

# Über die Siaresinolsäure

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

**ROBERT EGLI,**

dipl. Fachlehrer in Naturwissenschaften

aus **Bäretswil** (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Winterstein

732



ZÜRICH 1933

Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.

Stockerstraße 64.

Leer - Vide - Empty

**MEINEN LIEBEN ELTERN**

**AUS DANKBARKEIT GEWIDMET.**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. L. RUZICKA,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich auch an dieser Stelle für die zahlreichen Ratschläge und das andauernde Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Geschichtliche Übersicht . . . . .	9
Theoretischer Teil . . . . .	12
Die Bruttoformel . . . . .	12
Die Funktionen der Sauerstoffatome . . . . .	15
Die Anzahl der Doppelbindungen . . . . .	17
Das Verhalten gegen Ozon . . . . .	20
Die Oxydation mit Ozon und Kaliumpermanganat . . . . .	21
Über das Kohlenstoffgerüst . . . . .	23
Experimenteller Teil . . . . .	33
Die Gewinnung der Siaresinolsäure aus dem Benzoecharz . . . . .	33
Die Zusammensetzung der Siaresinolsäure . . . . .	34
Titration . . . . .	35
Die Ester der Siaresinolsäure . . . . .	36
Darstellung des Aethylesters mit Aethyljodid . . . . .	36
Verseifung des Aethylesters . . . . .	37
Darstellung des Methylesters . . . . .	37
a) Mit Dimethylsulfat . . . . .	37
b) Mit Diazomethan . . . . .	39
Molekularrefraktionen . . . . .	40
Drehungen der Ebene des polarisierten Lichtes . . . . .	41
Prüfung der Einheitlichkeit der Siaresinolsäure . . . . .	41
Schema der fraktionierten Kristallisation . . . . .	42
Versuche zur Hydrierung . . . . .	44
Siaresinolsäure . . . . .	44
Siaresinolsäure-methylester . . . . .	45
Oxydation mit Benzopersäure . . . . .	45
Siaresinolsäure . . . . .	45
Siaresinolsäure-methylester . . . . .	46
Oxydation mit Chromsäure . . . . .	47
Oxydation der Siaresinolsäure zur Allosiariesinonsäure . . . . .	47
a) Nach Zinke und Lieb . . . . .	47
b) Mit Schwefelsäurezusatz . . . . .	48
Methylester der Ketosäure . . . . .	49
Oxydation des Siaresinolsäure-methylesters zum Siaresinonsäure- methylester . . . . .	50
Oxim des Ketoesters . . . . .	50
Semicarbazon des Ketoesters . . . . .	51

	Seite
Umlagerung der Siaresinolsäure-Ester . . . . .	52
Isomerisierung des Methylesters zum Allosiaresinol-methylester . . . . .	52
Isomerisierung des Äthylesters . . . . .	52
Ozonisation des Siaresinolsäure-methylesters . . . . .	53
Ozonide . . . . .	53
Ozonisationen mit kurzer Reaktionsdauer . . . . .	54
Niederes Spaltprodukt . . . . .	56
Oxydation des Siaresinolsäure-methylesters mit Kaliumpermanganat . . . . .	57
Nachweis der Essigsäure . . . . .	58
Nachweis der Bernsteinsäure . . . . .	58
Nachweis der höheren Säuren . . . . .	59
Wasserabspaltung aus Siaresinolsäure mit $\beta$ -Naphthalinsulfosäure . . . . .	60
Versuch zur Bildung eines Acetonylkörpers . . . . .	60
Decarboxylierung der Siaresinolsäure . . . . .	61
Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig . . . . .	61
auf Siaresinolsäure . . . . .	61
auf Siaresinolsäure-methylester . . . . .	36
Dehydrierung mit Selen . . . . .	63
Ausführung der Dehydrierungen . . . . .	63
Ergebnisse der einzelnen Dehydrierungen . . . . .	64
Vorversuche . . . . .	64
Hauptversuche . . . . .	66
Sapotalin $C_{18}H_{14}$ . . . . .	66
Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ . . . . .	67
Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{28}$ ? . . . . .	67
Naphtol $C_{13}H_{14}O$ . . . . .	70
Flüchtiges Reaktionsprodukt . . . . .	72
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ . . . . .	72
Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{24}$ . . . . .	70, 73
Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{20}$ . . . . .	69, 71, 76
Oxydation des Picens $C_{22}H_{14}$ . . . . .	77
Oxydation des Trimethylpicens $C_{25}H_{20}$ . . . . .	78
Literaturverzeichnis . . . . .	80

## Geschichtliche Übersicht.

Die Harze gehören zu den ersten Produkten, die einer chemischen Untersuchung unterzogen wurden, da diese Naturstoffe seit urältesten Zeiten eine bedeutende Rolle in der Heilkunde und im Kultus (Räuchern und Einbalsamieren) spielten. Trotzdem ist der Chemismus der Harzbildung sozusagen unbekannt, da die Isolierung einheitlicher Körper Schwierigkeiten begegnete. Erst die zwei letzten Jahrzehnte brachten durch die Erfahrungen bei einfacheren Stoffen der Pflanzensäfte und der Harze, wie den Sesquiterpenen und Diterpenen, die geeigneten Arbeitsmethoden, um auch die Erforschung der komplizierten Harzsäuren erfolgreich beginnen zu können.

Die Siarésinolsäure findet sich im Benzoeharz, welches nach einem Wundreiz vom Cambiumgewebe des Benzoebaumes ausgeschieden wird. Dieses kurz Benzoe genannte Sekret wird im Altertum nicht erwähnt. Im 15. Jahrhundert ist es noch eine Seltenheit, so daß die ägyptischen Sultane „Benzui“ zu Geschenkzwecken verwendeten. Vom 16. Jahrhundert ab wird es häufiger und tritt auch in Apotheken auf. Seit dem 18. Jahrhundert wird es in den Pharmakopöen aufgeführt und heute verwendet man dieses Harz in der Lackfabrikation und zu Parfumzwecken.

Im Handel unterscheidet man je nach Herkunft zwischen: Siam-, Sumatra-, Padang-, Penang- und Palembang-Benzoe. Während als Ursprung des Sumatrabenzoe sicher der im ganzen indisch-malayischen Archipel verbreitete Benzoebaum *Styrax benzoin* Dryand ist, stimmen die Angaben über die Abstammung der länger bekannten Siambenzoe von Flückiger<sup>1</sup>, Gilg-Brandt<sup>2</sup> und Chevalier<sup>3</sup> nicht überein. Doch sind die beiden nur in Siam vorkommenden Bäume *Styrax tonkinense* Craib und *Styrax benzoides* Craib als Ursprung am wahrscheinlichsten.

Die ersten Angaben über die Zusammensetzung der Siam- und Sumatrabenzoe machten Tschirch und Lüdy<sup>4</sup> im Jahre 1893. Sie fanden in beiden Sorten einen angeblich gleichen Harzkörper, den sie Benzoesinöl nannten und ihm die Formel  $C_{16}H_{26}O_2$  zuschrieben. Erst Reinitzer<sup>5</sup> erkannte im Jahre 1914, daß die beiden Substanzen Säurecharakter haben und nicht identisch sind. Ganz frisch aus dem Baum geflossenes Harz hat nach diesem Autor<sup>6</sup> folgende Zusammensetzung:

kristallisiertes Coniferylbenzoat	77,8%
freie Benzoesäure	11,7%
freie Siarésinolsäure	6,0%
Cinnamylbenzoat	2,3%
Wasser	2,2%
	<hr/>
	100,0%

Die weitere Untersuchung der Siarésinolsäure überließ Reinitzer seinen Schülern A. Zinke und H. Lieb<sup>7</sup>. Diese fanden als einfachste Formel  $C_{15}H_{24}O_2$ , auf die auch die Analysenwerte von Lüdy besser stimmen als auf seine eigene Formel. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse eines Natriumsalzes sowie der Essigsäureadditionsverbindung ergaben, daß das Molekulargewicht mindestens doppelt so groß sein müsse, also  $C_{30}H_{48}O_4$ . Die Säure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts und hat nach diesen Autoren den Schmelzpunkt  $275^\circ$  (n. korr.). Ein reineres Präparat scheint W. Hoffmann<sup>8</sup> erhalten zu haben, das bei  $280^\circ$  schmolz. Zinke und Lieb berichten über die Essigsäureverbindung, die beim Erhitzen auf  $180^\circ$  im Vakuum oder durch organische Lösungsmittel die Essigsäure verliert, sowie über die Methyl- und Äthylester, die über das Silbersalz erhalten wurden. Die Oxydation mit Chromsäure lieferte eine stark links drehende Säure, der man die Zusammensetzung  $C_{27}H_{40}O_4$  zuschrieb. Durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat dieser, Prabangsäure genannten Substanz, sowie auch aus der Siarésinolsäure erhielten die beiden Autoren eine Dicarbonsäure  $C_{21}H_{30}O_5$ . Über die Natur der an der Carboxylgruppe nicht beteiligten Sauerstoffatome vermag Zinke weder bei der Siarésinolsäure noch bei den beiden Oxydationsprodukten einen Aufschluß zu geben, da weder die Bildung von Acetaten noch von

Oximen beobachtet wurde. Auch über die ungesättigte Natur dieser Körper findet sich kein Anhaltspunkt. Wo es nötig erschien, wird bei den entsprechenden Körpern noch näher auf diese Untersuchungen eingegangen.

In einer früheren Arbeit habe ich unter der Leitung von A. Winterstein<sup>9</sup> versucht, die Formel der Sia- und Sumaresinolsäure mit andern Triterpenoiden, z. B. Hederagenin in Beziehung zu bringen. Wir haben die Formel  $C_{31}H_{50}O_4$  vorgeschlagen. Durch Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff konnten wir nachweisen, daß das Molekül zwei Hydroxylgruppen besitzen müsse. Ferner konnte durch Bromierung ein neutrales Bromlaktone erhalten werden, welches die Anwesenheit einer doppelten Bindung wahrscheinlich machte. Die Decarboxylierung der Siarinsäure verlief bedeutend schwieriger als beim Hederagenin, so daß das Diol wohl erhalten aber nicht kristallisiert werden konnte.

---

## Theoretischer Teil.

### Die Bruttoformel der Siaresinolsäure.

Die Bruttoformel der Siaresinolsäure ließ nach der Literatur noch die beiden Möglichkeiten  $C_{30}H_{48}O_4$  und  $C_{31}H_{50}O_4$  offen. Während Lüdy die Formel  $C_{16}H_{26}O_2$  veröffentlichte, bestimmten Zinke und Lieb die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_4$ . Etwa zur gleichen Zeit rechtfertigten die Untersuchungen von W. Hoffmann aber auch die Formel  $C_{31}H_{50}O_4$ , die von A. Winterstein durch eine große Anzahl von Analysen erhärtet wurde. Im Laufe der vorliegenden Arbeit ließ sich bald erkennen, daß der Herstellung guter Präparate viele Schwierigkeiten im Wege liegen. So darf die Säure bis höchstens  $110^\circ$  beim Trocknen erhitzt werden, da sie leicht decarboxyliert wird, andererseits halten die Ester hartnäckig kleine Mengen Kristallwasser zurück, so daß schon Zinke Analysenwerte von getrockneten Präparaten mit einem halben Mol Kristallwasser veröffentlichen mußte.

Die Siaresinolsäure hatte bisher keine Ursache gegeben, an ihrer Einheitlichkeit zu zweifeln. Es ist jedoch prinzipiell bei allen Naturstoffen der Terpenreihe wahrscheinlich, daß bei ihrer Entstehung eine ganze Anzahl sehr ähnlicher Körper, etwa Isomere oder verschiedene Oxydationsstufen, zugleich auftreten. Fast alle physikalischen Eigenschaften aller Triterpene sind einander so weitgehend ähnlich, daß nicht erwartet werden kann, daß die üblichen Aufarbeitungen dieser Substanzen immer zu einheitlichen Körpern führen. So wird die Elemisäure<sup>10</sup> von mindestens drei weiteren Körpern begleitet. Selbst die schon seit längerer Zeit sehr häufig untersuchte Abietinsäure<sup>11</sup> erwies sich in neuerer Zeit als ein Gemisch.

