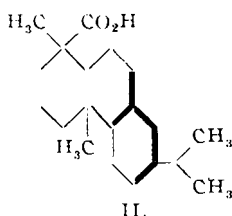
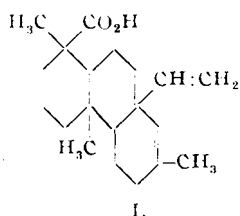


26. Wilhelm Sandermann: Studien über Harze, VI. Mitteil.*): Die quantitative Bestimmung der Dextropimarsäure in nativen Harzsäuregemischen.

(Aus Reinbek, Bez. Hamburg, eingegangen am 7. Januar 1942.)

Das Harzsäuregemisch der Coniferenbalsame besteht aus wechselnden Mengen Dextropimarsäure (I) und Säuren der Abietinsäuregruppe, die sich summarisch durch die Formel II darstellen lassen, in der die Lage der Äthylenbindungen der verschiedenen Isomeren durch dick ausgezogene Bindungen dargestellt wird.



Nur wenige Eigenschaften der Dextropimarsäure ermöglichen eine qualitative Unterscheidung von den Harzsäuren der Abietinsäuregruppe, z. B. die Beständigkeit der Dextropimarsäure gegen Luftsauerstoff und die Abscheidung ihres krystallisierten Ammoniumsalzes aus Äther. Für eine mengenmäßige Bestimmung der Dextropimarsäure in Harzsäuregemischen reicht dieses unterschiedliche Verhalten jedoch nicht aus.

Da die Harzsäuren der Abietinsäuregruppe bei der Ozonbehandlung keinen flüchtigen Aldehyd abspalten, die Dextropimarsäure dagegen hierbei Formaldehyd ergibt, so benutzte F. N. Komschilow¹⁾ dieses Verhalten, um den Gehalt von Harzsäuregemischen an Dextropimarsäure quantitativ zu bestimmen. Unter bestimmten Bedingungen ozonisierte er das Harzsäuregemisch, spaltete das Ozonid und destillierte den Formaldehyd und die durch weitere Oxydation gebildete Ameisensäure über. Der im Destillat vorhandene Formaldehyd wurde mit Wasserstoffperoxyd ebenfalls zu Ameisensäure oxydiert und aus der durch Titration bestimmten Gesamtmenge an letztgenannter der Gehalt an Dextropimarsäure berechnet. So wurden in einer untersuchten Probe 18% Dextropimarsäure gefunden.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Dextropimarsäure, auf die bereits früher²⁾ hingewiesen wurde. Diese beruht auf der Auswertung des Enddrehwertes der Säureisomerisierung von Harzsäuregemischen.

G. Dupont³⁾ stellte als erster Isomerisierungskurven von Harzsäuregemischen wie auch von reiner Lävopimarsäure auf, indem er die Drehungsänderung der salzsäurehaltigen alkoholischen Harzlösungen zeitlich verfolgte. Es zeigte sich, daß die Dextropimarsäure ihren Drehwert bei dieser Behandlung nicht änderte, der Drehwert der Lävopimarsäure dagegen sehr rasch von hohen negativen Werten auf geringe negative fiel, um dann langsam wieder auf höhere negative anzusteigen. Der Endwert der Isomerisierung stimmte an-

*) V. Mitteil.: B. **74**, 1696 [1941].

¹⁾ Holzchem. Ind. [russ.] **3**, Nr. 5, 25 [1940] (C. **1941** I, 1230).

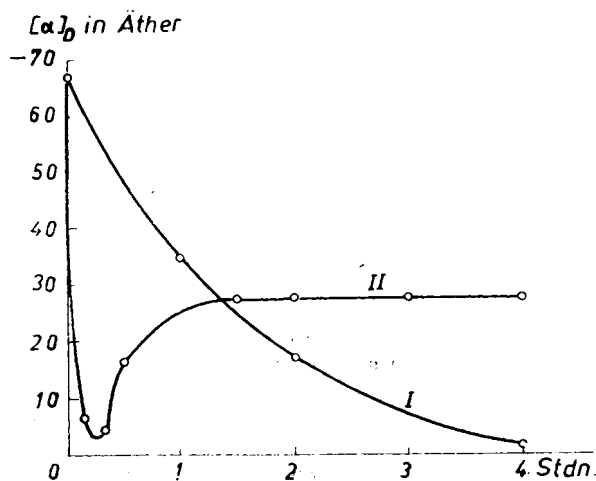
²⁾ W. Sandermann, Bull. Inst. Pin. **1937**, 139.

