

Absorptions-Spektren und Dipolmomente der Harzsäuren.

Wir bestimmten die Ultraviolett-Absorptionen in absol. Alkohol mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen¹⁰⁾ und fanden, daß das Spektrum der ursprünglichen Harzsäure eine Bande bei 2950 bis 3000, das der Sylvinsäure eine solche bei 2500—2600 Å E. aufweist. Nachdem J. Lifschitz und Mitarbeiter¹¹⁾ gefunden haben, daß eine Konjugation von Äthylenbindungen die Banden erheblich verstärkt und um etwa 200—300 Å E. in das Gebiet längerer Wellen verschiebt, wird man wohl nicht fehlgehen, wenn man der ursprünglichen Harzsäure (eher noch als der Sylvinsäure) eine Konjugation der Äthylenbindungen zuschreibt. Natürlich muß die Entscheidung auf chemischem Wege getroffen werden; einen Beitrag hierzu bringt die folgende, II. Mitteilung.

Als elektrische Momente ermittelte Hr. cand. chem. Helmut Kallmeyer¹²⁾ für die ursprüngliche Harzsäure $1.33 \times 10^{-18} \pm 0.02$, für die Sylvinsäure $1.60 \times 10^{-18} \pm 0.02$ e. s. E. Schlüsse von diesem Unterschied auf die Konstitution sind im vorliegenden Falle noch nicht möglich, weil Vergleichsmaterial von ähnlich gebauten Stoffen fehlt.

Die Versuche wurden teils im Allgem. Chem. Laborat. der Universität Göttingen, teils im Chem. Laborat. der Universität Leipzig ausgeführt.

401. Heinrich Wienhaus und Wilhelm Sandermann: Zur Chemie der Harze, II. Mitteil.: Anlagerungsfähigkeit der Kiefernharzsäuren.

[Aus d. Institut für Pflanzenchemie u. Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden,
Abteil. Forstl. Hochschule Tharandt.]
(Eingegangen am 14. Juli 1936.)

Um über die Zahl und gegenseitige Lage der Äthylenbindungen in den Molekeln der ursprünglichen und der umgewandelten Coniferenharzsäuren Klarheit zu gewinnen, haben wir u. a. die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid und von Chinonen untersucht. Da sich die ursprüngliche Kiefernharzsäure schon beim wiederholten Umkrystallisieren aus Methanol in Sylvinsäure (Abietinsäure) umlagert (vergl. I., voranstehende Mitteil.), so kann die katalytische Hydrierung, wenn sie in der Wärme ausgeführt wird, noch kein entscheidendes Kriterium für den Sättigungsgrad der labilen Harzsäuren bieten.

Bekanntlich haben O. Diels, K. Alder und Mitarbeiter in zahlreichen Fällen den Nachweis einer Konjugation von Äthylenbindungen mit Maleinsäure-anhydrid, Chinonen usw. geführt und neuerdings A. Windaus und

¹⁰⁾ Experimentelle Angaben und ein Kurvenbild enthält die Dissertat. W. Sandermann, Leipzig 1936, S. 60—62 u. 98. Wir danken Hrn. Prof. Dr. Fr. Hein für freundliche Überlassung des Apparates und Hrn. cand. chem. H. Kallmeyer für seine Mitwirkung.

¹¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 403; C. **1924** II, 2836; vergl. auch J. Savara, C. **1929** I, 847.

¹²⁾ Unser Dank gebührt auch Hrn. Prof. Dr. A. Schleede, in dessen Laborat. die Messungen vorgenommen wurden.

