstab fleißig gerieben, bis sie sandig fest wurde; dann wurde der abfiltrierte Körper dreimal (Krystallisation I, II und III, s. u.) durch Auflösen in Benzol und erneutes Ausfällen mit Petroläther gereinigt. Schon die erste Krystallisation (I.), bei welcher sich 49.6 g ergaben, genügte, um ein völlig reines Nitrit zu erhalten, wie die Analyse zeigte. Die beiden folgenden Krystallisationen (II. und III.) führten nur noch eine unbedeutende Veränderung des Sinterungspunktes herbei, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Krystallisation	Ausbeute		Stickstoff-Bestimmung ¹⁾	Sinterungspunkt
	in g	in %		
I.	49.0	78.3	7.12,	67°
II.	40.0	63.9	7.13, 7.31	70°
III.	36.4	58.1	7.15	$75-76^{\circ}$

Das reine Nitrosit bildet ein feines und leichtes, weißes Krystallmehl mit deutlich grünlichem Stich, dessen Sinterungspunkt bei $75-76^{\circ}$, zuweilen auch etwas tiefer liegt (s. o.) Bei der Sinterung findet gleichzeitig eine mit der Temperatur gesteigerte Gasentwicklung statt; bei etwa $120-130^{\circ}$ ist die Schmelze gewöhnlich klar. Daß unter diesen Umständen kein bestimmter Schmelzpunkt zu beobachten war, liegt auf der Hand. Vor der Analyse wurde die Substanz, welche Benzol bzw. Petroläther zurückhält, mehrere Tage im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz gehalten.

0.1995 g Sbst.: 12.2 ccm N (17° , 760 mm). — 0.1973 g Sbst.: 12.4 ccm N (23° , 759 mm). — 0.1997 g Sbst.: 12.8 ccm N (19° , 750 mm). — 0.1531 g Sbst.: 9.7 ccm N (21° , 748 mm). — 0.1527 g Sbst.: 0.3532 g CO_2 , 0.1070 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ Ber. N 7.41,

C 63.49, H 7.93.

Gef. > 7.12, 7.13, 7.31, 7.15, > 63.08, • 7.79.

Das Nitrosit löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester und Eisessig. Aus den in Wasser nicht löslichen Solvenzien, am besten aus Benzol, wird es mittels Petroläthers krystallinisch abgeschieden. Konz. Schwefelsäure

¹⁾ Trotz Anwendung einer langen Kupferspirale blieb bei den Stickstoff-Bestimmungen die N-Menge zu niedrig; eine C- und H-Bestimmung (Analyse V, s. u.) bestätigte jedoch die richtige Formel.

nimmt es ebenfalls auf; Wasser fällt es als schmutzig-gelben, festen Körper wieder aus. In konz. Salpetersäure verharzt das Nitrosit und wird braungelb; ob dabei eine Nitrierung stattfindet, wurde nicht festgestellt. Die Lösung in Chloroform färbt sich nach Zugabe von Essigsäure-anhydrid mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure¹⁾ braunrot und fluoresciert dann grün.

Mit Sodalösung entsteht, wie aus den Harzsäuren überhaupt, eine schäumende Flüssigkeit, in welcher ein Teil des Natriumsalzes ungelöst vorhanden ist. Auf Zusatz von Wasser löst es sich dunkelrot auf. Nach Stehen über Nacht fiel das Nitrosit mit Säuren wieder aus. Nach dem Umkrystallisieren schmolz der Körper bei 77–78°. Die ursprüngliche Lösung in Soda entfärbt Permanganat.

Bei 3 stündigem Kochen seiner 10-proz. Toluol-Lösung im Öl-bade blieb das Nitrosit unverändert und schmolz nach dem Umkrystallisieren wieder bei 76–77°; hierbei trat keine Gasentwicklung auf.

3. Nitrosat der Pinabietinsäure.

(Mitbearbeitet von P. E. Simola.)