Somit mußte die Untersuchung der Bruttoformel nochmals begonnen werden. Meine zunächst wichtigste Aufgabe war, zu prüfen, ob die Siaresinolsäure einheitlich ist. Als Methode kam nur die fraktionierte Kristallisation in systematischer Ausführung in Frage. Diese hatte z. B. im Falle der Alantolaktone<sup>12</sup> zu einer bis dahin nie erreichten Trennung der einzelnen Anteile geführt. Die Siaresinolsäure wurde in essigsaurer Lösung durch sukzessives Konzentrieren in drei verschiedene Fraktionen getrennt, deren erste aus frischem Eisessig, die andern aus den Mutterlaugen der nächst höheren Fraktion umkristallisiert wurden. Die schematische Übersicht und Beschreibung findet sich im experimentellen Teil. Die Endglieder der neun Kolonnen schmolzen jedoch alle bei 292° (korr.) und zeigten als Gemische geschmolzen keine Depressionen. Die Analyse des ersten, eines mittleren, sowie des letzten reinen Anteils und ihrer Ester ließen die eindeutige Entscheidung, ob die Siaresinolsäure einheitlich oder ein Gemisch sei, nicht zu. Die C-Werte der Säure der ersten und letzten Fraktion sprechen eher für  $C_{30}H_{46}O_4$ , während diejenigen der mittleren Fraktion sowie alle H-Werte nur für  $C_{30}H_{48}O_4$  stimmen. Der Ester der ersten Fraktion stimmt aber genau auf  $C_{31}H_{50}O_4$ , umgekehrt derjenige des mittleren Anteils genau auf  $C_{31}H_{48}O_4$ . Der Ester der letzten Fraktion kann wegen Unreinheit nicht zur Beurteilung verwendet werden. Zieht man die Formel  $C_{31}H_{50}O_4$  für die Säure auch noch in Betracht, so verwischen sich diese Unterschiede und alle Werte stimmen mehr oder weniger. Allerdings wird die Fehlergrenze auch hier um 0,05% überschritten. Die Untersuchung mehrerer Methyl- und Äthylesterpräparate, die jeweils aus bester nicht fraktionierter Säure bereitet wurden, stimmen in der großen Mehrzahl auf die C-reichere Formel. Es seien hier die Resultate sowie die Werte anderer Autoren zusammengestellt.

#### Siarensinolsäure.

Zinke und Lieb	C 76,14—76,41	H 10,02—10,41 %
Winterstein und Egli	C 76,31—76,67	H 10,05—10,33 %
Ruzicka, Furter und Egli	C 76,23—76,60	H 10,10—10,49 %
$C_{30}H_{46}O_4$ (470,4)	C 76,53	H 9,86 %
$C_{30}H_{48}O_4$ (472,4)	C 76,20	H 10,24 %
$C_{31}H_{50}O_4$ (486,4)	C 76,48	H 10,36 %

Siaresinolsäuremethylester.

Zinke und Lieb	C 76,38	H 10,47 %	
Winterstein und Egli	C 76,56—76,62	H 10,47—10,53 %	
Ruzicka, Furter und Egli	C 76,42—77,08	H 9,90—10,36 %	
	$C_{31}H_{48}O_4$	C 76,80	H 9,99 %
	$C_{31}H_{50}O_4$	C 76,48	H 10,36 %
	$C_{32}H_{52}O_4$	C 76,74	H 10,47 %

Siaresinolsäureäthylester.

Zinke und Lieb	C 76,51	76,46	H 10,49	10,42 %
Ruzicka, Furter und Egli	C 77,15		H 10,40	%
	$C_{32}H_{50}O_4$	C 77,04	H 10,11	%
	$C_{32}H_{52}O_4$	C 76,74	H 10,47	%
	$C_{33}H_{54}O_4$	C 76,98	H 10,58	%

Um die Anzahl der Kohlenstoffatome sicher entscheiden zu können, wurde ein besonders sorgfältig dargestelltes Säurepräparat analysiert und titriert. Zwischen jede Verbrennung und Titration wurde eine solche von reiner Dextropimarsäure eingeschaltet. Die so ermittelten Werte der Molekulargewichte betragen 470,8 und 472,3. Die Fehlergrenze beträgt drei Einheiten. Da an der Zuverlässigkeit dieser Methode vorläufig nicht gezweifelt werden kann, kommen für die Siaresinolsäure die Zusammensetzungen  $C_{30}H_{46}O_4$  (470,4) und  $C_{30}H_{48}O_4$  (472,4) in Betracht, zwischen welchen auf Grund der vorliegenden Resultate nicht entschieden werden kann. Da die Kontrollanalysen der Dextropimarsäure immer genau stimmen, während die Siaresinolsäurepräparate bei Wiederholungen bis zu 0,3% differieren und auf beide theoretischen Werte mehr oder weniger stimmen, erwecken sie den Anschein, daß sie inhomogen sind. Die Ester dagegen stimmen immer genau auf einen der theoretischen Werte. Daraus schließe ich, daß die Siaresinolsäure voraussichtlich ein Gemisch von Isomeren mit 30 Kohlenstoffatomen ist. Die fraktionierte Kristallisation der Säure führte zu keiner Trennung; dagegen wäre eine solche ausgehend von einem Ester aussichtsreicher, da zu hoffen ist, daß die Löslichkeitsunterschiede der Ester in Alkohol größer sind.

## Die Funktionen der Sauerstoffatome.

Daß die Lösungen der Siaresinolsäure deutlich schwach sauer reagieren, erkannte erst Zinke. Mit Sodalösung bildet der Körper sehr leicht ein Salz. Als Derivate der Säuregruppe sind in der Literatur der Methyl- und der Äthylester, sowie gemischte Anhydride mit Essigsäure und mit Benzoesäure beschrieben. Die Ester können selbst durch 12-prozentige Kalilauge nicht verseift werden. Weniger schwer verseifbar sind die tertiären Säuren  $C_{20}H_{30}O_2$  der Diterpene, z. B. die Abietinsäure und die Dextropimarsäure. Dagegen fand man unter allen Säuren der Triterpene keine leicht verseifbare Carboxylgruppe. Daraus müssen wir schließen, daß die Carboxylgruppe der Siaresinolsäure tertiär gebunden ist. Zinke und seine Mitarbeiter konnten jedoch mit Phosphorpentachlorid kein Säurechlorid darstellen. Die Versuche Maly's an der Abietinsäure<sup>13</sup> erläutern, daß dies nicht gegen eine Carboxylgruppe spricht.

Die zwei restlichen Sauerstoffatome müssen in der Siaresinolsäure als Hydroxylgruppen vorhanden sein, was sich aus der Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome ergibt. Dieser Befund wurde im Laufe dieser Arbeit wiederholt nachgeprüft; immer ergab die Säure drei und die Ester zwei aktive Wasserstoffatome. Trotzdem gelang es nie, durch die Anwendung der verschiedensten Methoden, ein Acetylprodukt zu erhalten, weder der Säure noch der Ester. Dieses Verhalten muß durch die Stellung der Oxygruppen zu anderen Substituenten bedingt sein.

Über den Bindungsort einer der beiden Hydroxylgruppen gab die Dehydrierung mit Selen Anhaltspunkte. Es wurde ein Naphtol  $C_{13}H_{14}O$  gefunden, welches sehr wahrscheinlich aus dem ursprünglichen Molekül stammt, denn auch hydroaromatische Ketone geben bei der Behandlung mit Schwefel oder Selen Naphtole. Demnach müßte diese Oxygruppe eine sekundäre sein. Das Naphtol und dessen Methyläther waren identisch mit den entsprechenden Körpern, die bei der Dehydrierung von Hederagenin, Gypsogenin, den Amyrinen und Betulin erhalten worden sind. Die Bestimmung der Stellung der Oxygruppe in diesem Naphtol würde uns die Ermittlung der Lage der Hydroxylgruppe im Triterpenmolekül bedeutend erleichtern. Da sich das Naphtol vom Sapatolin ableitet<sup>14</sup>,

muß es aus demselben Teil des Moleküls stammen, der auch diesen Kohlenwasserstoff liefert. Das Hederagenin enthält noch eine primäre Oxygruppe, die sich zu der sekundären in 1,3-Stellung befindet, was aus der Bildung eines Acetonylkörpers zu schließen ist. Danach kämen für die sekundäre Hydroxylgruppe die Stellungen 2,4 oder 13 (siehe Formel VI, Seite 31) in Frage. Dischendorfer und Juvan<sup>15</sup> stellten jedoch beim Betulin fest, daß der Oxygruppe eine Methylengruppe benachbart ist. Diese Tatsache schließt die Stellung 4 aus. Es bleibt also nur noch zu beweisen, daß das Dehydrierungsprodukt ein  $\beta$ -Naphthol ist und welches.

Daß wirklich eine sekundäre Hydroxylgruppe im Molekül vorhanden ist zeigt ferner die Oxydation, die mit Chromsäure ausgeführt wurde. Schon Zinke und Lieb<sup>7</sup> haben diese Reaktion versucht und geben an, eine Monocarbonsäure erhalten zu haben. Über die Natur der zwei neutralen Sauerstoffatome können sie aber keine Angaben machen, da sie kein Oxim erhielten. Meine ersten, genau nach den Angaben dieser Autoren ausgeführten Versuche ergaben eine Säure vom gleichen Schmelzpunkte 315°, aber in weit geringerer Ausbeute, als sie von den genannten Autoren angegeben wird. Erst durch Zugabe von sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure zum Reaktionsgemisch erhielt ich gute Ausbeuten, die bei Verwendung von Ester als Ausgangsmaterial bis zu 90 Prozent stiegen. Obwohl der Methylester 17° höher schmolz als Zinke angibt, der nur ein amorphes Produkt erhalten hatte, zweifle ich nicht an der Identität der Oxydationsprodukte, da die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes der Säure mit den Angaben von Zinke genau übereinstimmt. Die Analyse der Säure und des Methylesters ergeben die Bruttoformel zu  $C_{30}H_{44}O_4$ . Der Ester bildet ein Monoxim sowie ein Monosemicarbazon. Der Ester enthält noch ein Sauerstoffatom, das bei der Säure durch die Zerewitinoff-Bestimmung nicht angezeigt wird. Eine Deutung dieses Befundes wird an späterer Stelle gegeben.

Über den Charakter der zweiten Hydroxylgruppe kann vorläufig nichts Sicheres ausgesagt werden. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, daß sie primär ist, denn die Siarresinolsäure bildet kein Acetat. Ebenso ist bei der Oxydation der Ester mit Chromsäure niemals eine neue Carboxylgruppe entstanden.

Da der Versuch zur Bildung einer Acetonylverbindung negativ verlief, liegen auch über die Stellung der Hydroxylgruppen zu einander keine Anhaltspunkte vor.

