

103. Zur Kenntnis der Diterpene.

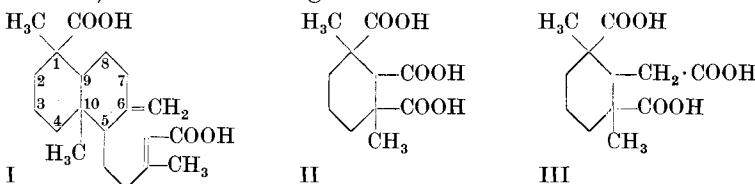
(48. Mitteilung)¹⁾.

Über den Abbau der Agathen-disäure mit Kaliumpermanganat

von L. Ruzicka und E. Bernold.

(2. VII. 41.)

Vor kurzem berichteten wir über den Abbau der Agathen-disäure mit Ozon²⁾, dessen Ergebnis zu einer weiteren Sicherung der schon vor längerer Zeit aufgestellten Konstitutionsformel I³⁾ führte. In dieser Formel ist die Stellung einer der beiden tertiären Methylgruppen noch nicht bewiesen, da für diese, ausser der in Analogie zu anderen regelmässig gebauten Diterpenen angenommenen Bindung am Kohlenstoffatom 10, auch die Stellungen 9 oder 5 in Frage kommen. Stellung 9 wäre mit der Isoprenregel vereinbar, Stellung 5 hingegen nicht, und wir legten daher aus prinzipiellen Gründen grossen Wert darauf, die letztere Möglichkeit mit Sicherheit auszuschliessen.



Zur Erreichung dieses Ziels schien uns eine genaue Untersuchung der mit Kaliumpermanganat erhältlichen sauren Abbauprodukte der Agathen-disäure am aussichtsreichsten zu sein. Im Falle der Abietinsäure, die im Ring A analog konstituiert ist wie die Agathen-disäure, entstanden bei dieser Abbaureaktion zwei Tricarbonsäuren, $C_{11}H_{16}O_6$ (II) und $C_{12}H_{18}O_6$ (III), deren Konstitution im Sinne der angegebenen Formeln durch Dehydrierung mit Selen gesichert werden konnte⁴⁾. Man durfte hoffen, dass beim Abbau der Agathen-disäure mit Permanganat ähnlich gebaute Tricarbonsäuren entstehen würden, wenn die fragliche tertiäre Methylgruppe sich in 9- oder 10-Stellung befindet. Im wenig wahrscheinlichen Falle der Bindung an das Kohlenstoffatom 5 war hingegen mit der Entstehung solcher Tricarbonsäuren nicht zu rechnen.

Es wurde daher eine grössere Menge Agathen-disäure (350 g) mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei innert 5 Wochen — zuerst

¹⁾ 47. Mitt. Helv. **24**, 504 (1941).

²⁾ L. Ruzicka, E. Bernold und A. Tallichet, Helv. **24**, 223 (1941).

³⁾ L. Ruzicka und J. R. Hosking, Helv. **14**, 203 (1931); L. Ruzicka und H. Jacobs, R. **57**, 509 (1938).

⁴⁾ L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. W. Huyser und C. F. Seidel, Helv. **14**, 545 (1931); L. Ruzicka, G. B. R. de Graaff und H. J. Müller, Helv. **15**, 1300 (1932).

bei Zimmertemperatur, dann bei 60° — eine 30 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge des Oxydationsmittels verbraucht wurde. Die in üblicher Weise vorgenommene Aufarbeitung ergab 300 g mit Äther extrahierbare Oxydationsprodukte, die viel Essigsäure und auch noch Oxalsäure enthielten. Die erhaltenen sauren Abbauprodukte wurden einer fraktionierten Veresterung unterworfen, unter Verwendung von Methanol-Chlorwasserstoff, wobei in der Hauptsache nur die leichter veresterbaren Säuren in neutrale Ester übergingen. Die bei dieser Behandlung nicht vollständig veresterten Anteile wurden anschliessend mit Diazomethan umgesetzt und ergaben dann ebenfalls neutrale Ester. Auf diese Weise erhielt man zwei Esterfraktionen, und zwar 34 g Methylester der leicht veresterbaren Säuren und 53 g Methylester der schwer veresterbaren Säuren. Die sehr flüchtigen Ester der niedermolekularen Abbauprodukte (Essigsäure usw.) gingen bei der Aufarbeitung verloren, wodurch sich der eingetretene Gewichtsverlust erklärt.