Mitarbeiter in der Ergosteringsgruppe die Anlagerung des Anhydrids eingehend studiert. Über die Einwirkung des Maleinsäure-anhydrids auf Harzsäuren liegen zwei Angaben vor. Nach L. Ruzicka, P. J. Ankersmit und B. Frank¹⁾ verbindet sich das Reagens mit amerikanischem Kolophonium und mit Estern der Abietinsäure (Umlagerungsprodukt), wenn 4 bzw. 8 Stdn. oder noch länger auf 150 bzw. 160° erhitzt wird; die unmittelbar oder nach Verseifung erhaltene Verbindung $C_{24}H_{32}O_5$ vom Schmp. 227° verhält sich gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt; ihr Methylester wird von Ozon zur Ketoester-säure $C_{25}H_{34}O_8$ aufgespalten. Auch B. Arbusow²⁾ erhielt die Verbindung $C_{24}H_{32}O_5$ unter ähnlichen Bedingungen aus Harzsäuren, die durch Vakuumdestillation von Kolophoniumarten gewonnen waren, sowie aus einigen primären Harzsäuren; die Säuren aus französischem Kolophonium und aus Kolophonium von *Pinus silvestris* lieferten ihm aber keine kristallinen Additionsprodukte.

Wir beobachteten, daß die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf die ursprüngliche Harzsäure von *Pinus silvestris* L. schon bei Zimmertemperatur unter merklicher Selbsterwärmung vor sich geht. Das Additionsprodukt stimmt nach der schönen Krystallform und dem Schmelzpunkt ganz überein mit der Verbindung, die aus Sylvinsäure erst bei längerem Erhitzen im Druckrohr entsteht. Aus diesem bedeutenden Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zu schließen, addiert die ursprüngliche Kiefernharzsäure, ohne sich erst in Sylvinsäure umzulagern, wie auch die weiteren Versuche zeigen.

p-Benzochinon wirkt auf die ursprüngliche Säure ebenfalls leicht ein, dagegen unter 100° überhaupt nicht merklich auf Sylvinsäure. Die neue Verbindung $C_{26}H_{34}O_4$ bildet sehr schöne schwefelgelbe Krystalle, läßt sich leicht zu einer weißen Verbindung $C_{26}H_{36}O_4$ (die mit Semicarbazid reagiert, also wohl ein Diketon ist³⁾), hydrieren, addiert auch leicht Anilin und Diazomethan und wird unter Mitwirkung des Lichtes zur Verbindung $C_{26}H_{36}O_5$ oxydiert. Auch α -Naphthochinon wird leicht an die ursprüngliche Harzsäure gebunden; die farblose Verbindung gibt einen ebenfalls wohlkristallisierten Methylester $C_{22}H_{32}O_2 \cdot C_{10}H_6O_2$, der bei der katalytischen Hydrierung leicht 1 Mol. Wasserstoff aufnimmt. *p*-Xylochinon dagegen vermag sich nicht anzulagern, wirkt vielmehr bei höherer Temperatur dehydrierend unter Übergang in *p*-Xylohydrochinon.

Dextropimarsäure, die ebenfalls zu den ursprünglichen Harzsäuren gehört und sich durch Beständigkeit auszeichnet, reagiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Chinonen ebensowenig wie die rechtsdrehende labile Säure, die noch im Kiefernharz steckt. Wir haben hierauf ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung der linksdrehenden labilen Säure (Laevopimarsäure) in Terpentin gegründet, über das demnächst berichtet werden soll.

Nach den bisherigen Erfahrungen über „Dien-Synthesen“ muß man dieser linksdrehenden Säure konjugierte Äthylenbindungen zuschreiben. Einen Hinweis auf diese Konjugation hatte uns schon das Absorptions-Spektrum gegeben (s. voranst. Mittel.).

¹⁾ Helv. chim. Acta **15**, 1289 [1932]; s. ferner L. Ruzicka u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **16**, 169 [1933].

²⁾ Nach C. **1933** II, 1192.

³⁾ vergl. hierzu O. Diels, A. **460**, 100 [1927]. Es bleibt noch zu versuchen, ob Überdruck oder ein wirksamerer Katalysator mehr Wasserstoff anlagert.

Versuche mit ursprünglicher Kiefernharzsäure.