## Die Anzahl der Doppelbindungen.

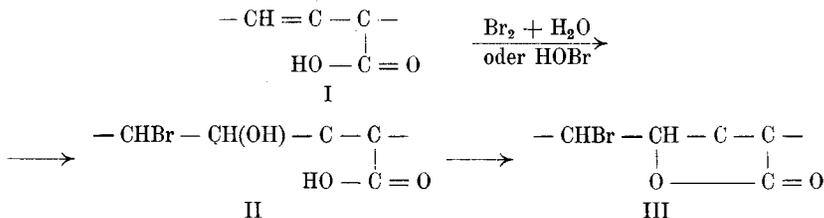
Seit den Untersuchungen von Werner<sup>16</sup> und Ostromisslensky<sup>17</sup> ist bekannt, daß die Verbindungen, die aliphatische oder aromatische Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, fast immer mit Tetranitromethan eine intensiv gelbe, gelb-rote oder gelb-braune Färbung geben. Die Lösungen der Siaresinolsäure und deren Ester geben in Alkohol, Eisessig, Essigester oder Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Somit enthält das Molekül eine oder mehrere Doppelbindungen. Daraufhin wurde versucht, die Siaresinolessigsäureverbindung in Eisessiglösung bei 80° katalytisch mit Platinoyd zu hydrieren. Es wurde jedoch unveränderte Säure zurückgewonnen. Da Essigsäure am Molekül addiert ist, konnte diese die Reaktionsträgheit verursachen. Deshalb wurde nun der Methylester verwendet; da dieser aber in Eisessig fast gar nicht löslich ist, mußte Essigester als Lösungsmittel angewendet werden. Auch diese Versuche lieferten immer unveränderte Substanzen. Diese Resultate sind keineswegs erstaunlich;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin<sup>18</sup>, Hederagenin<sup>19</sup>, Oleanolsäure<sup>20</sup> und Sumaresinolsäure<sup>11</sup> ließen sich ebensowenig hydrieren, während Betulin und Lupeol dieser Reaktion zugänglich waren.

A. Winterstein hatte beim Hederagenin und bei der Oleanolsäure zeigen können, daß die Doppelbindungen gegen Benzopersäure weniger widerstandsfähig sind. Besonders im Falle der Amyrine konnten L. Ruzicka und H. Silbermann<sup>21</sup> einwandfrei die Oxyde aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und den daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffen erfassen. Allerdings erkannten L. Ruzicka und B. Frank<sup>22</sup> bei der Dextropimarsäure, daß die Benzopersäure kein allgemein und gleichmäßig anwendbares Reagens zur Oxydation von Doppelbindungen darstellt. Im Falle der Siaresinolsäure sind die Resultate aber eindeutig. Sowohl die freie Säure als auch die Ester nehmen bei der Einwirkung von Benzopersäure je ein Sauerstoffatom auf.

Dieser Befund gilt für den Temperaturbereich von  $-15^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$ . Die Sauerstoffzahl überstieg auch nach 100 Stunden nie den Wert 1,18. Aus dem Reaktionsprodukt der Ester ließ sich immer dasselbe Monoxyd aufarbeiten, welches aus Essigester sehr gut kristallisiert und bei  $214^{\circ}$  (korr.) schmilzt. Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{31}H_{48}O_5$ . Die Lösung des Oxyds in Essigester oder Alkohol gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr.

Das Bromlaktone der Siarresinolsäure, in welchem eine Doppelbindung durch ein Bromatom und den Laktoring abgesättigt ist, färbt sich mit Tetranitromethan ebenfalls nicht. Daher muß angenommen werden, daß die Siarresinolsäure wahrscheinlich nur eine doppelte Bindung enthält und diese sehr reaktionsträge ist. Eine zweite Doppelbindung, wie sie nach der Formel  $C_{30}H_{46}O_4$  erwartet werden müßte, ist unwahrscheinlich, aber nicht ausgeschlossen, denn wie die Untersuchungen von L. Ruzicka und Mitarbeitern zeigen, gibt es ungesättigte Moleküle, die die Färbung mit Tetranitromethan nicht zeigen. Als typische Beispiele gelten:  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte: Fettsäuren, ihre Derivate, Ketone, Aldehyde und wohl auch Alkohole. Speziell hervorheben möchte ich Allylalkohol, Crotonalkohol, Piperiton und 3-Methyl-cyclohexenon, die nur sehr schwache Gelbfärbung zeigen. Liegt jedoch die Doppelbindung etwas entfernter, so vollzieht sich die Reaktion wieder normal.

Über die Lage dieser einen sicher nachgewiesenen Doppelbindung kann bis jetzt allein das Bromlaktone von A. Winterstein<sup>9</sup> Anhaltspunkte geben. Wird die Siarresinolsäure in alkoholischer Lösung bromiert, so entsteht ein neutrales Monobromid. Der Reaktionsverlauf läßt sich bequem durch den Vergleich mit dem Bougault'schen Jodlaktone erklären<sup>23</sup>.



Die Spaltung mit alkoholischer Kalilauge lieferte genau wie beim Hederageninbromlaktone und Oleanolbromlaktone eine Säure sowie

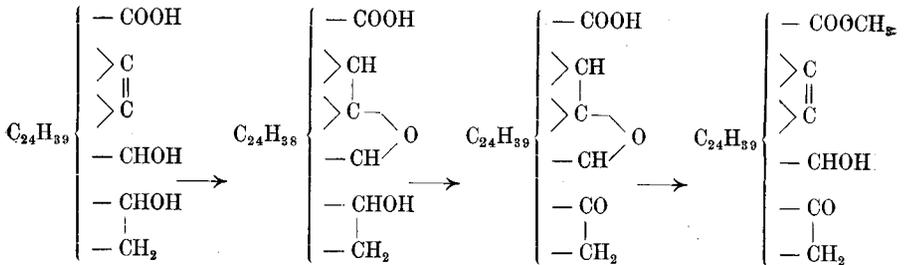
einen Neutralkörper. Voraussichtlich handelt es sich ebenfalls um die Bougault'sche  $\gamma$ -Ketosäure und deren Ester, wie sie Z. Kitasato<sup>24</sup> beschrieben hat. Das Bromlaktone selber und diese Alkalisplaltung machen es sehr wahrscheinlich, daß die doppelte Kohlenstoffdoppelbindung in  $\beta$ - $\gamma$ - oder  $\gamma$ - $\delta$ -Stellung zur Carboxylgruppe steht.

In diesem Zusammenhange seien noch die Beziehungen erwähnt, die zwischen der zweiten Hydroxylgruppe und einer Doppelbindung bestehen müssen. Behandelt man die Siarésinolsäureester mit Essigsäureanhydrid, so entstehen neue Ester derselben Zusammensetzung und fast den gleichen Eigenschaften. Die Körper enthalten jedoch nur noch eine Oxygruppe. Es liegt nahe, an eine Reaktion wie sie etwa bei der Bildung von Allobetulin aus Betulin vor sich geht, zu denken. Danach würde die zweite, nicht näher definierbare Hydroxylgruppe eine Doppelbindung absättigen unter Bildung einer Ätherbrücke. In Anlehnung an die Nomenklatur beim Betulin müßte dieser Körper Allo-Siarésinolsäureester genannt werden. Die nötigen Beweise für das Verschwinden dieser Doppelbindung können jedoch schwerlich erbracht werden, da der Körper nach der Umlagerung immer noch mit Tetranitromethan reagiert. Die Umlagerung hat jedoch eine gute Stütze im gleichen Verhalten des Hederageninesters. A. Jacobs<sup>25</sup> beobachtete bei der Behandlung dieses Körpers mit Zink und Salzsäure in essigsaurer Lösung, wie sie zur Reduktion nach Clemensen angewendet wird, ebenfalls die Bildung eines neuen Esters derselben Bruttoformel. Auch in diesem Falle muß eine Hydroxylgruppe verschwunden sein, denn die sehr charakteristische Acetylverbindung konnte nicht mehr dargestellt werden.

Die gleiche oder mindestens eine ähnliche Umlagerung ist als Nebenreaktion bei der Oxydation der Siarésinolsäure mit Chromsäure und wenig Schwefelsäure in Eisessig anzunehmen. Die dabei entstehende Monoketosäure besitzt jedoch nur ein aktives Wasserstoffatom, dasjenige der Säuregruppe. Während die Siarésinolsäure das polarisierte Licht rechts dreht und mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung gibt, dreht die Ketosäure sehr stark links und gibt auch in konzentrierter Lösung nur eine kaum wahrnehmbare Gelbfärbung. Sie müßte daher zweckmäßig Allosiarésinonsäure genannt werden. Dagegen hat der aus dieser Säure durch

Diazomethan oder direkt durch Oxydation des Siaresinolsäuremethylesters mit Chromsäure dargestellte Ketoester wieder eine Hydroxylgruppe, dreht wieder stark rechts und färbt sich mit Tetranitromethan gelb. Daraus ist zu schließen, daß die Ätherbrücke im Ester nicht beständig ist und daher bei der ersten Reaktion geöffnet, bei der zweiten gar nicht gebildet wird, also immer nur der Siaresinonsäureester entstehen kann. Bei diesen Umlagerungen ist im Gegensatz zur Isomerisierung der Siaresinolsäure das Verschwinden der Doppelbindung deutlich erkennbar.

Schematisch könnten diese Verhältnisse etwa in folgender Weise dargestellt werden. (Die Siaresinolsäure sei als  $C_{30}H_{46}O_4$ , die zweite Hydroxylgruppe auch als sekundär angenommen.)



Während also hier nur die Ketosäure dieser Isomerisation zugänglich ist, wurde diese beim Hederagenin am Ketoester durch die Einwirkung von Salzsäure in Eisessig (nach der Reduktion von Clemensen) beobachtet. Die Ketosäure hatte A. Jacobs nicht untersucht.

### Das Verhalten gegen Ozon.

Die Versuche, ein gut definiertes Ozonid herzustellen, sind alle gescheitert. Die Löslichkeit der Siaresinolsäure ist in allen Lösungsmitteln zu gering, sodaß nur Derivate in Frage kamen und zwar die Ester, die nur von Chloroform ausreichend gelöst werden. Die entstandenen Ozonide waren teilweise als weiße Flocken aus dem Lösungsmittel ausgefallen, teils wurden sie erst durch Eindunsten als harzige schwach gelbliche Massen erhalten. Die Analysen zeigten aber durchwegs einen Chlorgehalt von 12—13 Pro-

zent. Beim Erhitzen gegen  $100^{\circ}$  wurde der größte Teil des hartnäckig zurückgebliebenen Chlors abgegeben. Doch gelang es nie ganz chlorfreie Substanzen zu bekommen. Ganz analoge Verhältnisse zeigten sich bei der Ozonisation von Betulin, Hederagenin und der Amyrine. Der Chlorgehalt schwankte zwischen 12—17 Prozent. Die Ozonide können daher für die Erfassung der Doppelbindungen nicht verwendet werden.

## Die Oxydation mit Ozon und Kaliumpermanganat.

Die geringe Löslichkeit der Siarésinolsäure und ihrer Derivate machte es einerseits unmöglich, größere Mengen der tiefgreifenden Oxydation mit Kaliumpermanganat zu unterziehen, andererseits waren derartige Versuche bei verwandten Naturkörpern, z. B. Hederagenin und Lupeol daran gescheitert, daß das Molekül gegen die Oxydation einen erheblichen Widerstand leistet. War es jedoch einmal aufgespalten, so verschwanden die Teilstücke sehr rasch durch vollständige Oxydation. Auf diese Weise wurden immer nur Essigsäure und sehr niedrige Dicarbonsäuren und daneben unverändertes Ausgangsprodukt erhalten.

Um die Oxydation etwas besser abstufen zu können, erwies sich die vorangehende Ozonisation als sehr günstig, da dadurch alle Moleküle angegriffen wurden. Durch Verkochen der Ozonide mit Wasser erhielt man halogenfreie Säuren. Im wasserdampf-flüchtigen Anteil wurde ein Dialdehyd nachgewiesen. Da das p-Nitrophenylhydrazon, welches bei  $294^{\circ}$  schmolz, sehr schwer zu reinigen war, gelang es nicht sicher, zwischen Methylglyoxal und Di-Methylglyoxal zu entscheiden.