Wir untersuchten zuerst die Ester der leicht veresterbaren Säuren. Sie wurden einer mehrfachen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei schliesslich sechs Hauptfraktionen resultierten, die zwischen 122 und 168° im Hochvakuum siedeten. Es handelte sich um ein untrennbares Gemisch. Die Analysenwerte aller Fraktionen (C, H und OCH_3), die im experimentellen Teil in tabellarischer Form wiedergegeben sind, lagen unter den für die Tricarbonester $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ berechneten Werten. Trotzdem also wenig Aussicht bestand, aus diesen Fraktionen die gewünschten Tricarbon-säuren isolieren zu können, versieften wir sie dennoch, und zwar mit überkonzentrierter Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur. Es liess sich jedoch in keinem Falle ein krystallisiertes Produkt isolieren.

Das Gemisch der Ester der schwer veresterbaren Säuren wurde ebenfalls einer fraktionierten Destillation unterworfen. Neben zwei höher siedenden Fraktionen gelang es in diesem Falle, eine bei 127 bis 128° (0,2 mm) siedende Fraktion abzutrennen, deren Analysenwerte auf $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ stimmten. Der Methoxylgehalt entsprach ebenfalls dem eines Trimethylesters der Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Diese Esterfraktion war optisch aktiv, $[\alpha]_D = + 41^{\circ}$ in Methanol, und liess sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure leicht verseifen. Durch Sublimation im Hochvakuum konnte aus dem amorphen Verseifungsprodukt eine krystallisierte Verbindung erhalten werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Hexan-Aceton bei 103 — 104° scharf schmolz. Das Produkt war optisch aktiv, $[\alpha]_D = + 58^{\circ}$ in Chloroform, und gab bei der Analyse Werte (C, H und OCH_3), die auf die Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ stimmten. Es musste somit das Anhydrid des Monomethylesters einer Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$ vorliegen. Dies war insofern etwas überraschend, weil die Analyse der Trimethylester-Fraktion, aus der die neue Verbindung erhalten werden konnte, auf

$C_{15}H_{24}O_6$ stimmende Werte ergeben hatte, also auf das Vorliegen eines Trimethylesters der homologen Säure $C_{12}H_{18}O_6$ deutete. Man muss daher annehmen, dass in dieser Esterfraktion ein untrennbares Gemisch der beiden Trimethylester $C_{14}H_{22}O_6$ bzw. $C_{15}H_{24}O_6$ vorliegt, aus welchem bei der Verseifung jedoch nur ein Derivat der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ leicht erhältlich ist.

Das Anhydrid $C_{12}H_{16}O_5$ liess sich auch bei Anwendung von sehr konz. Lauge nicht vollständig verseifen. Das Produkt verschmierte bei dieser Behandlung ziemlich stark, so dass es uns bisher noch nicht möglich war, die dem Anhydrid entsprechende freie Tricarbonsäure zu erhalten. Wir versuchten auch die Trimethylester-Fraktion vom Sdp. 127—128° mit Lauge unter den verschiedensten Bedingungen vollständig zu verseifen, jedoch verliefen diese Versuche ebenfalls negativ; in den Verseifungsprodukten war stets noch Methoxyl nachweisbar. Man kann daher annehmen, dass die schwer verseifbare Estergruppe dem tertiären Carboxyl der Agathen-disäure entspricht, deren Ester bekanntlich ebenfalls äusserst schwer verseifbar sind. Für die Herstellung des Anhydrids $C_{12}H_{16}O_5$ erwies sich die partielle Verseifung mit Bromwasserstoff am zweckmässigsten, da dabei fast keine Zersetzung eintritt. Das Anhydrid konnte auch aus den Vor- und Nachläufen der Esterfraktion vom Sdp. 127—128° (0,2 mm) gewonnen werden.