Zur Darstellung wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet: Zu 50 g Pinabietinsäure wurden 50 g Amylnitrit und 65 g Eisessig gegeben, worauf 44 g konz. Salpetersäure (1.4) in die mit Eis-Kochsalz auf etwa –15° abgekühlte Lösung unter Umschütteln eingetropft wurden. Die in 2 Schichten geteilte Flüssigkeit wurde zuerst 3 Stdn. in der Kältemischung weiter geschüttelt; sie blieb dann über Nacht bei etwa 0° stehen, worauf noch 50 g Eisessig hinzugegeben wurden und das Gemisch nochmals 24 Stdn. bei 0° stehen blieb. Dabei verschwanden die bei dem Salpetersäure-Zusatz entstandenen beiden Schichten. Die gelbe Lösung roch jetzt stark nach Amylalkohol. Nunmehr wurden 260 ccm Wasser zugesetzt. Die abgeschiedene, dicke Bodenflüssigkeit wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid tüchtig geschüttelt und stehen gelassen. Petroläther schied hieraus eine klebrige Schicht ab, die in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt, 29.8 g eines krystallinischen Produktes vom Zersetzungspunkt 75–76° ausfallen ließ. Beim zweiten bzw. dritten Umkrystallisieren in derselben Weise ging der Zersetzungspunkt auf 72–73° herunter bzw. blieb bei dieser Temperatur stehen.

Das Nitrosat der Pinabietinsäure stellt ein leichtes, deutlich gelbes Pulver dar, während das Nitrosit weiß ist mit einem Stich ins Grüne. Seine Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien ist der des Nitrosits ähnlich (s. dieses). Aus der Lösung in konz. Schwefelsäure läßt es sich anscheinend unverändert wieder abscheiden. Auch die Mach-

¹⁾ Reaktion von Mach auf Abietinsäure (M. 15, 631).

sche Reaktion fällt ähnlich aus. Mit Phenol und Schwefelsäure wird die Liebermannsche Reaktion nicht erhalten, weshalb das Nitrosat wie auch das Nitrosit offenbar keine Nitrosogruppe enthält. In verd. Sodalösung löst sich das Nitrosat unter Salzbildung; die Lösung reduziert Kaliumpermanganat.

Daß das Nitrosat der Pinabietinsäure mit dem Nitrosit nicht identisch ist, zeigen die Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmungen der beiden ersten der nachfolgenden Analysen; von den Stickstoff-Bestimmungen beziehen sich die erste auf einmal, die zweite auf zweimal, die dritte und vierte auf dreimal umkrystallisierte Substanz:

0.1517 g Sbst.: 0.3402 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.2005 g Sbst.: 0.4550 g CO_2 , 0.1331 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 744 mm). — 0.1518 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1992 g Sbst.: 12.1 ccm N (21°, 753 mm). — 0.2002 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.11.

Gef. » 61.16, 61.88, » 7.51, 7.37, » 7.73, 7.23, 6.90, 7.18.

4. Nitrosochlorid, Nitrosit und Nitrosat der Abietinsäure (Levy).

(Mitbearbeitet von Nils Fontell.)

Noch vor einigen Jahren wurde unter den »Abietinsäuren« nur diejenige von Levy¹⁾ (Schmp. 181—183°) für einheitlich gehalten, weshalb es ein spezielles Interesse hatte, die im Titel genannten Derivate, zum Vergleich mit denen (s. o.) der später isolierten Pinabietinsäure (Schmp. 182—183°) darzustellen. Die Abscheidung der Abietinsäure aus dem amerikanischen Kolophonium fand nach den Angaben Levys statt. Da die ganz reine Säure sich nur unter sehr großem Materialverlust gewinnen läßt, wurde eine in gewöhnlichem Sinne reine (analysenreine) Substanz (Schmp. 167—170°) zu diesen Versuchen angewandt. Die Schmelzpunktbestimmung einer Mischprobe mit Pinabietinsäure zeigte keine Erniedrigung. Das Verfahren bei der Darstellung der genannten Derivate war dasselbe wie bei der Behandlung der Pinabietinsäure in den gleichen Richtungen.

a) Nitrosochlorid der Abietinsäure, $\text{HO.N} \begin{smallmatrix} \nearrow \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{Cl} \text{C}_{19}\text{H}_{28} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Es wurde hier Äthylnitrit angewandt. Aus 3.7 g Abietinsäure wurden 0.51 g Nitrosochlorid erhalten (Ausbeute 13.7 %). Einmaliges Umlösen in Chloroform unter Zusatz von niedrig siedendem Petroläther (vergl. das Nitrosochlorid der Pinabietinsäure) ergab ein Prä-