Bei kurzer Ozonisationsdauer, etwa eineinhalb Stunden pro Gramm, wurde nach dem Verkochen mit Wasser ein gut kristallisiertes neutrales Produkt gewonnen, das durch Umkristallisieren wohl zu einem konstanten Schmelzpunkt  $226^{\circ}$  gelangte, der jedoch bei scharfem Trocknen wieder sank. Das Produkt ist ein Monoester, aber eigentümlicherweise in Chloroform unlöslich. Die Verseifung lieferte ein Äquivalentgewicht von 895—910. Es handelt sich daher um einen Körper von ungefähr dem doppelten Molekulargewicht

des Siaresinolsäureesters, also um eine Molekülverbindung des Ausgangsmaterials mit einem Oxydationsprodukt. Die Analysen stimmten gut auf  $C_{58}H_{96}O_{10}$ . Ich halte aber eine Doppelverbindung von  $C_{31}H_{48}O_4 + C_{28}H_{44}O_7$  für wahrscheinlicher. Wenn man annimmt, daß die Säure  $C_{28}H_{44}O_7$  leicht zu  $C_{28}H_{42}O_6$  laktonisiert, so ist es leicht verständlich, warum die Substanz nie völlig rein zu erhalten ist und beim scharfen Trocknen den Schmelzpunkt verändert. Auch könnte damit die Bildung von Methylglyoxal ungezwungen erklärt werden. Obwohl diese Vorschläge sicherer Stützen entbehren, müssen sie als Arbeits-Hypothese doch in Betracht gezogen werden. Daß derartige Molekülverbindungen bei solchen Untersuchungen vorkommen können, zeigen die Berichte von A. Jacobs und W. Gustus<sup>26</sup>. Sie fanden bei der Oxydation des Hederageninmethyl-esters mit Kaliumpermanganat im Braunsteinschlamm eine schwache Säure, der sie die Zusammensetzung  $C_{63}H_{90}O_9$  zuteilen mußten. Da der Hederageninester einen Acetonylkörper bildet, gelang ihnen nach vielen vergeblichen Versuchen die Trennung der Doppelverbindung in ihre Bestandteile  $C_{32}H_{52}O_4$  und das Oxydationsprodukt  $C_{31}H_{48}O_5$ .

Die eingangs erwähnten sauren Anteile, die beim Verkochen der Ozonide entstehen, konnten nun bequem mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert werden. Um die Zwischenprodukte nicht durch rasche Oxydation zu zerstören, wurde die Reaktion, in deren Verlauf pro Molekül 26 Sauerstoffatome, also inklusive Ozonisation etwa 35 aufgenommen wurden, über die Zeitdauer von 6 Monaten ausgedehnt und die Temperatur niedrig gehalten. Die Oxydation zeigt keinen stufenmäßigen Verlauf, sondern verlangsamt sich gleichmäßig. Als niedere Reaktionsprodukte konnten Essigsäure und Bernsteinsäure identifiziert werden. Die höheren Säuren wurden als Methylester in viele Fraktionen getrennt und die größten nach sorgfältiger Reinigung analysiert. Trotzdem ist es nicht gelungen, einheitliche Körper zu fassen. Die Analysen lassen auf 2 Dicarbonsäuren schließen von den Zusammensetzungen  $C_{10}H_{14}O_5$  und  $C_{10}H_{16}O_5$ . Da von diesen Estern nicht genügend vorhanden ist um die Säuren daraus zu gewinnen, ist es vorläufig nicht möglich ihre Konstitution zu ermitteln. Wie aber am Beispiel der Abietinsäuren ersichtlich ist, sind solche niedrige Oxydationsprodukte sehr

geeignet, die Konstitutionsaufklärung solcher Naturprodukte zu fördern.

## Über das Kohlenstoffgerüst.

Zur Beurteilung der Anzahl Ringe wurden die Molekularrefraktionen des Methyl- und des Äthylesters gemessen. Für die Formel  $C_{30}H_{46}O_4$  der Siaresinolsäure ergeben sich bei der Annahme einer Doppelbindung für  $EM_D$  die Werte: +0,49 (Methyl-) und +0,54 (Äthylester). Danach müßte die Siaresinolsäure hexacyclisch sein. Die große Verwandtschaft mit den andern Triterpenen und Triterpenoiden, die alle mit wenigen tetracyclischen Ausnahmen pentacyclisch sind, läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß eine zweite Doppelbindung an sehr gehinderter Lage vorhanden ist. Die  $EM_D$  für zwei Doppelbindungen haben die Werte —1,14 (Methyl-) und —1,19 (Äthylester). Negative Inkremente scheinen bei den Polyterpenen keine Seltenheit zu sein, so haben L. Ruzicka und Mitarbeiter<sup>26</sup> solche bei der Agathendisäure und Isoagathendisäure gefunden, ebenso bei den hydrierten Produkten dieser Säuren und der Abietin- und der Pimarsäuren. Die  $EM_D$ -Werte sinken bei diesen Diterpensäuren auch bis —0,78. Somit kommt auch eine pentacyclische Struktur für die Siaresinolsäure in Frage.

Die große Schwierigkeit, durch Oxydation zu greifbaren höhermolekularen Produkten als Essigsäure und Kohlendioxyd zu gelangen, ist anscheinend in der Natur des Kohlenstoffgerüsts begründet. Dieses ist reich verzweigt und an verschiedenen Stellen gleich leicht angreifbar. Der oxydative Abbau der Siaresinolsäure steckt noch in den Anfängen und scheint bis auf weiteres noch nicht zu erlauben, die Konstitutionsaufklärung dieser Körperklasse wesentlich zu fördern. Die Erfahrungen L. Ruzicka's bei den Sesqui- und Diterpenen<sup>28</sup> haben dagegen gezeigt, daß die Dehydrierung vermittelt Selen nach Diels zu den aromatischen Grundkörpern führt. Da diese fester gefügt sind als die hydrierten Abkömmlinge, liefern sie eher charakteristische Abbauprodukte und lassen sich auch leichter synthetisieren.

Vor der katalytischen Dehydrierung und derjenigen der erschöpfenden Bromierung hat die Reaktion mit Selen den Vorteil.

daß sie weder durch quarternäre Kohlenstoffatome gehindert<sup>29</sup> wird, noch daß eine der Seitenketten der letzteren bei der Dehydrierung wandert<sup>30</sup>. Die Methode, die früher mit Schwefel ausgeführt wurde, hat ihre Brauchbarkeit an einfachen Beispielen und besonders bei den Sesquiterpenen genügend bewiesen. Selen hat vor Schwefel den Vorteil, daß die Substanzen weniger verkohlen und daher die Ausbeuten ganz erheblich größer werden. Auch die Gefahr der Ringbildung während der Reaktion scheint beim Selen viel geringer zu sein, z. B. berichtet H. Berger<sup>31</sup>, daß *o,o'*-Ditolyl bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 250° Phenantren lieferte, während bei der Verwendung von Selen keine Reaktion eintrat und 90 Prozent des unveränderten Ausgangsmaterials zurückerhalten wurde.

Zu Beginn dieser Arbeit war diese Methode bereits in die Klasse der Triterpene und Sapogenine übertragen worden. So erhielten L. Ruzicka und Huyser<sup>32</sup> durch Dehydrierung aus dem Gemisch der beiden Amyrine einen Naphtalinkohlenwasserstoff  $C_{13}H_{14}$ , der kurze Zeit später von Ruzicka und van Veen<sup>33</sup> auch bei der Dehydrierung von 10 weiteren mit Triterpenen verwandten Körpern, meist Sapogeninen gefunden wurde. Die Identität wurde jeweils durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrates (129° n. korr.) und des Styphnates (156° n. korr.) bestimmt. Die Autoren schlugen für diesen Kohlenwasserstoff die Bezeichnung Sapotalin vor. Die Oxydation mit Kaliumferricyanid hatte eine Naphtalintricarbonsäure geliefert. Durch Synthese gelang Ruzicka und Ehmann<sup>34</sup> hierauf der Nachweis, daß das Sapotalin mit 1,2,7-Trimethylnaphtalin identisch ist.

Da bei der Aufklärung des Kohlenstoffgerüsts der Sapogenine dem Sapotalin eine große Bedeutung zukommt, war es interessant zu erfahren, ob die Siarasinolsäure bei der Dehydrierung dieses auch abspalte. Schon in den Vorversuchen mit kleinen Ansätzen konnte denn auch derselbe Kohlenwasserstoff rein gewonnen werden und durch die Analyse, den Schmelzpunkt und die Mischprobe des Pikrates und des Styphnates die Identität mit Sapotalin bewiesen werden. Es zeigte sich auch gleichzeitig, daß sich noch andere Kohlenwasserstoffe rein isolieren lassen müßten, da die nächst höhere Fraktion beim Stehen in der Kälte wenige Nadeln abschied.

Daraufhin lohnte es sich die Dehydrierung in größerem Maßstabe zu wiederholen. Es konnten dabei die in der Tabelle aufgeführten Kohlenwasserstoffe rein isoliert werden.

Bruttoformel	K. W.	Pikrat	Styphnat
$C_{10}H_{14}$	Kp <sub>11</sub> 70—80°	gelb 86°	—
$C_{13}H_{14}$	Kp <sub>12</sub> 135—140°	orange 129°	gelb 155°
$C_{13}H_{14}O$	Fp. 154°	—	—
$C_{14}H_{16}$	Fp. 116°	tiefrot 154°	orange 163°
$C_{25}H_{24}$	Fp. 143°	braunrot 206°	gelborange 220°
$C_{25}H_{20}$	Fp. 306°	—	—

Vom Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  wurde außerdem noch das Trinitrobenzolat dargestellt, welches bei 221° schmolz.

Die Reindarstellung der einzelnen Produkte gestaltet sich ziemlich schwierig. Die Literatur enthält denn auch in neuerer Zeit öfters solche Kohlenwasserstoffe, deren Pikrate noch keinen konstanten Schmelzpunkt haben und deren Analysen auf Gemische schließen lassen. Besonders die fraktionierte Kristallisation der Pikrate scheint in den seltensten Fällen zu einheitlichen Produkten zu führen. Ich habe die Reinigung durch fraktionierte Destillation vorgezogen. Nachdem man einmal die Fraktionen, in denen die Kohlenwasserstoffe angereichert sind, bestimmt hat, ist es notwendig, jede Fraktion durch häufiges Destillieren möglichst einzuengen. So kann man z. B.  $C_{13}H_{14}$  und  $C_{14}H_{16}$ , deren Siedepunkte sehr nahe aufeinander folgen, fast restlos trennen. Um analysenreine Derivate gewinnen zu können ist es unerlässlich, die gewonnenen Pikrate zu zersetzen und die Kohlenwasserstoffe nochmals durch Destillation zu reinigen. Erst die aus dem zweiten Destillat dargestellten Pikrate und Styphnate sind zuverlässig. Besonderheiten sind bei den einzelnen Substanzen besprochen.

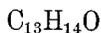
#### $C_{10}H_{14}$

Aus den bei 60—100° (11 mm) siedenden Anteilen läßt sich ein gelbes Pikrat vom Schmelzpunkt 85—86° gewinnen. Der daraus regenerierte Kohlenwasserstoff liefert eine Dibromverbindung, die bei 200° schmilzt. Die Mischproben beider Derivate mit den entsprechenden Verbindungen des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{14}$  aus Betulin zeigen keine Depression. Die Konstitution dieses Körpers

ist von L. Ruzicka und H. Brüngger<sup>14</sup> durch Oxydation zur 1, 2, 3, 4-Benzoltetracarbonsäure aufgeklärt worden. Die Bildung des 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzols beim Dehydrieren der Siarésinolsäure ist damit ziemlich sichergestellt.