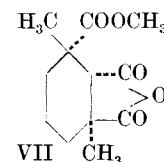
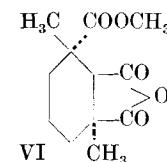
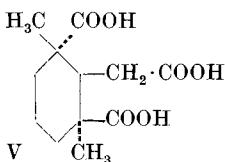
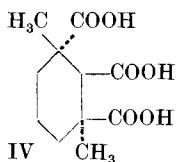
Ein Tricarbonsäure-monomethylester-anhydrid $C_{12}H_{16}O_5$ vom Smp. 103—104° ist schon aus der Säure $C_{11}H_{16}O_6$ (II), die bei der Oxydation von Abietinsäure erhalten wurde, hergestellt worden¹⁾. Wie wir feststellen konnten, sind die beiden gleichschmelzenden Produkte aus Agathen-disäure und Abietinsäure jedoch nicht identisch. Das aus Agathen-disäure gewonnene Produkt ist — wie schon erwähnt wurde — optisch aktiv ($[\alpha]_D = + 58^\circ$ in Chloroform), das durch partielle Veresterung der Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ aus Abietinsäure und anschliessende Anhydrisierung hergestellte Präparat hingegen nicht²⁾. Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte ist somit eine rein zufällige. Dies war auch zu erwarten, da sowohl die Tricarbonsäure $C_{11}H_{16}O_6$ (II) aus Abietinsäure, als auch die homologe Säure $C_{12}H_{18}O_6$ (III), sowie deren Ester optisch inaktiv sind^{1,3)}; die Trimethylester-Fraktion vom Sdp. 127—128° (0,2 mm), die beim Abbau der Agathen-disäure mit Permanganat erhalten wurde und aus welcher das Anhydrid vom Smp. 103—104° herstellbar war, weist dagegen eine beträchtliche optische Aktivität auf ($[\alpha]_D = + 41^\circ$ in Methanol).

¹⁾ Helv. **14**, 502 (1931).

²⁾ Die spez. Drehung des Anhydrids $C_{12}H_{16}O_5$ (Smp. 103—104°) aus der Abietinsäure-Reihe wurde in 1,1-proz. Lösung in Chloroform bestimmt: $[\alpha]_D = 0^\circ (\pm 2^\circ)$. Auch der dem Anhydrid entsprechende Tricarbonsäure-monomethylester war inaktiv; $[\alpha]_D = 0^\circ (\pm 3^\circ)$. Die Bestimmungen sind von St. Kaufmann ausgeführt worden.

³⁾ L. Ruzicka und L. Sternbach, Helv. **21**, 572 (1938).

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass die optische Inaktivität der Säuren $C_{11}H_{14}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ aus Abietinsäure auf die innere Kompensation der beiden entgegengesetzt drehenden gleichartigen Asymmetriezentren dieser Verbindungen zurückzuführen ist. Die beiden tertiären Carboxylgruppen müssen sich somit in cis-Stellung zueinander befinden. Da durch die Isolierung des Anhydrids $C_{12}H_{16}O_5$ aus den mit Permanganat erhaltenen Abbauprodukten der Agathen-disäure die Möglichkeit der Bindung der einen tertiären Methylgruppe am Kohlenstoffatom 5 ausgeschlossen ist, kommen für diese nur noch die Stellungen 9 oder 10 in Frage. Nimmt man an, dass sie sich in der gleichen Stellung befindet, wie in der Abietinsäure, also am Kohlenstoffatom 10, so folgt aus der optischen Aktivität der beim oxydativen Abbau erhaltenen Trimethylester-Fraktion vom Sdp. 127—128° (0,2 mm) zwingend, dass in den dem Estergemisch zu Grunde liegenden Tricarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_6$ und $C_{12}H_{18}O_6$ die beiden tertiären Carboxyle sich in trans-Stellung zueinander befinden müssen (vgl. Formeln IV und V).



Dem Anhydrid vom Smp. 103—104°, das durch partielle Verseifung dieser Esterfraktion und anschliessende Sublimation der erhaltenen Estersäuren zugänglich war, käme dann Formel VI zu. Allerdings muss man betonen, dass über die räumliche Anordnung des mittleren Carboxyls nichts ausgesagt werden kann, weil vorläufig noch unbekannt ist, ob die Agathen-disäure der cis- oder der trans-Decalinreihe angehört. Dem Anhydrid könnte somit auch Formel VII zukommen.