Von „Säure I“ vom Schmp. 139—142° und $[\alpha]_D -112.0^\circ$, deren Abtrennung aus frischem Terpentin in der voranstehenden Mitteilung beschrieben ist, setzten wir jeweils 30.2 g ($\frac{1}{10}$ Mol) mit 9.8 g ($\frac{1}{10}$ Mol) frisch destilliertem Maleinsäure-anhydrid oder 10.8 g ($\frac{1}{10}$ Mol) reinem *p*-Benzochinon in verschiedenen Lösungen bei 20° in einem verkupferten Weinhold-Becher (700 ccm) um und maßen die freiwillige Erwärmung.

Harzsäure in	Maleinsäure- anhydrid in		Temperaturanstieg									
			in 5	10	15	20	30	60	120	180	240 Min.	
1) 50 g	40 g Benzol ...		24°	26°	26°	25°	24°	21°	18°	15°	12°	
2) 50 g	70 g Benzol ...		17°	20°	20°	20°	19°	17°	15°	12.5°	10°	
3) 50 g	70 g Äther ...		5°	9°	11°	12.5°	13°	12°	9°	6°	4°	
4) 150 g	150 g Methanol ..		4°	5.5°	6°	7°	7.5°	7.7°	7°	6°	5°	
Harzsäure in	Chinon in											
5) 50 g	70 g Benzol		1.5°	3°	4°	6°	8°	11°	12°	11°	9.5°	
6) 150 g	150 g Methanol ..		1°	2°	3°	3.5°	4°	4.5°	4°	3.7°	3.3°	

(Die Lösung von Chinon in Benzol war übersättigt.)

Wie die Versuche gleichmolarer Konzentration 2) und 5) sowie 4) und 6) zeigen, reagiert Maleinsäure-anhydrid stärker und rascher als Chinon.

Die Lösungen der Verbindung mit Maleinsäure-anhydrid waren auffallend gelb. Die Lösung in Äther schied schon freiwillig 4 g weiße Kryställchen aus. Die anderen Lösungen wurden unter Minderdruck zu hellgelben Sirupen eingengt; der Rückstand vom Methanol wurde auf Impfen, der vom Benzol nach Anreiben mit Eisessig krystallin. Jede Lösung ergab 18—20 g weißes Krystallpulver. Aus Eisessig, dann aus Benzol-Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, schmolz die Verbindung bei 226—229° (korr.). Proben entfärbten Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht und wurden mit Tetranitromethan nicht gelb.

0.4 g ($\frac{1}{1000}$ Mol) der Verbindung nahmen, in üblicher Weise mit feinverteiltem Platin in reinem Eisessig hydriert, binnen 15 Stdn. 23.2 ccm (18°, 763—18 mm), dann nicht mehr Wasserstoff auf.

$C_{26}H_{30}O_2 \cdot C_4H_2O_3$ Ber. 22.4, gef. 21.3 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Beim Eindunsten des Filtrats erschienen Nadeln, die von 132—140°, nach Umkrystallisieren aus Methanol unscharf bei 150° schmolzen.

Zur Darstellung des Methylesters lösten wir 5 g Harzsäure und 1.8 g Maleinsäure-anhydrid in 30 ccm Äther und gaben nach 8 Stdn. Diazomethan in Äther hinzu, bis kein Stickstoff mehr entwich. Beim Einengen der Lösung schieden sich 3.8 g Krystalle aus, die nach dem Waschen mit Methanol 3.3 g Methylester vom Schmp. 216° (korr.) gaben. Die Ozonisation in Chloroform bei Eiskälte führte zu der eingangs erwähnten Keto-ester-säure, die — mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert — unscharf bei 270° schmolz.

4.213 g Sbst.: 10.073 mg CO_2 , 2.780 mg H_2O .

$C_{25}H_{34}O_8$. Ber. C 64.98, H 7.41. Gef. C 65.21, H 7.38.

