

IDENTIFIZIERUNG VON IR-BANDEN DES SUCCINITS UND EINIGER DERIVATE.

von Dr. Rolf C. A. Rottländer

Labor für Bernsteinforschung, BONN, Colmantstr. 14 - 16

(Received in Germany 9 April 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

Nach erschöpfender Extraktion von Succinit mit Tetrahydrofuran (THF) bleibt ein unlöslicher Rückstand (Resen), der die Banden des Succinit schärfer und mit größerer Amplitude zeigt. Durch Verseifung mit KOH in THF/Äthanol 1:1 (2 Std., N₂-Atmosphäre) entstehen daraus lösliche Salze, deren Hauptmenge in reinem THF unlöslich ist und sich so von Begleitstoffen trennen läßt. Dieses Kalisalz zeigt breite Carboxylion-Banden bei 1560 cm⁻¹ und 1400-1410 cm⁻¹. Eine neue breite, sehr starke Bande bei 1023-1020 cm⁻¹ gehört zu der durch die Verseifung freigewordenen Alkoholfunktion und entspricht einem in 1-Stellung verzweigten primären Alkohol¹). Verglichen mit Resen sind die Banden bei 1735 cm⁻¹ und 1160 cm⁻¹ sowie die waagerechte Schulter zwischen 1255 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹ verschwunden. Folglich sind die Banden bei 1735 cm⁻¹ und 1160 cm⁻¹ die Polyesterbanden des Succinit. Obwohl im Bernsteinsäurediäthylester entsprechende Banden bei 1735 cm⁻¹ und 1158 cm⁻¹ liegen, ist der Succinit kein Ester der Bernsteinsäure 1. weil der schwerere alkoholische Rest des Succinit eine Verschiebung der Bande bei 1158 cm⁻¹ verursachen würde. 2. weil die Esterbindung des Resens nicht sauer verseifbar ist. Dies weist auf eine sterische Hinderung im Anion, denn die Veresterung der Alkoholfunktion ist unproblematisch. 3. weil die Salzbildung bei der Verseifung, die anschließende Bildung des Methylesters und die Anhydridbildung (s. u.) beweisen, daß im Resen selbst Carboxylgruppen sind.- Zwischen 1710 cm⁻¹ und 1715 cm⁻¹ liegt eine Ketobande, deren genaue Intensität schwer zu ermitteln ist, da sie als Schulter anderer Banden erscheint. Sie ist jedoch wesentlich schwächer als die Esterbande.

Arbeitet man nach der Verseifung nicht auf, sondern setzt in der Wärme 2 Std. mit Dimethylsulfat um, so erhält man Methylester. Durch Wasser gefällt, sind sie in THF löslich. Aceton fällt hieraus "methyliertes Resen" in 60% Ausbeute bezogen auf Resen. Die Bande bei 1023 cm⁻¹ ist unverändert, die Banden bei 1560 cm⁻¹ und 1400 cm⁻¹ sind verschwunden. Neu er-

scheint eine Bande bei 1225-1230 cm^{-1} , welche wie die Bande bei 1730 cm^{-1} zu einem Ester gehört. (Methylabietat: 1240 resp. 1730 cm^{-1}). Eine Reihe schwacher Banden bei 1190, 1155, 1120, 1105, 1090 und 1060-1055 cm^{-1} kann nur versuchsweise zugeordnet werden: Die Banden bei 1155, 1120, 1105 und 1090 cm^{-1} sollten zu sekundären Alkoholfunktionen gehören. Dies ergibt sich durch den Vergleich mit Spektren eines Gemischs von 9,14-Dihydroxy- und Tetrahydroxyabietinsäure. Entsprechende Banden treten hier bei 1125 und 1102 cm^{-1} auf. Zu tertiären Alkoholfunktionen gehört dann wohl die Bande bei 1190 cm^{-1} , die im Hydroxyabietinsäuregemisch bei 1185 cm^{-1} auftritt und im Succinit manchmal als Schulter der Bande bei 1160 cm^{-1} zu erkennen ist. Da die Ester tertiärer Alkohole sich nicht alkalisch verseifen lassen, müssen letztere im Succinit frei vorliegen. Die Bande bei 1060 cm^{-1} , die immer zusammen mit der Bande bei 1023 cm^{-1} auftritt, erscheint besonders stark in Spektren von Resen, das mit LiAlH_4 reduziert wurde. Demnach stammt sie von einem primären, in 1-Stellung doppelt verzweigten Alkohol, wie er durch Reduktion der Carboxylgruppe von Harzsäuren entsteht (Abietinol: 1040 cm^{-1}). - Die primäre Alkoholfunktion des verseiften Resens läßt sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid verestern. Eine C-O - Bande bei 1030 - 1033 cm^{-1} liegt in der Nähe der COH - Bande bei 1023 cm^{-1} und dürfte dem alkoholischen Rest angehören, während die stärkere Bande bei 1240 cm^{-1} auf der C-O - Valenzschwingung der Acetylgruppe beruhen dürfte. Die C=O - Valenzschwingung dieser Gruppe liegt bei 1740 cm^{-1} , Gerüstschwingungen treten bei 633 und 603 cm^{-1} auf. Gleichzeitige Anhydridbildung liefert Banden bei 1815 und 980 cm^{-1} . Die Bande bei 1060 cm^{-1} ist verschwunden. Die exocyclische¹⁾ Doppelbindung mit ihren Banden bei 3080, 1642 und 888 cm^{-1} wird von Essigsäure/ H_2O_2 nur schwer angegriffen, doch verschwindet sie langsam beim Arbeiten ohne Schutzgas. Dafür tritt eine breite, starke Bande bei 800 cm^{-1} und eine weitere bei 1260 cm^{-1} auf. Eine Zuordnung war noch nicht möglich. Im Resen liegen also nach der Verseifung folgende Gruppen vor:

1. eine exocyclische Doppelbindung, 2. ein primärer, in 1-Stellung verzweigter Alkohol und 3. eine Carboxylgruppe. Keto- sowie sekundäre und tertiäre Alkoholfunktionen sind von geringerer Bedeutung. - Die Untersuchungen wurden mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rhein. Landesmuseum, Bonn, durchgeführt. Fr. Priewe danke ich für ihre Mitarbeit. Literatur¹⁾ R. Rottländer, Tetrahedron Letters 47, pp. 4127 - 4130, 1969