Das orange Pikrat des Sapotalin genannten 1, 2, 7-Trimethylnaphtalin scheidet sich in wechselnden Mengen in den bei 12 mm gewonnenen Fraktionen von 120—140° ab. Die Fraktion 140—150° kann nicht mehr verwendet werden, da daraus ein Gemisch mit dem roten Pikrat des nächsten Kohlenwasserstoffs  $C_{14}H_{16}$  auskristallisiert. Diese beiden Pikrate haben einen um etwa 25° verschiedenen Schmelzpunkt und geben gemischt keine Depression. Die fraktionierte Kristallisation eignet sich zu ihrer Trennung nicht. Wenn nicht sehr viel Sapotalin gebildet wird wie z. B. beim Betulin, tritt diese Schwierigkeit sehr in den Vordergrund, weil dann die Trennung durch die Destillation ungenügend ist. Der reine Kohlenwasserstoff siedet zwischen 135—140° (12 mm). Das Pikrat und das Styphnat sind sehr beständig. Da das Sapotalin bis heute aus 18 Triterpenen und Triterpenoiden isoliert wurde, scheint ihm eine besondere Bedeutung zuzukommen.



Es war nicht zu erwarten, daß Oxygruppen bei Dehydrierungstemperaturen bis zu 400° durch Selen nicht vollständig abgespaltet werden. Im Vergleich zur Menge der andern isolierten Stoffe ist die 1,5 Prozent betragende Ausbeute an reinem Naphtol sogar eine überraschend gute. Das deutet daraufhin, daß diese Dehydrierungen nicht so unübersichtlich und gewaltsam verlaufen wie vielerorts immer noch angenommen wird. Allerdings muß erwähnt werden, daß die Reaktionsdauer 35—40 Stunden nicht überschritten werden soll, da z. B. nach 50 Stunden kein Naphtol mehr nachgewiesen werden konnte. Die Fraktion 140—180° bei 0,2 mm erstarrte teilweise schon in der Destillationsvorlage. Durch Verreiben mit Hexan werden die öligen Begleiter entfernt. Der Naphtolcharakter läßt sich aus der Löslichkeit der Substanz in Alkali schließen. Durch Ansäuern läßt sich das unveränderte Naphtol zurück erhalten. Die

Farbreaktionen der substituierten Naphtole eignen sich nach H. Brüngger<sup>35</sup> nicht, um Anhaltspunkte über die Stellung der Oxygruppe zu erhalten. Die Analyse stimmt gut auf die Formel  $C_{13}H_{14}O$ . Dieselbe Substanz wurde bei der Dehydrierung von Betulin, Hederagenin und dem Gemisch beider Amyrine isoliert. Da die Dehydrierungsprodukte der Sumaresinolsäure bisher immer durch Schütteln mit Natronlauge gereinigt wurden, ist es möglich, daß das Naphtol auch aus dieser Harzsäure erhältlich ist. Die Identität wurde durch Mischproben sowohl des Naphtols als auch seines Methyläthers bestätigt. Die Konstitutionsaufklärung wird mit Substanz aus Hederagenin oder Betulin durchgeführt werden, da diese leichter zu beschaffen sind. Die bereits ausgeführte Zinkstaubdestillation<sup>14</sup> lieferte einen Kohlenwasserstoff, dessen Pikrat und Styphnat mit den Derivaten des Sapotalins identifiziert werden konnten.



Bei genügender Anreicherung in der Fraktion 150—170° (12 mm) kristallisiert dieser Kohlenwasserstoff bei  $-15^{\circ}$  zum größten Teil in feinen Nadeln aus. Durch Abpressen auf Tonscherben wird das anhaftende Öl, welches jedoch noch viel über das Pikrat zu gewinnenden Kohlenwasserstoff enthält, beseitigt. Die Analyse bestimmte die Zusammensetzung zu  $C_{14}H_{16}$ . Der hohe Schmelzpunkt macht die Möglichkeit eines Tetramethylnaphtalins wahrscheinlicher als diejenige eines Dimethyläthylnaphtalins. Um die Zahl der Seitenketten zu entscheiden wäre es wünschenswert gewesen, diese in Carboxylgruppen umzuwandeln. Die Oxydation mit Kaliumferricyanid bei  $70^{\circ}$  ist mißlungen, weil dabei trotz heftigem Rühren nur flüssige Kohlenwasserstoffe angegriffen werden. Dieser Körper verflüchtigt sich wegen seiner großen Tendenz, mit Wasserdampf zu destillieren, in die oberen Gefäßteile. Auch die Anwendung einer kleinen Menge Lösungsmittel machte die Methode nicht brauchbar. Da es 22 Tetramethylnaphtaline und 42 Dimethyläthylnaphtaline gibt, war es wenig wahrscheinlich, daß der Kohlenwasserstoff innert nützlicher Frist durch Synthese identifiziert werden könnte ohne Annahme einer brauchbaren Arbeitshypothese. Vorläufig ist durch Mischproben einzig sichergestellt, daß

der Kohlenwasserstoff mit 1, 2, 4, 8- und 1, 3, 5, 6-Tetramethylnaphtalin, deren Pikrate ebenfalls rot sind und bei 144° schmelzen, und mit 1-äthyl-2, 7-dimethylnaphtalin nicht identisch ist. Die hypothetische Formel 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalin in der Arbeitshypothese (Formel XI) stützt sich auf den hohen Schmelzpunkt und die Tatsache, daß der entstandene Benzolkohlenwasserstoff 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol ist.



Dieser Kohlenwasserstoff findet sich in den im Hochvakuum bei ungefähr 180°—220° siedenden Anteilen der Dehydrierungsprodukte. Die Ausbeute ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur. Bei 300° betragen diese Fraktionen wohl 82 Prozent vom Reaktionsprodukt, vom Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  ließ sich dagegen nur eine geringe Menge isolieren. Die Temperatur 340°—360° scheint die günstigste zu sein. Die genannten Fraktionen betragen noch 38 Prozent, wovon etwa 7,5 Prozent als Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$  isoliert wurden. Über 360° scheint diese Substanz bei der Dehydrierung entweder gar nicht entstehen zu können oder wieder zerstört zu werden.

Zur Isolierung versetzte man die Fraktionen am besten in benzolischer Lösung mit Pikrinsäure. Durch Petrolätherzusatz fällte man das braune Pikrat aus, welches durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol rein gewonnen werden konnte. Der Kohlenwasserstoff addiert je zwei Moleküle Trinitrobenzol, Pikrinsäure oder Styphninsäure. Er, sowie die Additionsprodukte sind sehr schwierig zu reinigen. Letztere zerfallen beim Umkristallisieren aus Alkohol gerne, so daß öfters daneben noch freier Kohlenwasserstoff auskristallisierte. In Chloroform sind die Löslichkeitsunterschiede zwischen Additionsprodukten und den Nitroverbindungen selbst zu gering, deshalb fielen wahrscheinlich Gemische mit diesen aus. Möglicherweise wird auch Kristallchloroform zurückgehalten. Einzig Benzol scheint sich einigermaßen als Lösungsmittel zu eignen. Dennoch gelang es nicht ein ganz reines Styphnat zu bekommen. An der Luft sind die Additionsverbindungen unbeständig und zwar zunehmend in der Reihenfolge: Trinitrobenzolat, Pikrat,

Styphnat. Der Zerfall läßt sich gut mit dem Haitinger'schen Fluoreszenzmikroskop feststellen, da darin die Additionsprodukte sowie die Nitroverbindungen selber keine Fluoreszenzfarbe zeigen, wohl dagegen die Kohlenwasserstoffe und zwar blau. Obwohl schon geringe Mengen des beigemischten Kohlenwasserstoffes erkannt werden können, ist es möglich, daß diese Methode beim Fehlen einer Fluoreszenzfarbe die Einheitlichkeit des Präparates noch nicht beweist, denn es könnten auch Additionsverbindungen mit nur einem Molekül Nitroverbindung beigemengt sein. Diese werden entweder keine oder nur eine kaum wahrnehmbare Fluoreszenz haben. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, daß die anfänglich als rein beurteilten Additionsprodukte, die wir bereits publiziert haben,<sup>36</sup> uns veranlaßten, dem Kohlenwasserstoff die wahrscheinliche Formel  $C_{27}H_{28}$  zuzuschreiben. Nachdem die letzten Dehydrierungen nun eine größere Ausbeute an dieser Substanz erzielten, war es möglich, zuverlässigere Präparate zu erhalten, aus welchen die Zusammensetzung  $C_{25}H_{24}$  bestimmt wurde. Die Lösungen des Kohlenwasserstoffes fluoreszieren nicht. Für die Konstitution desselben kommt auf Grund der Additionsprodukte in Frage: ein substituiertes Dinaphtyl und ein substituiertes Dinaphtyläthan. Dinaphtylmethan addiert nur ein Molekül Pikrinsäure, Dinaphtylstilben dagegen deren drei. Die Löslichkeiten der Dinaphtyläthane und Dinaphtyle zeigen keine charakteristischen Unterschiede. Von den ersteren fluoreszieren alle, von den letzteren dagegen nur das  $\beta$ ,  $\beta$ -Dinaphtyl. Bezüglich des  $C_{25}H_{24}$  lassen sich daraus keine Schlüsse ziehen. Derselbe Kohlenwasserstoff wurde bis jetzt nur noch bei der Dehydrierung der Sumaresinolsäure gefunden.



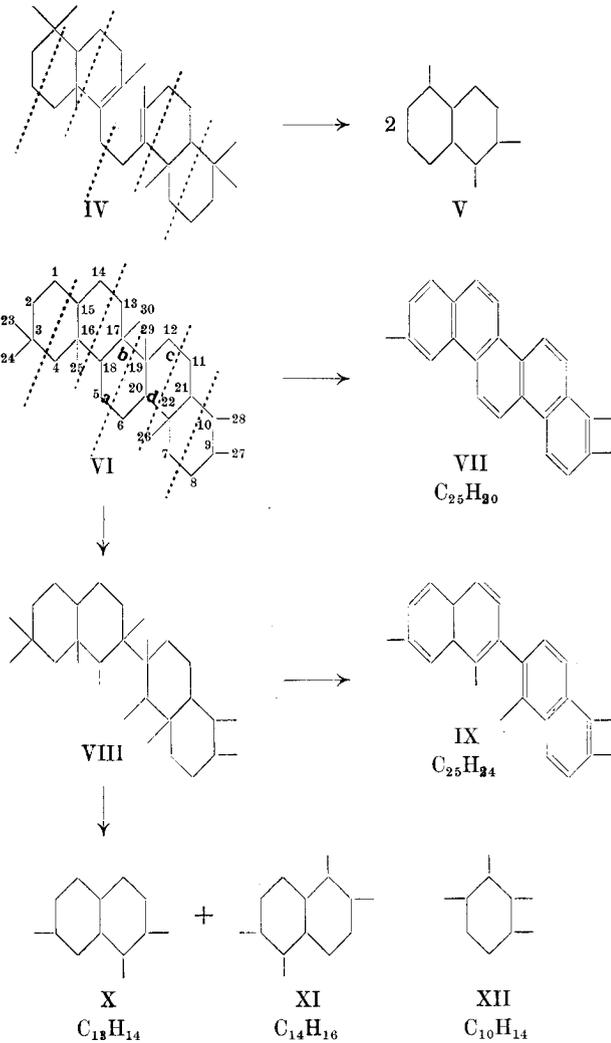
Dieser Kohlenwasserstoff konnte aus den höchstsiedenden Anteilen  $230^{\circ}$ — $260^{\circ}$  (0,3 mm) isoliert werden, er kristallisiert meist schon beim Destillieren. Die Ausbeute vergrößert sich mit zunehmender Temperatur. Da die Substanz in Petroläther unlöslich und selbst in Benzol und dessen Homologen schwer löslich ist, bietet ihre Isolierung keine Schwierigkeiten. Dagegen ist die Reinigung nicht leicht durchzuführen. Die Verunreinigungen lassen sich nur mühsam durch Schütteln der sehr verdünnten benzolischen Lösung

mit konzentrierter Schwefelsäure entfernen. Leider ist diese Methode mit Verlusten verbunden. Der Kohlenwasserstoff kristallisiert in rein weißen Blättchen, die schwach blau fluoreszieren. Dieselbe Substanz wurde auch bei der Dehydrierung von Sumaresinolsäure, Hederagenin und Betulin gefunden. Die Mischproben gaben keine Depressionen. Die physikalischen Eigenschaften sind denen des Picens ähnlich.