Die Verbindung der ursprünglichen Kiefernharzsäure mit *p*-Benzochinon krystallisierte aus ihren Lösungen während der Versuche aus, und zwar im Versuch 5) zu 10 g und 6) zu 10 g. Beim Einengen vermehrte sich

die Ausbeute beider Versuche auf 16–17 g. Die Mutterlaugen waren dunkel und enthielten noch etwas freies Chinon. In Äther reagierten Harzsäure und Chinon langsamer, ohne meßbaren Temperaturanstieg, aufeinander, doch schied sich die Verbindung im Laufe einiger Tage ebenso reichlich ab. Aus Methanol umkrystallisiert, zeigten die spröden schwefelgelben Prismen Schmp. 214° (korr.) und in Chloroform $[\alpha]_D -148^{\circ}$ (1 g in 10 ccm Lösung). Ihre Lösung in Kalilauge war rotviolett.

3.721 mg Sbst.: 10.352 mg CO_2 , 2.727 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Ber. C 76.05, H 8.35. Gef. C 75.87, H 8.20.

Wir lösten 1 g Chinonverbindung in 20 ccm Eisessig, gaben 3 g Zinkstaub hinzu und kochten 10 Min. Andere 1.025 g schüttelten wir in alkohol. Lösung mit Platin-Katalysator und Wasserstoff, von dem 59.70 ccm (19° , 762–19 mm) oder 54.6 ccm (0° , 760 mm) aufgenommen wurden; auf 1 Äthylenbindung berechnen sich 56.0 ccm (0° , 760 mm). In beiden Fällen wurde das Produkt mit Wasser ausgefällt, auf Tonscherben getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Beide Präparate waren weiß. Ihr Schmp., auch der der Mischprobe, lag bei 184° .

4.857 mg Sbst.: 13.494 mg CO_2 , 3.707 mg H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$. Ber. C 75.67, H 8.80. Gef. C 75.77, H 8.54.

4 g Chinonverbindung gaben, mit 3 g Anilin in 20 ccm Eisessig 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht, ein rotes Produkt, das auf Wasserzusatz amorph ausfiel und mit Hilfe der gebräuchlichen Lösungsmittel nicht krystallin zu erhalten war. Es schmolz zwischen 130 und 140° .

3.910 mg Sbst.: 10.953 mg CO_2 , 2.760 mg H_2O . — 3.330 mg Sbst.: 0.112 ccm N (22° , 751 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 76.29, H 8.21, N 2.78.

Gef. „ 76.40, „ 7.90, „ 3.85.

Eine Lösung von 10 g Chinonverbindung in Äther wurde reichlich mit Diazomethan in Äther versetzt. Der orangegelbe Niederschlag schied sich aus Chloroform-Methanol als feines Pulver aus und schmolz um 250° .

3.566 mg Sbst.: 9.423 mg CO_2 , 2.563 mg H_2O . — 3.750 mg Sbst.: 0.196 ccm N (21° , 752 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 72.05, H 8.21, N 6.00.

Gef. „ 72.07, „ 8.04, „ 6.01.

Hiernach hatte 1 Mol. Diazomethan die Carboxylgruppe methyliert und 1 weiteres Mol. sich angelagert. Die Lösung der Verbindung in Essigsäureanhydrid schied im Laufe einiger Tage schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 270° aus.

3.779 mg Sbst.: 9.982 mg CO_2 , 2.560 mg H_2O . — 3.750 mg Sbst.: 0.206 ccm N (22° , 752 mm). — 3.195 mg Sbst.: 1.704 mg AgJ.

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_{27}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_2(\text{OCH}_3)$. Ber. C 72.05, H 8.21, N 6.00, OCH_3 6.65.

Gef. „ 72.04, „ 7.58, „ 6.29, „ 7.06.

Essigsäureanhydrid hatte also die gelbe Verbindung in eine isomere weiße umgelagert.