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 727 [1921]; [4] **35**, 886 [1924].

nähernd mit dem der reinen Abietinsäure überein. Bei Gemischen von Lävopimar- und Dextropimarsäure waren Lage des Minimums und des Endwertes der Kurve vom Gehalt an Dextropimarsäure abhängig.

Da am Schluß der Isomerisierung nur noch Abietinsäure und Dextropimarsäure vorhanden sind, so muß sich aus dem Enddrehwert und den Drehwerten der reinen Harzsäuren der Gehalt an Dextropimarsäure ermitteln lassen.

Für die analytische Auswertung des Endpunktes der Isomerisierung ist es vorteilhaft, diesen so schnell wie möglich zu erreichen. Wie schon an anderer Stelle⁴⁾ nachgewiesen wurde, ist einmal der p_{H} -Wert der Lösung für die Geschwindigkeit der Isomerisierung von Bedeutung und ferner in hohem Maße die Temperatur. Salzsäure erwies sich als isomerisierendes Mittel wenig brauchbar, da sie beim Erwärmen zu dunkeln Lösungen führt, die nicht polarisierbar sind. Außerdem besteht Gefahr, daß sie sich an Äthylenbindungen anlagert, Nebenprodukte mit anderer Drehung bildet und daß somit die Voraussetzungen der Analysenmethode nicht mehr stimmen. Auch Schwefelsäure bewirkt Dunkelfärbung, kann bei den angewandten Temperaturen aus der tertiären Carboxylgruppe Kohlenoxyd abspalten und sonstige Nebenwirkungen haben. Diese Mängel kann man umgehen, wenn man als Katalysatoren starke organische Säuren, z. B. Toluolsulfonsäure, Camphersulfonsäure u. a. benutzt. Als geeignetstes Isomerisierungsmittel erwies sich siedender Eisessig, in welchem die Isomerisierung in 2 Stdn. beendet ist, ohne daß Dunkelfärbung in störendem Maße auftritt. Abbild. 1 zeigt, daß bei Verwendung siedenden Eisessigs bereits nach 15 Min. das Minimum der Isomerisationskurve erhalten wird, in siedender n_{100} -ätherischer Salzsäure dagegen kaum nach 4 Stunden.



Abbild. 1. Isomerisierung ursprünglicher Harzsäure in siedender ätherischer n_{100} -Salzsäure (I) und siedendem Eisessig (II).

Um weiterhin zu sehen, ob bei wechselndem Verhältnis von Dextropimarsäure und Abietinsäure mit optischen Anomalien gerechnet werden muß, bestimmte ich die Drehung dieser Säuren allein und die verschiedener

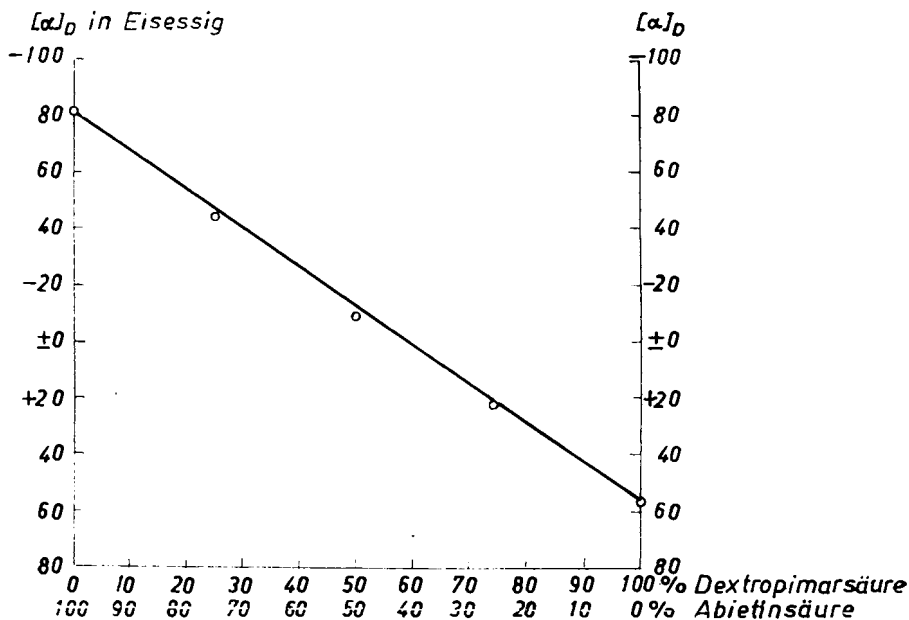
⁴⁾ W. Sandermann, B. 71, 2008 [1938].