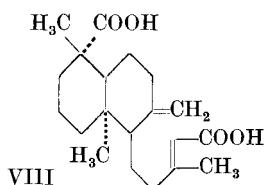
Aus den obigen Ausführungen geht hervor, dass dem beim Abbau mit Permanganat erhaltenen Tricarbonsäure-monomethylester-anhydrid für die endgültige Konstitutionsaufklärung der Agathen-disäure eine wichtige Rolle zukommt. Die relativ geringe Ausbeute an dieser Verbindung hat es vorläufig verhindert, die abschliessenden Versuche auszuführen. Die Dehydrierung mit Selen müsste zur Festlegung der gegenseitigen Lage der beiden tertiären Methylgruppen führen, und aus der Sicherstellung der cis- bzw. trans-Konfiguration für das Anhydrid (VI bzw. VII) müsste sich die Zugehörigkeit der Agathen-disäure zur cis- bzw. trans-Decalinreihe ergeben.

Aus Betrachtungen anhand von *Stuart'schen* Atommodellen²⁾ ergibt sich eindeutig, dass die tertiäre Carboxylgruppe der Agathen-

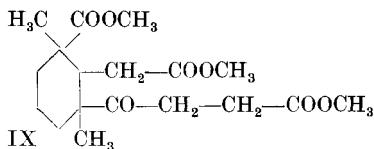
¹⁾ L. Ruzicka und L. Sternbach, Helv. **21**, 572 (1938).

²⁾ Z. physikal. Ch. [B] **27**, 350 (1934).

disäure am Kohlenstoffatom 1 sterisch dann am stärksten gehindert ist, wenn sie sich in cis-Stellung zum tertiären Methyl am Kohlenstoffatom 10 befindet, und zwar unabhängig davon, ob die beiden Ringe in cis- oder in trans-Lage miteinander verknüpft sind. Die sterische Hinderung wird insbesondere durch die Methylgruppe in Stellung 10 hervorgerufen, was bei der Betrachtung der Projektionsformeln nicht ohne weiteres ersichtlich ist. Dieses Modell der Agathen-disäure erklärt am besten die schwere Verseifbarkeit der Estergruppe in Stellung 1 und lässt auch die Bildung der optisch aktiven Tricarbonsäuren (IV und V) beim Abbau erwarten. Man kann daher zusammenfassend sagen, dass auf Grund von Modellbetrachtungen und der Ergebnisse des Permanganatabbaus in bezug auf die Konstitution der Agathen-disäure sich die gleichen Schlussfolgerungen ergeben. Lässt man die Frage nach der räumlichen Anordnung der beiden Ringe vorläufig offen, so kann Formel VIII als wahrscheinlichster Ausdruck für den Bau dieser Harzsäure bezeichnet werden.



Im experimentellen Teil ist auch die Untersuchung zweier höher siedender Esterfraktionen der beim Abbau mit Permanganat erhaltenen schwer veresterbaren Säuren beschrieben. Es ergab sich dabei, dass man es wahrscheinlich mit einem Gemisch homologer Ester C₁₆H₂₄O₇, C₁₇H₂₆O₇ und C₁₈H₂₈O₇ zu tun hatte, über deren Konstitution sichere Aussagen nicht möglich sind. Aus den gefundenen Methoxylwerten konnte geschlossen werden, dass möglicherweise Keto-tricarbonester vorliegen, doch liess sich die Anwesenheit der vermuteten Ketogruppe nicht durch Herstellung krystallisierter Derivate sichern. Für eine Verbindung C₁₈H₂₈O₇ könnte man z. B. Formel IX in Erwägung ziehen; es sind jedoch auch andere Möglichkeiten vorhanden, auf deren Diskussion wir indes verzichten möchten.



Experimenteller Teil.

Oxydation von Agathen-disäure mit Kaliumpermangant.

100 g Agathen-disäure wurden in 2 Liter 3-proz. Kalilauge durch längeres Röhren gelöst. Zur farblosen Lösung tropfte man bei Zimmertemperatur unter fortwährendem Röhren gesättigte Permanganat-

lösung zu. Auf diese Weise wurden im Verlauf von 14 Tagen 300 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Nun erwärme man auf ca. 60° Badtemperatur und gab noch 650 g feinpulverisiertes Kaliumpermanganat in Portionen von 10 g zu, zeitlich so, dass jeweilen die vorhergehende Portion verbraucht war. Diese Zugabe dauerte nochmals 3 Wochen. Das abgedunstete Wasser wurde von Zeit zu Zeit ersetzt.