Eine alkohol. Lösung der Chinonverbindung wurde in zugeschmolzenem Uviolglas 8 Stdn. der Bestrahlung mit dem filtrierte Licht der Quarzlampe von Heraeus ausgesetzt. Beim Verdunsten erschienen weiße Nadeln. Auf eine andere alkohol. Lösung, der etwas Eosin zugesetzt war, wirkte Sonnenlicht ein; nach 2 Tagen entstanden ebenfalls weiße Nadeln. Beide Präparate,

auch ihre Mischung, schmolzen bei 196°. — Mit Diazomethan umgesetzt, gab die Verbindung einen krystallisierten Dimethylester vom Schmp. 241°.

4.245 mg Sbst.: 11.440 mg CO₂, 3.305 mg H₂O. — 4.382 mg Sbst.: 4.305 mg AgJ.

C₂₀H₃₄O₃(OCH₃)₂. Ber. C 73.70, H 8.83, OCH₃ 13.60.

Gef. „ 73.50, „ 8.71, „ 12.98.

In der gerade notwendigen Menge Methanol gelöst, gaben 3 g ursprüngliche Harzsäure und 1.6 g α -Naphthochinon im Laufe von 12 Stdn. einen weißen Grieß. Er krystallisierte aus Essigester in sternförmigen Nadelbüscheln (1.5 g), die bei 185° schmolzen. — Der aus ihnen mit Diazomethan in Äther bereitete und aus Essigester umkrystallisierte Methylester schmolz bei 195°.

3.612 mg Ester: 10.434 mg CO₂, 2.556 mg H₂O. — 3.474 mg Ester: 1.657 mg AgJ.

C₂₀H₂₉O·C₁₀H₈O₂(OCH₃). Ber. C 78.58, H 8.07, OCH₃ 6.54.

Gef. „ 78.78, „ 7.92, „ 6.30.

Mit Zink in Eisessig reduziert oder in Alkohol katalytisch hydriert, ging die Säure vom Schmp. 185° in ein und dieselbe Dihydro-Verbindung über, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 265° schmolz.

0.460 g Säure v. Schmp. 155° nahm 28.0 ccm H₂ (18°, 764—18 mm) auf.

C₂₀H₃₀O₂·C₁₀H₈O₂ [1. Ber. 22.4 ccm H₂ (0°, 760 mm). Gef. 25.8 ccm (0°, 760 mm).

4.682 mg Hydrierungsprodukt v. Schmp. 265°: 13.327 mg CO₂, 3.404 mg H₂O.

C₂₀H₃₀O₂·C₁₀H₈O₂. Ber. C 77.92, H 8.29. Gef. C 77.63, H 8.14.

Versuche mit Sylvinsäure.

Eine Lösung von 5 g Sylvinsäure (aus Kiefernharzsäure, Schmp. 169 bis 170°, [α]_D —93.2°) in 8 g Benzol zeigte auf Zugabe von 1.7 g Maleinsäure-anhydrid in 6 g Benzol keine Temperaturerhöhung und auch bei 4-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine nennenswerte Änderung. Erst als eine Xylol-Lösung im Bombenrohr einige Stdn. auf 130—140° erhitzt worden war, traten nach Abdunsten des Lösungsmittels auf Zugabe von Eisessig die Krystalle der Anlagerungsverbindung auf. Ihr Schmp. lag bei 227°, auch nach Zumischung der entsprechenden Verbindung aus der ursprünglichen Harzsäure. Übereinstimmend schmolzen auch die Methylester für sich und in Mischung bei 214°.

Nach der Feststellung, daß *p*-Benzochinon auf Sylvinsäure weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° einwirkt, wurden beide Stoffe zusammen im Bombenrohr 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Die Lösung des Rohrinhalts in Alkohol gab in krystallisierter Form nur Hydrochinon vom Schmp. 172°.

Ebensowenig wie Sylvinsäure reagierte auch das Bestrahlungsprodukt der ursprünglichen Säure (s. I. Mitteil.) mit Maleinsäure-anhydrid und Chinon beim mehrstdg. Erwärmen auf dem Wasserbade.

Die Versuche wurden im Chem. Laborat. der Universität Leipzig begonnen und im Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt zu Ende geführt.