Mischungen beider in Eisessig und trug die Werte in einer Eichkurve zusammen auf (Abbild. 2 und Tafel 1). Die Drehung der reinen Säuren wurde auch in einigen anderen Lösungsmitteln bestimmt (Tafel 2).

Tafel 1.

Optische Drehung von Abietinsäure und Dextropimarsäure sowie einiger Gemische in Eisessig.

Abietinsäure	Dextropimar- säure	$[\alpha]_D$ in Eisessig
100 %	—	—81°
—	100 %	+57°
25.9 %	74.1 %	+22°
50 %	50 %	— 8.5 %
75 %	25 %	—44 %



Abbild. 2. Eichkurve für die Bestimmung der Dextropimarsäure durch Isomerisierung in siedendem Eisessig.

Da sich aus der Eichkurve ergibt, daß keine Anomalien auftreten, muß sich der Gehalt an Dextropimarsäure auch hinreichend genau aus dem Enddrehwert der Isomerisierung errechnen lassen. Sei $[(\alpha)_D]_E$ der Endwert der Drehung in Eisessig, so leitet sich aus der Biotschen Beziehung folgende Gleichung für die Berechnung der Dextropimarsäure ab:

$$\% \text{ Dextropimarsäure} = \frac{[(\alpha)_D]_E + 81}{138} \times 100 \quad (1)$$

Nach diesem Verfahren wurden im Harzsäuregemisch aus Galipot 38.4% aus Fichtenflußharz 23.4% und aus Weißkiefer 24.2% an Dextropimarsäure gefunden.

Dieses Bestimmungsverfahren gibt nur bei Verwendung nativer Harzsäuregemische, die nach der Isomerisierung nur Dextropimarsäure und Abietinsäure enthalten, gute Erfolge. Da Kolophonium je nach der Vorbehandlung kleinere oder größere Mengen an nicht zu Abietinsäure isomerisierbaren Harzsäuren („Pyroabietinsäure“) und auch störende Neutralteile enthält, läßt sich hierin die Dextropimarsäure nur annähernd ermitteln. Auch das Bestimmungsverfahren von F. N. Komschilow¹⁾ kann in diesem Falle zu keinen genauen Ergebnissen führen, da auch andere Bestandteile des Kolophoniums niedrige Aldehyde nach der Ozonisierung abspalten können.

Weiterhin sei noch erwähnt, daß die im krystallisierten Harzsäuregemisch gefundene Menge an Dextropimarsäure nicht mit der der gesamten Harzsäuren des Balsams übereinzustimmen braucht, da sich ja die Dextropimarsäure in der auskrystallisierten Harzsäure oder aber im Filtrat anreichern kann. Obige Zahlen gelten also nur für das auskrystallisierte Harzsäuregemisch. Selbst in diesem Falle ist schon zu erkennen, daß das Galipotharz bedeutend mehr Dextropimarsäure enthält, als Weißkiefern balsam und Fichtenflußharz.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Dextropimarsäure.

300 g ursprüngliche Harzsäure aus Weißkiefern balsam vom Schmp. um 140° und $[\alpha]_D$: -112° wurden in siedendem Methanol so lange mit *p*-Chinon versetzt, bis auch nach längerem Kochen mit Jodkalium-Stärkepapier noch Chinon festgestellt werden konnte. Nach Abkühlen und Absaugen von ausgeschiedenen Krystallen konnten 150 g Lävopimarsäure-Chinonaddukt abgetrennt werden. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach Einengen eine Säure, die unter dem Mikroskop die Krystallform der Dextropimarsäure erkennen ließ. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton zeigte die Säure folgende Daten: Schmp. 170–180°, $[\alpha]_D$: $+62^\circ$. Weiteres Umkrystallisieren aus Eisessig und Methanol führte dann zu reiner Dextropimarsäure. Schmp. 210–211°, $[\alpha]_D$: $+75^\circ$ in Chloroform.