Zum Schluss erwärme man das Oxydationsgemisch 6 Stunden auf ca. 90° und liess dann erkalten. Der Braunstein setzte sich und konnte gut filtriert werden. Er wurde noch zweimal mit je 2 Liter 2-proz. Kalilauge und mit 2 Liter Wasser gut geschüttelt und ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate dampfte man im Vakuum auf 2 Liter ein und säuerte mit 600 cm³ konz. Salzsäure an. Dann wurde mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit Äther je 3 Tage extrahiert.

Auf diese Weise wurden 350 g Agathen-disäure verarbeitet, wobei sich insgesamt 298,4 g mit Äther extrahierbare Oxydationsprodukte gewinnen liessen.

Die Extrakte wiesen einen starken Geruch nach Essigsäure auf. Die ersten Auszüge stellten zum grössten Teil ein zähflüssiges Öl dar, durchsetzt mit etwas Krystallen. Das zweite und dritte Extrakt war nach Verdampfen des Äthers jeweilen fast ganz krystallin.

Die Krystalle wurden vom Öl getrennt und mit kaltem Äther gewaschen. Sie waren sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther und fast unlöslich in Petroläther, Benzin und Dioxan. Die wässrige Lösung dieser Krystalle reagierte sauer und gab mit einer Lösung von Calciumchlorid einen weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure wieder löste. Der Schmelzpunkt der scharf getrockneten Substanz lag bei 188—189°, und bei der Mischprobe mit wasserfreier Oxalsäure wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet. Es lag offenbar Oxalsäure vor.

Die amorphen Oxydationsprodukte wurden einer fraktionierten Veresterung unterworfen. Zu diesem Zweck erwärme man sie in einer 5—6-proz. Lösung von Salzsäuregas in absolutem Methylalkohol während 6 bis 8 Stunden unter Rückfluss, dampfe dann die Lösung im Vakuum bis auf ein Drittel des Volumens ein und versetzte mit viel Wasser und Äther. Durch Ausziehen der Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung trennte man anschliessend die nur teilweise veresterten Polycarbonsäuren von den neutralen Anteilen ab. Beim Eindampfen der auf diese Weise erhaltenen Lösung der neutralen Ester ergaben sich grosse Materialverluste, weil die tiefesiedenden Methylester der Ameisen- und Essigsäure sich dabei ebenfalls verflüchtigten.

Die mit Soda abgetrennten sauren Ester wurden durch Ansäubern mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther wieder in freier Form erhalten. Sie wurden mit Diazomethan umgesetzt, wobei sie ebenfalls in neutrale Ester übergingen. Beide Estergemische wurden dann ein-

zeln einer fraktionierten Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhielt man 33,6 g leicht veresterbare (Methanol-Salzsäure) und 53,3 g schwer veresterbare Säuren (Diazomethan) in Form ihrer Methylester.

Leicht veresterbare Säuren.

Von den mit Methanol-Salzsäure veresterten Säuren gelangten nach einer zweiten Fraktionierung der einzelnen Anteile aus der ersten Destillation nur noch die mittleren Fraktionen, die mengenmässig am grössten waren, zur Weiterverarbeitung. Die Ester mit Siedepunkt im Wasserstrahlvakuum bis 110° und im Hochvakuum über 170° wurden nicht mehr weiter untersucht. Sechs Fraktionen kamen zur Analyse (C, H und OCH_3), sowie zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Verseifung.

Fraktion	C%	H%	$\text{OCH}_3\%$	Äqu.-Gew.
Sdp. $0,2 \text{ mm}$ $122-126^{\circ}$	58,16	7,19	25,60	128,1
„ $131-135^{\circ}$	57,92	7,14	22,28	134,5
„ $139-142^{\circ}$	57,53	6,83	22,68	132,2
„ $147-150^{\circ}$	56,87	7,04	22,11	129,5
„ $154-157^{\circ}$	56,53	6,93	24,61	123,1
„ $165-168^{\circ}$	57,35	7,10	22,64	133,8

Die Vorläufe der zur Analyse gegebenen Fraktionen wurden mit bei 0° gesättigter Bromwasserstofflösung in grossem Überschuss eingeschmolzen und 5 Tage stehen gelassen. Es resultierten nach Aufarbeitung der Verseifungsprodukte nur dunkel gefärbte Öle, die nicht krystallisiert werden konnten.