Um die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffes zu untersuchen wurde die Oxydation des Picens mit Chromsäure von Bamberger auf diese Substanz übertragen. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt ist vielleicht dem Picenchinon analog, läßt sich aber noch schwerer zur Analyse reinigen als jenes. Durch darauffolgende Oxydation zu einer Picensäure und deren Decarboxylierung müßte man ein Trimethyl-dinaphtyl bekommen, dessen Synthese aussichtsreicher wäre als diejenige des Trimethylpicens.

Da die Kohlenwasserstoffe  $C_{25}H_{24}$  und  $C_{25}H_{20}$  eine ungerade Kohlenstoffatomzahl aufweisen, scheint es ausgeschlossen, daß sie ihre Bildung einer Resynthese verdanken, sie sind daher geeignet, Anhaltspunkte über das Kohlenstoffgerüst zu geben. Um dieses diskutieren zu können, sei noch daran erinnert, daß die Kohlenstoffgerüste der Sesquiterpene und der Diterpene in Isoprenreste aufteilbar sind. Die Konstitutionsaufklärungen in jenen Körperklassen haben dieses Aufbauprinzip bestätigt. Das einzige aufgeklärte Triterpenen, das aliphatische Squalen, erfüllt nach den Arbeiten von Heilbron<sup>37</sup> und Karrer<sup>38</sup> ebenfalls diese Anforderung. Daher hat sie L. Ruzicka auf die cyclischen Triterpene übertragen.

Eine brauchbare Arbeitshypothese hat somit den drei Bedingungen, Aufteilbarkeit in Isoprenreste, pentacyclische Struktur und der Bildung aller beobachteten Dehydrierungsprodukte gerecht zu werden. Dem entspricht der hydrierte Picenring (Formel VI), der aus der Tetracyclosqualenformel<sup>39</sup> (Formel IV) abgeleitet wurde durch schematische Schließung des fünften Ringes und Änderung der Verteilung der vier Kohlenstoffatome in den Seitenketten der zwei äußersten Ringe. Wie das Schema in den Formeln VII bis XII andeutet, lassen sich auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe zwanglos daraus ableiten.



Die Dehydrierung von VI ohne Spaltung des Ringsystems müßte unter Abspaltung der im aromatischen Zustande unmöglichen Seitenketten der quarternären Kohlenstoffatome ein Trimethylpicen  $C_{25}H_{20}$  (VII) liefern. Die Dehydrierung kann aber auch über die Spaltung der Bindung a verlaufen. Die analoge Reaktion im Übergang von Tetracyclosqualen (IV) in 1,2,5-Trimethylnaphtalin (V)

beim Dehydrieren mit Schwefel oder Selen ist sicher nachgewiesen. Dadurch entsteht einerseits ein Pentamethyl-dinaphtyl  $C_{25}H_{24}$  (IX), andererseits Sapotalin (X) und das 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphtalin (XI), je nachdem Spaltung der Bindung b oder die Abspaltung der zwei mittleren Methylgruppen erfolgt. Die Bildung des Tetramethylbenzols würde sich durch die Spaltung des Ringsystems bei c und d erklären lassen. Dabei könnte noch das 3,8-Dimethylphenanthren entstehen. Da die Ausbeute an methyliertem Benzol sehr gering ist, so kann die kleine Menge Dimethylphenanthren leicht durch die Nebenprodukte der Isolierung entzogen worden sein.

Würde nun die Bindung b gespalten, so müßte ein Pentamethyl-dinaphtyl-äthan entstehen, an Stelle des Pentamethyl-dinaphtyls. Die Formel  $C_{25}H_{24}$  ist nun aber schon so gut fundiert, daß diese Möglichkeit nicht mehr in Betracht kommt. Dadurch gewinnt die hydrierte Picenformel an Sicherheit. Während das Dinaphtyläthan ( $C_{27}H_{28}$ ) auch durch Zusammenschweißen zweier methylierter Naphthaline hätte erklärt werden können, fällt diese Entstehungsweise für das Dinaphtyl (IX) als äußerst unwahrscheinlich außer Betracht.

Die aus den Dehydrierungsprodukten abgeleiteten Kohlenstoffgerüste der Sesquiterpene und einiger Diterpene konnten in der Folge durch die Oxydation bewiesen werden. Es liegt somit kein Grund vor, das eben abgeleitete Kohlenstoffgerüst der Siarasinol-säure, welches anscheinend dasjenige aller oder doch der meisten Triterpene ist, als ganz unbegründet zu betrachten. Die Aufgabe der Zukunft wird sein, den endgültigen Beweis durch den oxydativen Abbau zu erbringen.

## Experimenteller Teil.

### Die Gewinnung der Siaresinolsäure aus dem Benzoeharz.

Ausgehend von den Literaturangaben wurde folgende Vorschrift zur Verarbeitung größerer Materialmengen ausgearbeitet. Es wurden so im ganzen 65 kg „Benzoe Siam in Massa“ der Firma Gehe & Co. verarbeitet.

Je 2 kg Harz wurden gepulvert, in 1 l heißem Alkohol gelöst und auf einer mit grobmaschigem Leinen bedeckten Nutsche von den Holzbestandteilen und anderen unlöslichen Verunreinigungen getrennt, die zusammen etwa 300 g betragen. Die so erhaltene Lösung aus 8 kg Rohharz wurde mit einer Lösung von 5 kg technischem Natriumhydroxyd in 72 l Wasser während 3 Stunden in einem Steinguttopf auf 70°—80° erhitzt, wobei ständig gerührt wurde. Als Heizquelle diente eine Bleischlange, durch die Dampf geleitet wurde. Das Siaresinolnatrium fällt aus der Lauge in flockigem Zustande aus, während die anderen Bestandteile in der braunen Lösung bleiben. Mit einem Heber wurde das noch heiße Gemisch auf eine etwa 30 l fassende Steingutnutsche gebracht und so das schwerlösliche Salz in relativ reiner Form erhalten. Vorversuche zeigten, daß beim Arbeiten in der Kälte das Salz durch dunkel gefärbte Beimengungen verunreinigt bleibt, die sich nachher nur schwer entfernen lassen. Das Salz wurde mit etwas Natronlauge und dann mit Eiswasser nachgewaschen. Die Reinheit des so gewonnenen Siaresinolnatriums ist bedeutend schlechter als bei Verarbeiten von nur 1 kg Harz in einer Portion. Man erwärmt es daher mit Vorteil nochmals mit 1 l 10 prozentiger Natronlauge, filtriert wiederum heiß und wäscht nach. Das noch nasse amorphe Natriumsalz (ca. 420 g, trocken ca. 320 g) wurde mit 500 cm<sup>3</sup>

80 prozentigem Aceton erwärmt, wobei die ganze Masse kristallisiert wurde. Aus dem dunkel gefärbten Filtrat ließ sich durch Einengen der Lösung nur noch wenig Natriumsalz gewinnen. Die ganze Ausbeute betrug etwa 290 g, das sind 4,2 Prozent bezogen auf Reinharz und 3,6 Prozent bezogen auf Rohharz. Dieses Salz reinigte man weiter durch 3—4 maliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei folgendermaßen verfahren wurde. Etwa 100 g Substanz wurden heiß in 200 cm<sup>3</sup> 95 prozentigem Alkohol gelöst und dann Wasser bis zur Trübung zugegeben. Nach einiger Zeit ballte sich die die Trübung verursachende Substanz zusammen und die Lösung wurde darauf noch heiß rasch filtriert. Auf dem Filter blieb eine kleine Menge eines amorphen dunkelgefärbten Rückstandes und das Filtrat erstarrte in der Kälte zu einer weißen Kristallmasse. Deren Schmelzpunkt 335° stimmt mit den Literaturangaben überein.

Die Siaresinolsäure wurde daraus nach den Angaben von Zinke und Lieb gewonnen, indem man die alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzte. Der getrocknete, amorph aussehende Niederschlag kristallisiert aus Eisessig in langen Nadeln. Die so erhaltene Siaresinolessigsäure lieferte bei einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol die Siaresinolsäure vom Schmelzpunkt 278° (n. korr.).

### Die Zusammensetzung der Siaresinolsäure.

Reinste Siaresinolessigsäure wurde 4 mal aus einem Gemisch von  $\frac{3}{4}$  Alkohol und  $\frac{1}{4}$  Chloroform umkristallisiert, indem beim teilweisen Eindunsten das Chloroform vollständig wegdestillierte. In der Kälte schied sich die Siaresinolsäure in körnigen Kristallen aus. Die Säure zersetzt sich beim Schmelzen rasch unter Kohlendioxyd-Abspaltung, was schon bei kurzem Erhitzen auf 10° unter dem Schmelzpunkt unter Bräunung auftritt. Dieser wurde daher auf dem Mikroschmelzpunktapparat von Reichert unter folgenden Bedingungen ermittelt.

Der Objektträger wurde bei 150° aufgelegt, die Substanz bei 280°. Die Anheizgeschwindigkeit betrug 2° pro Minute. Bei 294°

bis 295° trat rasches Zusammenfallen zu einer farblosen Schmelze ein, welche sich allmählich braun färbte. Es sind folgende Korrekturen anzubringen:

Für Kupferblock      — 13,5° = 281,0°  
 korrigierter Fp.      — 2,5° = 292,9°.

Die vakuumexsikkatortrockene Substanz wurde bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd auf 115° erhitzt und nach je 10 Stunden wieder gewogen. Der dabei beobachtete Gewichtsverlust betrug nach 30 Stunden 0,035 Prozent, wonach die Substanz gewichtskonstant war. Eine Probe dieses Präparates, welches unter gleichen Bedingungen 10 Stunden auf 140° erhitzt wurde, verfärbte sich ohne deutliche Gewichtsabnahme. (F 1105)

3,367 mg Substanz gaben	9,44 mg CO <sub>2</sub> und	3,04 mg H <sub>2</sub> O
3,198 mg    "    "	8,96 mg CO <sub>2</sub> "	2,98 mg H <sub>2</sub> O
3,592 mg    "    "	10,08 mg CO <sub>2</sub> "	3,24 mg H <sub>2</sub> O
3,484 mg    "    "	9,78 mg CO <sub>2</sub> "	3,17 mg H <sub>2</sub> O

Gef. C 76,46, 76,41, 76,53, 76,56 %; H 10,10, 10,11, 10,10, 10,18 %

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,53	H 9,86 %
C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	" C 76,20	H 10,24 %

### Titration.

Als Testsubstanz wurde Dextropimarsäure verwendet, so daß nach jeder Titration der Siaresinolsäure eine solche von Dextropimarsäure vorgenommen wurde. Bei Verwendung von 0,01 n-Natronlauge waren keine übereinstimmenden Resultate zu erzielen, da durch das Verhältnis der Lösungsmittelmenge zu der Menge hinzukommender Lauge (etwa 3 : 4) die Löslichkeit des entstehenden Natriumsalzes so weit herabgesetzt wurde, daß sich schon in der Siedehitze ein Niederschlag bildete. Erst nachdem die Titration in einer größeren Menge Alkohol mit 0,02 n-Kalilauge ausgeführt wurde, lagen die Werte innerhalb enger Grenzen. Das Endverhältnis Wasser zu Alkohol war in diesem Falle etwa 10 : 4.

39,44 mg Substanz verbrauchten	4,189 cm <sup>3</sup> 0,02-n KOH
39,345 mg    "    "	4,173 cm <sup>3</sup> 0,02-n KOH
38,88 mg    "    "	4,116 cm <sup>3</sup> 0,02-n KOH

gefundene Molekulargewichte 470,8, 471,5 472,3

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 470,4
C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	" 472,4
C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	" 486,4

## Die Ester der Siaresinolsäure.

Darstellung des Äthylesters mit Äthyljodid.