Die reine Abietinsäure wurde nach den Angaben von Leskiewicz⁵⁾ hergestellt.

Das optische Drehungsvermögen beider Harzsäuren in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt die Tafel 2.

Tafel 2.

Optisches Drehungsvermögen von Abietinsäure und Dextropimarsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Abietinsäure		Dextropimarsäure	
Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$
Äther, 1 g/10 ccm	-103.5°	Äther, 0.2 g/10 ccm	$+70^\circ$
Eisessig, 0.5/10 ccm	-81.0°	Chloroform, 1 g/10 ccm ...	$+75^\circ$
Dioxan, 1 g/10 ccm	-103°	Benzol, 1 g/10 ccm	$+75^\circ$
Benzol, 1 g/10 ccm	-12.5°	Eisessig, 0.2/10 ccm	$+57^\circ$
Cyclohexan, 1 g/10 ccm ..	-70°		
Cyclohexan, 1 g/10 ccm ..	-79°		

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. 189, 403 [1910].

Die Bestimmung der Dextropimarsäure in Harzsäuregemischen.

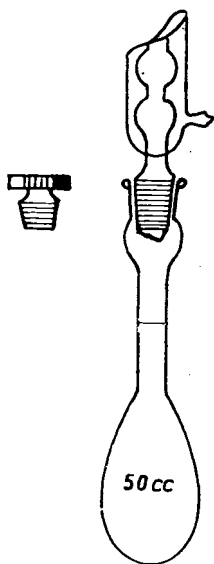


Abbildung. 3. Isomerisierungs-Meßkolben für die Bestimmung der Dextropimarsäure.

2,5 g Harzsäuregemisch werden in einem besonderen Schliffmeßkolben (Abbildung. 3) in etwa 30 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird bei 20° mit Eisessig bis zur 50 ccm-Marke aufgefüllt und der $[\alpha]_D$ -Wert bestimmt. Nach Einsetzen des Wertes in die Gleichung 1 erhält man den Gehalt des Harzsäuregemisches an Dextropimarsäure. So wurde gefunden:

Harzsäure aus Galipot: 38.4% Dextropimarsäure,

Harzsäure aus Fichtenflußharz: 23.4% Dextropimarsäure,

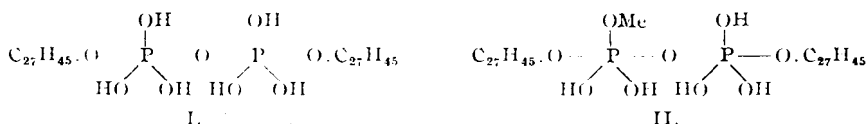
Harzsäure aus Weißkiefer: 24.2% Dextropimarsäure.

Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus bin ich für weites Entgegenkommen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

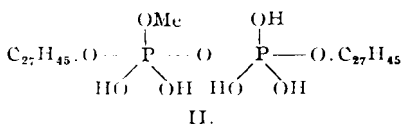
27. Theodor Wagner-Jauregg und Theodor Lennartz: Über das *symm.* Dicholesteryl-pyrophosphorsäure-dihydrat.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts f. Chemotherapie, Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 29. Dezember 1941.)]

Für den von H. v. Euler und Mitarbeitern¹⁾ durch Einwirkung von 1 Mol. Cholesterin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid in Pyridin erhältlichen Cholesterin-phosphorsäureester haben wir kürzlich auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen die Formel eines *symm.* Dicholesteryl-pyrophosphat-dihydrates (I) vorgeschlagen²⁾. Es war nun möglich, von dieser Verbindung schön krystallisierte saure Alkalisalze (II) darzustellen, in denen ein Metallatom (Kalium bzw. Natrium) auf zwei Atome Phosphor entfällt:



Me = K bzw. Na.



¹⁾ H. v. Euler, Wolf u. Hellström, B. **62**, 2451 [1929]; H. v. Euler u. Bernton, B. **60**, 1720 [1929]; Plimmer u. Burch, Journ. chem. Soc. London **1929**, 279.

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, Th. Lennartz u. H. Kothny, B. **74**, 1513 [1941]. Die Verbindung ist in dieser Arbeit als Derivat der *ortho*-Pyrophosphorsäure bezeichnet.