Schwer veresterbare Säuren.

Die mit Diazomethan erhaltenen Ester wurden noch zweimal weiterfraktioniert. Dann nahm man drei Hauptfraktionen heraus und trennte diese nochmals in Vor-, Mittel- und Nachlauf.

Fraktion Sdp. $0,2 \text{ mm}$ $127-128^{\circ}$. $d_4^{25} = 1,1514$; $n_D^{25} = 1,4719$
 $[\alpha]_D^{20} = +41,1^{\circ}$ (c = 6,155 in Methanol)

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ Ber. C 59,98 H 8,05 3 OCH_3 30,99%
 Gef. „ 60,08; 59,86 „ 7,78; 7,88 „ 30,66; 30,23%

Fraktion Sdp. $0,2 \text{ mm}$ $146-147^{\circ}$. $d_4^{25} = 1,176$; $n_D^{25} = 1,4764$
 $[\alpha]_D^{20} = +28,83^{\circ}$ (c = 6,712 in Chloroform)

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$ Ber. C 58,52 H 7,37 3 OCH_3 28,35%
 $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_7$ Ber. C 59,63 „ 7,64 „ 27,18%
 Gef. „ 59,20; 59,05 „ 7,33; 7,35 „ 25,81; 25,58; 25,36%

Fraktion Sdp. $0,01 \text{ mm}$ $146-147^{\circ}$. $d_4^{25} = 1,1887$; $n_D^{25} = 1,4789$
 $[\alpha]_D^{20} = +20,14^{\circ}$ (c = 6,740 in Chloroform)

Gef. C 58,83; 59,10 H 7,67; 7,63 OCH_3 26,50; 26,73%

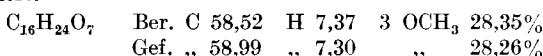
Die Äquivalentgewichtsbestimmungen wurden makro-analytisch ausgeführt.

Fraktion	Gef. Äqu.-Gew. beim Kochen mit		
	1-n.	0,1-n.	0,01-n. KOH
Sdp. 0,2 mm 127—129°	159	201	272
„ 146—147°	145	141	184
Sdp. 0,01 mm 146—147°	150	175	196

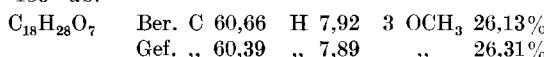
Die vermutete Ketogruppe liess sich in den beiden Estern Sdp. 0,2 mm 146—147° und Sdp. 0,01 mm 146—147° weder durch ein krystallisiertes Semicarbazone noch Oxim nachweisen. Das bei der Umsetzung erhaltene Öl enthielt nur Spuren von Stickstoff; doch deutete das U.V.-Absorptionspektrum die Anwesenheit einer Ketogruppe an.

Bei drei Chromatographierversuchen des Esters vom Sdp. 0,2 mm 146—147° unter Verwendung von Aluminiumoxyd wurden ca. $\frac{1}{5}$ mit Benzol, $\frac{1}{5}$ mit Methanol eluiert und $\frac{2}{5}$ durch Schütteln des Aluminiumoxyds mit Salzsäure und Äther zurückgewonnen. Der Rest verteilt sich auf mehrere weitere Lösungsmittel.

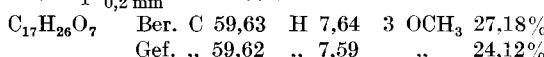
Die Benzolauszüge wurden zusammen destilliert und die Mittelfraktion Sdp. 0,5 mm 165—166° analysiert.



Die Methanolzitate wurden zur eventuellen Zerstörung der durch Verseifung entstandenen Alkalosalze mit Äther und Salzsäure geschüttelt und nachher mit Diazomethan wieder verestert. Durch fraktionierte Destillation trennte man eine Mittelfraktion vom Sdp. 0,1 mm 152—153° ab.



