

ZUR KONSTITUTION DER SANDARAKOPIMARSÄURE—II*

ÜBER DIE STERISCHE BEZIEHUNG DER SANDARAKOPIMARSÄURE ZU DEN DEXTROPIMARSÄUREN†

V. GALÍK,‡ F. PETRŮ und J. KUTHAN§

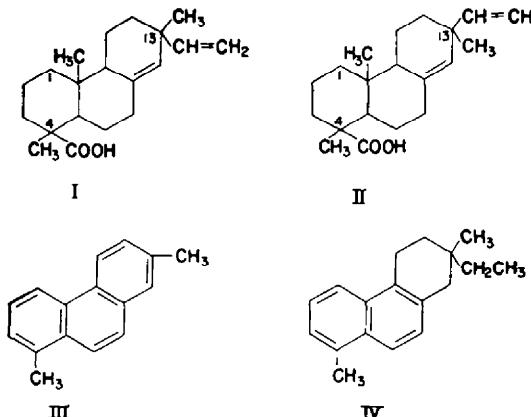
Institut für anorganische Chemie der Chemisch-technologischen.

Hochschule Prag, Prag Tschechoslowakei

(Received 20 April 1959)

Zusammenfassung—Durch teilweise Dehydrierung der Sandarakopimarsäure mit Palladium wurde ein flüssiger Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ erhalten. Dieser erwies sich als identisch mit einem schon bekannten, durch die Dehydrierung der Dextropimarsäure gewonnenen Kohlenwasserstoff. Daraus wird geschlossen, dass die Sandarakopimarsäure am Kohlenstoffatom 13 dieselben Substituenten und dieselbe Konfiguration wie die Dextropimarsäure besitzt.

In unserer früheren Abhandlung über Sandarakopimarsäure¹ haben wir mitgeteilt, dass diese Säure mit der Dextropimarsäure (I), bzw. mit der Isodextropimarsäure (II), nahe verwandt ist. Diese Annahme stützte sich auf das Ergebnis der Dehydrierung der Sandarakopimarsäure mit Selen, wobei das Pimanthren (III) erhalten worden war. Eine weitere Stütze lieferte der Vergleich der I-R-Spektren der Methylester der drei genannten Säuren. Dagegen schlossen die Mischschmelzpunkte der Methylester die Identität der Sandarakopimarsäure mit den Säuren (I) oder (II) aus. Das führte uns zu der Annahme, dass der Unterschied zwischen Sandarakopimarsäure und den Säuren (I) oder (II) in einer abweichen Konfiguration am Kohlenstoffatom 4 besteht.



* Mitteilung I: F. Petrů u. V. Galík, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **18**, 717 (1953).

† Vorläufige Mitteilung: V. Galík, F. Petrů u. J. Kuthan, *Naturwissenschaften* **46**, 322 (1959).

‡ Jetzige Arbeitsstätte: Laboratorium für heterocyclische Verbindungen der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.

§ Jetzige Arbeitsstätte: Institut für organische Chemie der Chemisch-technologischen Hochschule Prag.

Um diese Annahme weiter zu verfolgen, gingen wir von den, die Dehydrierung der Säuren (I) und (II) betreffenden Angaben von Harris und Sanderson² aus, und unterwarfen die Sandarakopimarsäure einer teilweisen Dehydrierung mit Palladium. Wir erhielten ein öliges Produkt, aus welchem chromatographisch zwei Anteile abgetrennt werden konnten. Der erste Anteil war ein flüssiger Kohlenwasserstoff vom Sdp._{0,1} 129–135° (Badtemperatur), $n_D^{20} = 1,5789$, und lieferte mit 1,3,5-Trinitrobenzol eine Additionsverbindung vom Schmp. 122–123°, deren Analyse mit der Formel $C_{18}H_{22}$ des Kohlenwasserstoffs im Einklang war. Der zweite, kristalline Anteil konnte als Pimanthren (III) identifiziert werden.