Um das Silbersalz darzustellen, wurde nach der Vorschrift von Zinke das Natriumsalz in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Silbernitrat versetzt und die Fällung durch Hinzufügen von Wasser vervollständigt. Der gelatinöse Niederschlag wurde gut abgepreßt und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

6g Silbersalz, in 200 cm<sup>3</sup> absolutem Äther suspendiert, wurden mit 3,5 g Äthyljodid unter Rückfluß 3 Stunden gekocht. Da der Ester in Äther nur mäßig löslich ist, wurde der abfiltrierte Rückstand nochmals mit Essigester heiß extrahiert. Die Lösungen wurden mit Natronlauge und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen blieben 3,2 g Ester zurück, was einer Ausbeute von 60,9 Prozent entspricht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Petroläther und Essigester und Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsikkator schmolz die Substanz konstant bei 114°, wobei schwaches Schäumen zu beobachten war (Zinke: Fp. 108°). Nach dem Trocknen in gepulvertem Zustand bei 11 mm, 98°, während 20 Stunden über Pentoxyd und Kaliumhydroxyd, schmolz der Ester bei 173°—174° zusammen ohne zu schäumen oder Blasen zu bilden.

3,676 mg Substanz gaben	10,165 mg CO <sub>2</sub>	und	3,48 mg H <sub>2</sub> O
	Gef. C 75,41		H 10,60%
	Ber. C 77,04		H 10,11%



Die Substanz war demnach noch unrein oder wasserhaltig, weshalb erneut durch Umkristallisieren, diesmal aus Alkohol, gereinigt wurde. Nach dem vierten Male war bei exsikkatortrockener Substanz beim Schmelzen folgendes zu beobachten: bei 113° sinterte die Masse zusammen und wurde durchsichtig, um sich bei 150° wieder zu trüben. Beim Sintern wurden Blasen entwickelt. Bei 175° schmolz der Körper zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Es ist anzunehmen, daß bei 113° Kristallwasser ausgetrieben wird, was beim Trocknen bei höherer Temperatur nur mehr oder weniger gelingt.

2 Stunden, 14 mm	87°, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	Fp. 120—125°
+ 7 „ 11 mm	100°, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	Fp. 174—175°
+ 8 „ 11 mm	126°, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,	Fp. 175—176°.

Bei weiterem Trocknen stieg der Schmelzpunkt nicht mehr.

3,613 mg Substanz gaben 3,35 mg CO<sub>2</sub> und 10,22 mg H<sub>2</sub>O (F 900)

	Gef. C 77,15	H 10,40 %
C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 77,04	H 10,11 %
C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	„ C 76,74	H 10,47 %
C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	„ C 76,98	H 10,58 %.

4,767 mg Substanz gaben 2,568 mg AgJ

	Gef. 10,32 % OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 9,036 %.

21,47 mg Substanz gaben 1,868 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm

28,712 mg „ „ 2,30 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm

	Gef. 6,65, 6,10 % OH
C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 6,80 % für 2 OH.

#### Verseifung des Äthylesters.

0,3090 g Substanz wurden mit 10 cm<sup>3</sup> n-alkoholischer Natronlauge 3 Stunden gekocht.

Zur Neutralisation wurden an n/10 Salzsäure verbraucht:

Blindversuch:	96,5 cm <sup>3</sup>
Vollversuch:	96,6 cm <sup>3</sup>

0,2072 g Substanz wurden mit 2 cm<sup>3</sup> 10 prozentiger alkoholischer Kalilauge gekocht, während 8 Stunden.

Zur Neutralisation wurden an n/10 Salzsäure verbraucht:

Blindversuch:	30,7 cm <sup>3</sup>
Vollversuch:	30,1 cm <sup>3</sup>

Der Ester wurde nicht verseift und war nach der Isolierung identisch mit unbehandelter Substanz.

#### Darstellung des Methylesters.

##### a) Mit Dimethylsulfat.

Um diesen Ester leichter zugänglich zu machen, wurde versucht mit Dimethylsulfat zu arbeiten, obwohl die Salze schlecht löslich sind. Das verwendete Kaliumsalz wurde folgendermaßen erhalten. Man löste die Siarésinolsäure in Methylalkohol, dem Kalilauge zugesetzt worden war. Um die Löslichkeit des Salzes sowie der Hydrolyse herabzumindern, wurde die heiße Lösung noch

mit überschüssiger Kalilauge versetzt. In der Kälte schied sich das Salz in Nadeln ab. Zur weiteren Reinigung kristallisierte ich jeweils 80 g Siaresinolkalium aus 650 cm<sup>3</sup> 70 prozentigem Aceton um. Dieses Salz ist etwa 6 mal leichter löslich als das Natriumsalz und hydrolysiert auch leichter wie dieses, nämlich schon beim Stehen im kalten Wasser.

1. 6 g Siaresinolkalium, in 100 cm<sup>3</sup> Wasser suspendiert, wurden mit 1,7 g Dimethylsulfat (in 3 Portionen zugegeben) bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach einer Stunde verdichtete sich die Suspension zu einem Brei, der weitere 9 Stunden geschüttelt wurde. Hierauf abgenutscht, blieben 6,5 g zurück, von denen 4,5 g in Essigester löslich waren. Der ungelöste Rückstand wurde mit Äther und Salzsäure geschüttelt bis alles gelöst war. Durch Behandeln der Ätherlösung mit Natronlauge bildeten sich 2,0 g Siaresinolatnatrium zurück. Die Ausbeute betrug demnach 78,6 Prozent. Der Ester wurde durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt.

2. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde die Temperatur auf 50° gesteigert und heftig gerührt. Aus 6 g Salz ließen sich so 1,5 g Ester gewinnen. Die schlechte Ausbeute von 26,5 Prozent rührt von der raschen Hydrolysierbarkeit des Siaresinolkaliums bei erhöhter Temperatur her.

3. 10 g Kaliumsalz, in 100 cm<sup>3</sup> Methylalkohol warm gelöst, wurden portionenweise mit 3 g Dimethylsulfat versetzt und schwach alkalisch gemacht. Nach einer Stunde Kochen gab man erneut Dimethylsulfat und Kalilauge zu. Nachdem das überschüssige Dimethylsulfat mit Kalilauge zerstört und die heiße Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt worden war, schieden sich nach dem Erkalten weiße körnige Kristalle des Methylesters ab. Die getrocknete Substanz wurde in Chloroform aufgenommen und mit Kalilauge vorsichtig geschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Wegdestillieren des Äthers hinterblieben 8,2 g Ester, was einer Ausbeute von 86,2 Prozent entspricht.

In der Folge wurde immer in größeren Ansätzen bis zu 100 g Kaliumsalz verestert. Nimmt man von Anfang an weniger Methylalkohol, so scheidet sich der Ester ohne Wasserzusatz in der Hitze im Reaktionsgemisch ab. Die Ausbeute kann beim Zugeben des

Dimethylsulfates in kleineren aber häufigeren Portionen bis auf 97,8 Prozent gesteigert werden.

b) Mit Diazomethan.

4. Liegt ganz reine Siaresinolsäure vor, so empfiehlt es sich, mit Diazomethan zu verestern. 10 g Siaresinolsäure wurden in 600 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst. Dazu destillierte man Diazomethan, das aus 5 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan in 70 cm<sup>3</sup> Äther durch Zutropfen von 6 cm<sup>3</sup> 25prozentiger methylalkoholischer Kalilauge entwickelt wurde. Nachdem ein geringer Überschuß an Diazomethan hinzudestilliert worden war, blieb das Reaktionsgemisch gelb gefärbt. Proben, die nach jeder Stunde entnommen wurden, zeigten, daß die vollständige Veresterung etwa 6 Stunden dauert. Die ätherische Lösung wurde mit einem Tropfen Essigsäure entfärbt und mit Natronlauge geschüttelt. Es ließ sich keine meßbare Menge unveränderte Säure zurückgewinnen. Nach dem Eindampfen hinterblieben 10 g Ester vom Schmelzpunkt 179°, der bei weiterem Umkristallisieren konstant blieb.

Der Ester wurde aus Methylalkohol oder Aceton mit Wasser oder durch Einengen umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt bis 179° (n. korr.) oder 182° (korr.) anstieg. Zinkes, über das Silber-salz dargestellte Methylester schmolz bei 169°—170°. Der Ester ist nur in Chloroform kalt leicht, in Methylalkohol und Essigester ziemlich, in allen andern Lösungsmitteln schwer löslich. Er hält ebenfalls hartnäckig Kristallwasser zurück, das sich bei 160° jedoch verflüchtigt, was beim Schmelzen durch Sintern und später Wiedererstarren zu beobachten ist. Dagegen zeigt die wasserhaltige Substanz nicht wie der Äthylester einen tieferen Schmelzpunkt.

Es wurden verschieden lang getrocknete Ester analysiert.

Getrocknet bei:

100°, 14 mm, 8 Stunden

3,455 mg Substanz gaben 9,62 mg CO<sub>2</sub> und 3,175 mg H<sub>2</sub>O

3,751 mg „ „ 10,46 mg CO<sub>2</sub> „ 3,45 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 75,94, 76,05 H 10,29, 10,33 %.

128°, 14 mm, 18 Stunden

3,440 mg Substanz gaben 9,61 mg CO<sub>2</sub> und 3,32 mg H<sub>2</sub>O

3,755 mg „ „ 10,48 mg CO<sub>2</sub> „ 3,65 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 76,19, 76,12 H 10,80, 10,88 %

9,741 mg Substanz gaben 1,03 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm

Gef. 8,07 % OH.

135°, 12 mm, 10 Stunden

3,705 mg Substanz gaben 10,315 mg CO<sub>2</sub> und 3,44 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 75,93      H 10,40 %

11,581 mg Substanz gaben 0,447 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm  
 Gef. 2,95 % OH.

155°, 12 mm, 16 Stunden

3,668 mg Substanz gaben 10,34 mg CO<sub>2</sub> und 3,42 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 76,88      H 10,43 %.

9,480 mg Substanz gaben 5,329 mg AgJ  
 Gef. 7,42 % OCH<sub>3</sub>.

Alle 4 Substanzen waren aus demselben Präparat gewonnen worden.  
 Ein weiteres Präparat zeigte folgende Werte:

155°, 0,15 mm, 10 Stunden (F 1293)

3,030 mg Substanz gaben 8,49 mg CO<sub>2</sub> und 2,80 mg H<sub>2</sub>O

3,036 mg      „      „      8,525 mg CO<sub>2</sub>      „      2,81 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 76,42, 76,48      H 10,34, 10,36 %.

155°, 0,15 mm, 33 Stunden (F 1335)

3,110 mg Substanz gaben 8,79 mg CO<sub>2</sub> und 2,75 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 77,08      H 9,90 %

C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,80	H 9,99 %	OCH <sub>3</sub> 6,40 %
C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	„ C 76,48	H 10,36 %	
C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	„ C 76,74	H 10,47 %	
C <sub>32</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	„ C 77,04	H 10,11 %	

### Molekularrefraktionen.

Vom Methyl ester wurden die Substanzen F 1293 und F 1335  
 etwas oberhalb ihrer Schmelztemperaturen gemessen.

F 1293     $d_4^{185,4^{\circ}} = 1,0377$                        $n_D^{179,6^{\circ}} = 1,4975$   
            $n_D^{185,4^{\circ}} = 1,4992$                        $n_D^{192,1^{\circ}} = 1,5007$ .

Temperaturkoeffizient für  $n = 0,00026$  pro 1°.

Gef. für C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>     $M_D^{185,4^{\circ}} = 137,26$     für C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>     $M_D^{185,4^{\circ}} = 137,83$ .