¹⁾ Z. Ang. 18, 1739 [1905]; B. 40, 3658 [1907]; 42, 4305 [1909]; Z. a. Ch. 81, 145 [1913].

parat vom Schmp. 139—140°; das Schmelzen fand unter den gleichen Erscheinungen, wie bei diesem, statt, das ebenfalls nach dem Umkristallisieren bei 140° schmolz. Das Gemisch der beiden Nitrosochloride zeigte gleichfalls den Schmp. 139—140°. Auch die Löslichkeit in den verschiedenen Solvenzien war die gleiche.

0.1413 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{20}H_{30}NClO_3$. Ber. Cl 9.66. Gef. Cl 9.44.

Die qualitative N-Probe fiel positiv aus. Zur Darstellung der Nitrosoverbindung reichte die Menge nicht aus.

b) Nitrosit der Abietinsäure, $\begin{matrix} \text{HO.N} \\ \text{ON.O} \end{matrix} > C_{19}H_{28}.CO_2H$.

Angewandte Mengen: 2 g Säure, 6 g Benzol, unter 2-maligem Behandeln mit je 2 g in Wasser gelöstem Natriumnitrit, sowie 2.8 g konz. Salzsäure (1.19). Aus der mit Wasser zweimal gewaschenen und mit $CaCl_2$ getrockneten, grünlich-gelben Lösung wurde der größte Teil des Benzols beim Stehen in der Kälte verdunstet und das Nitrosit mit Petroläther gefällt. Ausbeute 1.85 g. Es wurde noch einmal in derselben Weise umkristallisiert.

Im Äußeren war das Nitrosit dem der Pinabietinsäure ganz ähnlich: ein leichtes, weißes Pulver mit grünlichem Stich. Das Sintern fing unter Aufblähen bei 76° an. Ein Zumischen von Pinabietinsäure-Nitrosit (Zers.-Pkt. 76°) ergab wiederum 76° als Punkt der beginnenden Zersetzung.

0.1636 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{20}H_{30}N_2O_5$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.57.

c) Nitrosat der Abietinsäure, $\begin{matrix} \text{ON} \\ \text{O}_2\text{N.O} \end{matrix} > C_{19}H_{29}.CO_2H$.

Angewandt: 2.2 g Abietinsäure, 2.2 g Amylnitrit, 3.1 + 2.2 ccm Eisessig, 1.94 g konz. Salpetersäure (1.4). Ausbeute 0.9 g nach einmaligem Umfüllen des Rohproduktes und längerem Verweilen im Vakuum. Das Nitrosat stellt ein deutlich reingelbes Pulver dar, dessen Sinterungspunkt bei 72° liegt, wobei es unter erheblicher Gasentwicklung einer Volumzunahme unterliegt, wie auch das Nitrosit. Eine Mischprobe mit dem Nitrosat der Pinabietinsäure ergab denselben Zersetzungspunkt.

0.1680 g Sbst.: 0.3760 g CO_2 , 0.1180 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{20}H_{30}N_2O_6$. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.11.

Gef. » 61.04, » 7.46, » 7.43.

5. Farbenreaktionen der Nitrosochloride der Pinabietinsäure (Aschan) und Abietinsäure (Levy).

(Mitarbeitet von Nils Fontell.)

Die Abietinsäuren gehören zu denjenigen Körpern, die mit verschiedenen Agenzien charakteristische Färbungen geben, welche denen der Cholesterine gleichen. Aus dem Grunde hat folgende tabellarische Zusammenstellung bezüglich der oben beschriebenen *N*-Derivate einiges Interesse, wenngleich die Färbungen nicht dieselbe Schärfe zeigen, wie die betreffende Stammsubstanz, deren Farbreaktionen zuletzt angefügt sind. Wo mehrere Färbungen auftraten, sind sie in der angegebenen Reihenfolge und mit einem kleinen Strich unterschieden verzeichnet. Um den Vergleich zu erleichtern, sind die zugehörigen Derivate der beiden Ausgangsmaterialien nacheinander angereiht:

	I.	II.	III.	IV.
Nitrosochlorid der Pinabietinsäure	grün-rot-braun-rot	braun	rot-violett-grün	Verharzung
Nitrosochlorid der Abietinsäure	grün-rot-braun-rot	»	»	»
Nitrosit der Pinabietinsäure	rotbraun	»	gelbbraun-nachdunkelnd, fluoresciert etwas ins Grün	Verharzung und schwache Gelbfärbung
Nitrosit der Abietinsäure	»	»	gelbbraun-nachdunkelnd, fluoresciert etwas ins Grün	Verharzung und schwache Gelbfärbung
Nitrosat der Pinabietinsäure	»	»	rotbraun, grüne Fluoreszenz	Verharzung und schwache Gelbfärbung
Nitrosat der Abietinsäure	»	»	rotbraun, grüne Fluoreszenz	Verharzung und schwache Gelbfärbung
Nitroso-pinabietinsäure	»	»	gelbbraun, grünlich	Verharzung und Grünfärbung
Pinabietinsäure (Aschan)	—	»	rot-rotviolett-blau ¹⁾	Verharzung
Abietinsäure (Levy)	—	»	rot-rotviolett-blau ¹⁾	»

¹⁾ Beim Auflösen in überschüssigem Acetanhydrid (ohne Chloroform) und vorsichtigem Zusatz von reiner konz. Schwefelsäure unter Kühlen mit kaltem Wasser (Cholestol Reagens von Liebermann, B. 18, 1803 [1885]; Burchard, Dissertat., Rostock 1889) zeigen beide Präparate eine sehr schöne violette Farbe, die erst nach etwa 10 Min. in ein sattes Grün und nach ein paar Stunden in olivbraun übergeht. Eine sehr schöne und empfindliche Reaktion.

I. Die in konz. Schwefelsäure gelösten Substanzen wurden mit einigen Tropfen einer Lösung von Phenol in Schwefelsäure versetzt (Liebermannsche Reaktion). — II. Die Substanz wurde auf dem Uhrglas mit konz. Salpetersäure übergossen, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak angefeuchtet. — III. Die Substanz wurde in Chloroform aufgelöst, Acetanhydrid zugegeben und ein Tropfen konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben. — IV. Die Substanz wurde nur mit kalter, konz. Salpetersäure behandelt.

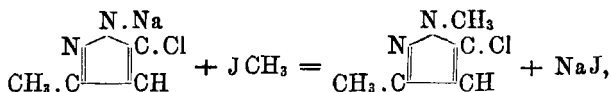
Das Ergebnis der Untersuchung über die genannten Stickstoffverbindungen, welche noch in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden soll und schon einige Resultate gegeben hat, weist darauf hin, daß eine vollständige Übereinstimmung zwischen der Pinabietinsäure und der Abietinsäure vorhanden ist.

323. C. A. Rojahr: Beitrag zur Kenntnis der 1-Alkyl-3-chlorpyrazole und der 1-Alkyl-3-pyrazolone.

[Aus dem Pharmazeut. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

Bei den Versuchen, aus dem leicht zugängigen 3-Methyl-5-chlor-pyrazol¹⁾ über sein bisher noch nicht erwähntes ätherlösliches Natriumsalz zu den noch wenig bekannten 1-Alkyl-3-methyl-5-chlor-pyrazolen zu gelangen, die für eine andere Synthese benutzt werden sollten, wurden nicht die erwarteten, sondern isomere Pyrazole erhalten. Die Alkylierung des Chlor-pyrazols, die ja normalerweise nach folgendem Schema verlaufen sollte:



und zu 1-Alkyl-5-chlor-pyrazolen hätte führen müssen, war daher in abweichender Weise vor sich gegangen.

Zur Erklärung gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder man nimmt eine nicht gerade wahrscheinlich erscheinende Alkylwanderung vom 1- zum 2-Stickstoffatom an, oder aber man macht die Annahme, daß sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf das Na-Salz jenes zunächst an das N-Atom der 2-Stellung anlagert, und dann in der zweiten Phase der Reaktion Jodnatrium austritt. Hierbei würde anstatt des 1.3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols das 1.5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol ent-

¹⁾ A. Michaelis und Lachwitz, B. 43, 2106 [1910].