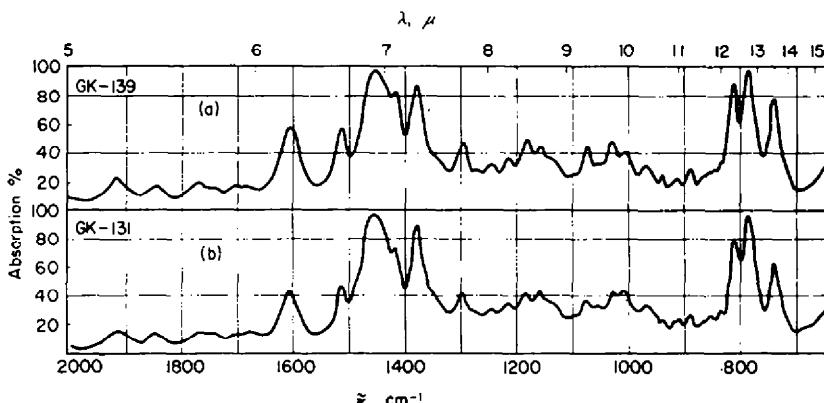


Abb. 1. Infrarotspektren des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{22}$
 (a) Kohlenwasserstoff aus der Dextropimarsäure + Pd
 (b) Kohlenwasserstoff aus der Sandarakopimarsäure – Pd.

Ein Vergleich der Infrarotspektren und die Mischschmelzpunkte der Additionsverbindungen mit 1,3,5-Trinitrobenzol zeigten die Identität des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{22}$ mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff, der von uns,¹ neben Pimanthren, bei der Dehydrierung der Sandarakopimarsäure mit Selen erhalten worden war.

Harris und Sanderson² erhielten jedoch bei der Dehydrierung der Dextropimarsäure mit Palladium einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ (IV). Bei der Wiederholung der Versuche von Harris und Sanderson konnten wir den von diesen Autoren beschriebenen Kohlenwasserstoff isolieren und seine Identität mit dem von uns aus der Sandarakopimarsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{22}$ beweisen. Beide Kohlenwasserstoffe bildeten nämlich mit 1,3,5-Trinitrobenzol Additionsverbindungen vom Schmp. 122–123°, der bei der Mischprobe keine Erniedrigung zeigte. Eine weitere Stütze lieferte der Vergleich der Infrarotspektren (vergl. Abb. 1), während das Ultraviolettspektrum die Identität mit dem Kohlenwasserstoff von Harris und Sanderson ergab (vergl. Abb. 2).

Bei der optischen Untersuchung der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{22}$ aus der Dextropimarsäure und der Sandarakopimarsäure fanden wir, dass beide Kohlenwasserstoffe optisch aktiv sind, und dass sie denselben (positiven) Drehungssinn zeigen. Daraus kann man schliessen, dass die Konfiguration am Kohlenstoffatom 13 bei der Sandarakopimarsäure die gleiche ist wie bei der Dextropimarsäure, während die Isodextro-

¹ F. Petrú u. V. Galík, Coll. Czech. Chem. Comm. 18, 717 (1953).

² G. C. Harris u. T. F. Sanderson, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2081 (1948).

pimarsäure an diesem Kohlenstoffatom die umgekehrte Konfiguration besitzt.²⁻⁴ Somit dürfte die Untersuchung der gegenseitigen Beziehung der Sandarakopimarsäure zur Dextropimarsäure in erster Linie die Konfiguration am Kohlenstoffatom 4 betreffen. Unsere Ergebnisse in dieser Richtung werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt.