Die Restauszüge mit Salzsäure-Äther wurden ebenfalls wieder verestert und destilliert. Mittelfraktion Sdp. 0,2 mm 148—150°.



Die Verseifung des Esters vom Sdp. 0,2 mm 146—147° im Autoklaven bei 160° mit 20-proz. Kalilauge gab keine krystallisierten Reaktionsprodukte.

Isolierung des Monomethylestersäure-anhydrids $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$.

Die Herstellung dieses krystallisierten Abbauproduktes gelang ausgehend vom Estergemisch, das bei 127—128° im Hochvakuum siedete, sowie aus den Vor- und Nachläufen dieser Fraktion (Sdp. 90—130° im Hochvakuum). Verseifungsversuche mit 1-n. und 20-proz. Kalilauge führten nicht zu krystallisierten Substanzen. Nach Filtern und gutem Trocknen liess die Methoxylbestimmung des erhaltenen Öls auf die Anwesenheit von noch einer Estergruppe schliessen.

Ein durch Verseifung mit 20-proz. Kalilauge im Autoklaven bei 150° erhaltenes Produkt sublimierte beim Trocknen im Hochvakuum teilweise. Die wenigen Krystalle waren sehr schlecht zu reinigen. Auch hier zeigte die Methoxylbestimmung die Anwesenheit einer Estergruppe an.

Da bei der Verseifung im Autoklaven sehr viel Zersetzungsprodukte zurückblieben, wurde versucht, die Verseifung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auszuführen. Nachdem ein Ver-

such teilweise krystallisierte Substanz lieferte hatte, verarbeitete man alle tiefer siedenden Ester (Sdp. 90—130° im Hochvakuum) auf diese Weise. Die einzelnen Fraktionen wurden mit etwa der 30-fachen Menge kalt gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure in Ampullen eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur während 4 Tagen stehen gelassen. Die Ester schienen sich beim Schütteln sofort zu lösen. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, mit Kochsalz versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, der Äther vertrieben und der Rückstand im Hochvakuum bei 90—130° sublimiert. Ein krystallisiertes Sublimat ging bei tieferer Temperatur (90—110°), ein Öl bei höherer Temperatur (110—130°) über. Beide Anteile sowie auch der braune Rückstand zeigten bei der Methoxylbestimmung immer die Anwesenheit einer Estergruppe an.

Die festen Anteile des Sublates waren mit Öl vermengt, von dem sie sich nur schwer trennen liessen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Hexan-Aceton erhielt man schliesslich ein konstant bei 103—104° schmelzendes Produkt. Zur Analyse wurde noch einmal im Hochvakuum bei 90—100° sublimiert. Die Analysenwerte sprechen für das Vorliegen eines Mono-methylestersäure-anhydrids der Säure C₁₁H₁₆O₆.

$$[\alpha]_D^{20} = +57,92^\circ \text{ (c = 4,972 in Chloroform)}$$

3,749 mg Subst. gaben 8,263 mg CO₂ und 2,254 mg H₂O

3,225 mg Subst. verbrauchten bei der Methoxylbest. 3,929 cm³ 0,02-n. Na₂S₂O₃

C ₁₂ H ₁₆ O ₅	Ber. C 59,98	H 6,71	1 OCH ₃ 12,92%
	Gef. „	60,15 „	6,74 „ 12,60%

Die Verseifung des Anhydrids gelang auch bei 16-stündigem Kochen mit 1-n. Kalilauge nicht vollständig.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Organ.-chemisches Laboratorium der Eidg.
Techn. Hochschule, Zürich.

104. Zur Kenntnis der Diterpene.

(49. Mitteilung¹⁾).

Synthese des 1-Methyl-7-äthyl-phenanthrens und des 1-Methyl-7-sek. butyl-phenanthrens. Über das β-Äthyl-reten

von L. Ruzicka und St. Kaufmann.

(2. VII. 41.)

Vor einiger Zeit²⁾ erhielten wir, ausgehend von Lävo-pimarsäure, durch Dehydrierung gewisser Abbau- und Umwandlungsprodukte die beiden Kohlenwasserstoffe, denen mit sehr grosser Wahrschein-

¹⁾ 48. Mitt. Helv. **24**, 931 (1941).

²⁾ Helv. **23**, 1346 (1940).