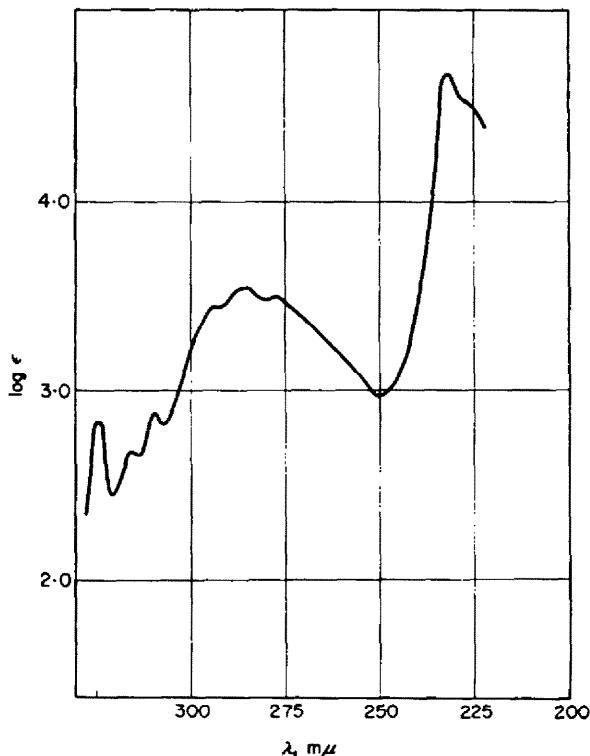


ABB. 2. Ultraviolet-Spektrum des Kohlenwasserstoffs $C_{18}H_{22}$ aus der Sandarakopimarsäure + Pd.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Sandarakopimarsäure aus käuflichem Sandarak

Die früher von uns¹ angegebene Vorschrift zur Darstellung der Sandarakopimarsäure wurde folgendermassen abgeändert:

200 g käuflichen Sandarks wurden mit 800 ml Äther verrieben. Nach dreitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde die ätherische Lösung abgegossen und mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit 100 ml Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit insgesamt 500 ml 1-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden mit verdünnter Essigsäure (1 : 3) bis zur sauren Reaktion versetzt. Der gebildete klebrige Niederschlag wurde mehrmals mit kaltem Wasser dekantiert und schliesslich in 60 ml 5-proz. Natronlauge gelöst. Die entstandene, mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnte Lösung wurde vorsichtig mit 5-proz. Natronlauge bis zur deutlichen alkalischen Reaktion und dem Auftreten einer Trübung versetzt.* Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte schied sich das

* Ein Ueberschuss von Alkali hat die Abscheidung eines klebrigen Niederschlags zur Folge.

¹ A. Brossi u. O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 33, 722 (1950).

² O. E. Edwards u. R. Howe, *Chem. & Ind.* 629 (1958).

Natriumsalz der Sandarakopimarsäure als griessförmiger Niederschlag ab. Das Produkt wurde abgenutscht, dreimal aus Wasser umkristallisiert und schliesslich bei 60° in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, der gebildete Niederschlag abgenutscht und aus Äthanol umkristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Sandarakopimarsäure bildete farblose Nadeln vom Schmp. 172° (korr.). Die Ausbeute betrug 1,2 g. Bei der Mischprobe mit dem früher¹ beschriebenen Präparat wurde keine Schmelzpunkterniedrigung beobachtet.

Dehydrierung der Sandarakopimarsäure mit Palladium

Ein Gemisch von 0,55 g Sandarakopimarsäure und 0,3 g 5-proz. Palladiumkohle wurde während 2 Stdn. im milden Kohlendioxydstrom auf 290–310° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in 50 ml Petroläther (Sdp. 40–50°) gelöst. Aus der abfiltrierten und getrockneten

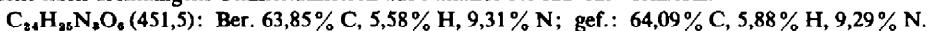
TABELLE 1. CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER REAKTIONSPRODUKTE DER DEHYDRIERUNG DER SANDARAKOPIMARSÄURE MIT PALLADIUM

Anteil	Lösungsmittel	Menge in ml	Produkt: Ausbeute g	Beschaffenheit
1	Petroläther	10	—	—
2	Petroläther	10	0,175	farbloses Öl
3	Petroläther	10	0,122	farbloses Öl
4	Petroläther	10	0,024	farbloses Öl
5	Petroläther	10	0,007	farbloses Öl
6	Petroläther	10	0,007	farbloses Öl
7	Petroläther	10	—	—
8	Petroläther-Benzol	10	—	—
9	Petroläther-Benzol	10	0,0005	kristallisierendes Öl
10	Benzol	10	0,002	Kristalle, Schmp. 75–77°
11	Benzol	10	0,011	Kristalle, Schmp. 75–77°
12	Benzol	10	—	—

Lösung wurde das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der Rückstand, 0,37 g eines farblosen, blau fluoreszierenden Öls, wurde in 5 ml Petroläther gelöst, und die Lösung wurde unter Verwendung von 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I, nach Brockmann) chromatographiert (Tabelle 1).

Die Fraktion 2 wurde zweimal aus einem Hickmann-Kolben destilliert. Der Anteil vom Sdp._{0,1} 129–135° (Badtemperatur), $n_D^{20} = 1,5789$ (Substanz A), wurde zur Aufnahme des Infrarotspektrums (Abb. 1) und zur optischen Untersuchung verwendet.

Die Fraktionen 3–4, wurden, in 6 ml Äthanol gelöst, mit einer warmen Lösung von 0,15 g 1,3,5-Trinitrobenzol in 10 ml Äthanol versetzt. Man erhielt 0,2 g Additionsverbindung (Substanz B), welche nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei 122–123° schmolz.



Ber. 63,85% C, 5,58% H, 9,31% N; gef.: 64,09% C, 5,88% H, 9,29% N.

Die Fraktionen 10–11 lieferten mit 1,3,5-Trinitrobenzol eine Additionsverbindung vom Schmp. 155–157°, keine Schmelzpunkterniedrigung mit dem aus Pimanthren dargestellten Additionsprodukt.

Dehydrierung der Dextropimarsäure mit Palladium

0,59 g Dextropimarsäure vom Schmp. 211–212° wurden unter den gleichen Bedingungen wie bei der Sandarakopimarsäure mit 0,35 g Palladiumkohle dehydriert. Man erhielt 0,33 g eines farblosen, blau fluoreszierenden Öls, welches, in Petroläther gelöst, auf 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I, nach Brockmann) chromatographiert wurde (Tabelle 2).

Aus den vereinigten *Fraktionen 2 und 3* wurde durch zweimalige Destillation aus einem Hickmann-Kolben eine Fraktion (Substanz *A₁*) vom Sdp._{0,5} 147–148° (Badtemperatur), $n_{D}^{20} = 1,5786$, erhalten, welche zur Aufnahme des Infrarotspektrums (Abb. 1) und des Ultraviolettspektrums (Abb. 2) verwendet wurde. Die aus derselben Substanz dargestellte Additionsverbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol schmolz bei 122–123° und zeigte keine Schmelzpunktterniedrigung mit der Substanz *B*.

TABELLE 2. CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG DER REAKTIONSPRODUKTE DER DEHYDRIERUNG
DER DEXTROPIMARSÄURE MIT PALLADIUM

Anteil	Lösungsmittel	Menge in ml	Produkt: Ausbeute g	Beschaffenheit
1	Petroläther	10	—	—
2	Petroläther	10	0,200	farbloses Öl
3	Petroläther	10	0,080	farbloses Öl
4–6	Petroläther	30	0,020	farbloses Öl
7–8	Petroläther- Benzol	20	—	—
9	Benzol	10	—	—
10–11	Benzol	20	0,03	Kristalle, Fp. 75–76°
12	Benzol	10	—	—

Die aus der *Fraktion 11* gewonnenen Kristalle erwiesen sich, der Mischprobe nach, als identisch mit Pimanthren.

Die qualitative optische Untersuchung der Substanzen *A* und *A₁* erfolgte unter Verwendung eines Polarisationsmikroskops. Beide Substanzen, erwiesen sich als optisch aktiv und rechtsdrehend.

Wir danken Frau Ing. E. Knížáková und Fr. B. Macounová (Laboratorium für heterocykl. Verbindungen der Tschechoslow. Akad. d. Wissenschaften) für die Ausführung der Analysen, Herrn Dr. M. Horák (Chemisches Institut der Tschechoslow. Akad. d. Wissenschaften) für die Aufnahme der Spektren, und Herrn Ing. J. Bauer (Mineral. Institut der Chem.-technol. Hochschule Prag) für seine Hilfe bei den optischen Untersuchungen.