F 1335     $d_4^{185,7^{\circ}} = 1,0394$                        $n_D^{187,5^{\circ}} = 1,4987$   
            $n_D^{185,7^{\circ}} = 1,4992$                        $n_D^{194,7^{\circ}} = 1,4965$ .

Temperaturkoeffizient für  $n = 0,00035$ .

Gef. für C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>     $M_D^{185,7^{\circ}} = 136,88$     für C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>     $M_D^{185,7^{\circ}} = 137,45$ .

Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	1 = 136,39	EM <sub>D</sub> = + 0,51, + 0,87
C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	2 = 138,02	EM <sub>D</sub> = - 1,14, - 0,76
C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	1 = 138,59	EM <sub>D</sub> = - 1,14, - 0,76.

Vom Äthylester wurde die Substanz F 900 gemessen.

$$\begin{array}{ll} d_4^{184,4^{\circ}} = 1,0247 & n_D^{180,0^{\circ}} = 1,4951 \\ n_D^{184,4^{\circ}} = 1,4938 & n_D^{190,0^{\circ}} = 1,4922. \end{array}$$

Temperaturkoeffizient für  $n = 0,00029$ .

$$\begin{array}{ll} \text{Gef. für } C_{32}H_{50}O_4 & M_D^{184,4^{\circ}} = 141,55 \quad \text{für } C_{32}H_{52}O_4 \quad M_D^{184,4^{\circ}} = 142,12. \\ \text{Ber. für } C_{32}H_{50}O_4 & 1 = 141,01 \quad EM_D = + 0,54 \\ C_{32}H_{50}O_4 & 2 = 142,74 \quad EM_D = - 1,19 \\ C_{32}H_{52}O_4 & 1 = 143,21 \quad EM_D = - 1,09. \end{array}$$

Drehungen der Ebene des polarisierten Lichtes.

$$\begin{array}{l} \text{Siaresinolsäure: in Aethylalkohol } 1 = 2 \text{ dm, } c = 0,751, \alpha_D^{18^{\circ}} = 0,50^{\circ}, \\ [\alpha]_D = + 33,3^{\circ}. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Methylester: in Chloroform } 1 = 2 \text{ dm, } c = 1,1008, \alpha_D^{18^{\circ}} = 0,98^{\circ}, \\ [\alpha]_D = + 44,9^{\circ}. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Äthylester: in Aethylalkohol } 1 = 2 \text{ dm, } c = 0,695, \alpha_D^{18^{\circ}} = 0,62^{\circ}, \\ [\alpha]_D = + 44,6^{\circ}. \end{array}$$

## Prüfung der Einheitlichkeit der Siaresinolsäure.

Inzwischen waren die Abietinsäure und die Elemisäure als Gemische erkannt worden. Da diese Gefahr prinzipiell bei allen Naturstoffen der Terpenreihe besteht und die vorstehenden Analysen teils auf die Formel  $C_{30}H_{46}O_4$ , teils auf  $C_{31}H_{50}O_4$  passen, war es unumgänglich, die Siaresinolsäure durch systematische Kristallisation zu reinigen.

200 g Essigsäureverbindung vom Schmelzpunkt  $273^{\circ}$ — $274^{\circ}$  wurden in 4,5 kg Eisessig gelöst und durch sukzessives Konzentrieren in drei Fraktionen A—C getrennt, welche jede für sich einmal umkristallisiert wurden und die festen Produkte  $A_1, B_1, C_1$  und die Mutterlaugen  $A_1^*, B_1^*, C_1^*$  ergaben.  $A_1$  wurde aus frischem Eisessig umkristallisiert,  $B_1$  dagegen aus  $A_1^*$ ,  $C_1$  aus  $B_1^*$ . Dadurch ergab sich vorstehendes Schema.

$C_1^*$  und  $C_2^*$  wurden zusammen weiter konzentriert, daraus fiel  $D_1$  aus. Die Mutterlaugen  $D_1^*$  bis  $D_4^*$  enthielten so viel Verunreinigungen, daß keine Säure mehr auskristallisierte. Diese wurde deshalb mit viel Wasser ausgefällt, abfiltriert und in alkoholischer Lösung in das Natriumsalz umgewandelt. Durch sukzessives Ein-



engen erhielt ich die kristallisierten Anteile E<sub>1</sub> bis H<sub>1</sub>. E<sub>4</sub> bis H<sub>4</sub> wurden jeweils in die freie Säure verwandelt und aus den Eisessigmutterlaugen umkristallisiert, für E<sub>4</sub> wurde D<sub>5</sub>\* verwendet. Die Lösungen H<sub>1</sub>\* bis H<sub>4</sub>\* lieferten beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Reihe nach 3 g, 6 g, 2 g, 1 g nicht mehr kristallisierbare saure Substanzen. H<sub>5</sub>\* bis H<sub>7</sub>\* wurden mit viel Wasser versetzt. Die ausgeschiedene Säure reinigte man wieder als Natriumsalz durch Umlösen aus Alkohol bis I<sub>4</sub>. Die hieraus regenerierte Säure kristallisierte man aus den Mutterlaugen der Kolonne H, also I<sub>4</sub> aus H<sub>8</sub> und so fort.

Alle Endglieder der Kolonnen schmolzen zwischen 280° und 282° (n. korr.) und zeigten in Mischproben untereinander keine Depressionen. Zur Analyse wurden A<sub>6</sub>, E<sub>9</sub>, und I<sub>10</sub> ausgewählt. Zur Trennung dieser Präparate von der Essigsäure kristallisierte man sie viermal aus Alkohol um, wobei gleich verfahren wurde, wie beim ersten Siarésinolsäurepräparat F 1105. Aus diesen reinen Säuren wurden mit Diazomethan auch die Ester dargestellt.

A<sub>6</sub>. Säure getrocknet bei 115°, 0,7 mm, 30 Stunden.

2,987 mg Substanz	gaben	8,39 mg CO <sub>2</sub>	und	2,79 mg H <sub>2</sub> O
3,399 mg	„	9,51 mg CO <sub>2</sub>	„	3,12 mg H <sub>2</sub> O
Gef. C	76,60,	76,31	H	10,49, 10,27 %.

Ester getrocknet bei 140°, 0,01 mm, 18 Stunden.

2,841 mg Substanz	gaben	7,97 mg CO <sub>2</sub>	und	2,63 mg H <sub>2</sub> O
Gef. C	76,51	H	10,36 %.	

E<sub>9</sub>. Säure getrocknet bei 115°, 0,7 mm, 30 Stunden.

3,235 mg Substanz	gaben	9,05 mg CO <sub>2</sub>	und	2,96 mg H <sub>2</sub> O
2,991 mg	„	8,36 mg CO <sub>2</sub>	„	2,73 mg H <sub>2</sub> O
Gef. C	76,30,	76,23	H	10,24, 10,21 %.

Ester getrocknet bei 140°, 0,06 mm, 15 Stunden.

3,081 mg Substanz	gaben	8,675 mg CO <sub>2</sub>	und	2,76 mg H <sub>2</sub> O	
	Gef. C	76,79	H	10,02 %	
	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C	76,80	H	9,99 %
	C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	„ C	76,48	H	10,36 %.

I<sub>10</sub>. Säure getrocknet bei 115°, 0,7 mm, 30 Stunden.

3,090 mg Substanz	gaben	8,65 mg CO <sub>2</sub>	und	2,82 mg H <sub>2</sub> O	
3,231 mg	„	9,06 mg CO <sub>2</sub>	„	2,93 mg H <sub>2</sub> O	
3,049 mg	„	8,28 mg CO <sub>2</sub>	„	2,78 mg H <sub>2</sub> O	
Gef. C	76,24,	76,48,	76,58	H	10,22, 10,15, 10,20 %

$C_{30}H_{16}O_4$	Ber. C 76,53	H 9,86 %
$C_{30}H_{18}O_4$	„ C 76,20	H 10,24 %
$C_{31}H_{20}O_4$	„ C 76,48	H 10,36 %

Ester getrocknet bei 140°, 0,06 mm, 15 Stunden.

3,102 mg Substanz gaben 8,615 mg  $CO_2$  und 2,845 mg  $H_2O$   
 Gef. C 75,75                      H 10,27 %.

## Versuche zur Hydrierung.

### Siaresinolsäure.

3,25 g katalytisch reine Siaresinolessigsäure wurden in 300 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 0,1 g Platinoxid in einem Hydrierungskolben auf 70° erwärmt und während 10 Stunden hydriert. Die Säure hatte sich vollständig gelöst. Nach 14 Stunden gab man erneut 0,05 g Platinoxid zu und setzte die Hydrierung noch 8 Stunden fort. Es wurde eine Wasserstoffdifferenz von total 255 cm<sup>3</sup> abgelesen, was der Hydrierung von 2 Doppelbindungen entsprechen würde (256 cm<sup>3</sup>). Nach dem Verdünnen der heißen Lösung des Reaktionsproduktes mit etwas Wasser schieden sich beim Erkalten Kristalle aus, die bei 250°—260° schmolzen. Die fraktionierte Umkristallisation aus 70 prozentigem Aceton ergab eine höchst schmelzende Fraktion von 260°—263°, die tiefste Fraktion schmolz bei 256°—258°. Die erstgenannte wurde analysiert.

3,454 mg Substanz gaben 9,65 mg  $CO_2$  und 3,16 mg  $H_2O$   
   Gef. C 76,20                      H 10,24 %  
 $C_{30}H_{18}O_4$                       Ber. C 76,20                      H 10,24 %.

Nun wurden jedoch sämtliche Fraktionen mehrere Male aus Eisessig umgelöst, wobei alle Schmelzpunkte stiegen bis auf 278°—279°.

Das Produkt einer zweiten Hydrierung, die analog verlief, schmolz nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 276°—277°. Alle diese Substanzen ergaben mit reiner Siaresinolsäure keine Depression. Auch das Fluoreszenzmikroskop unterschied sie nicht von reinem Ausgangsmaterial, so daß angenommen werden mußte, daß die Hydrierung nicht eingetreten war. Eine geringe Menge wird

wohl verändert worden sein, die nachher den Schmelzpunkt in der angegebenen Weise erniedrigte. Die Substanzen zeigten auch mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung, scheinbar weniger stark und erst in der Wärme.

Da die abgelesenen Niveaudifferenzen für den Wasserstoffverbrauch bei der geringen Substanzmenge nur 100—200 cm<sup>3</sup> betragen, können sie auch auf Druckveränderungen innerhalb der großen Apparatur zurückgeführt werden, da die letztere gleichzeitig noch für andere Hydrierungen diene.

#### Siaresinolsäuremethylester.

Wegen der geringen Löslichkeit in Eisessig mußte Essigester verwendet werden. 2,16 g Ester in 250 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel wurden nach Zugabe von 0,1 g Platinoxid bei 60° hydriert. Die Wasserstoffabnahme betrug während 10 Stunden nur 40 cm<sup>3</sup>. Der Katalysator wurde jeden Tag frisch aktiviert. Nach 4 Tagen beobachtete man einen totalen Wasserstoffverbrauch von 210 cm<sup>3</sup>. Erneutes Aktivieren hatte keine Wasserstoffaufnahme mehr zur Folge. Die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge beträgt 217 cm<sup>3</sup>. Trotzdem schied das eingeengte Reaktionsgemisch unveränderten Siaresinolsäuremethylester aus, der schon nach zweimaligem Umlösen bei 178°—179° schmolz. Die Mischprobe mit reinem Methylester zeigte keine Depression.

### Oxydation mit Benzopersäure.

#### Siaresinolsäure.

Zwei Portionen Siaresinolsäure wurden mit einem Überschuß von Benzopersäurelösung in Chloroform mehrere Tage im Dunkeln bei 15° stehen gelassen. Nach verschiedenen Zeiten versetzte man eine Probe mit überschüssiger Kaliumjodidlösung und titrierte mit Natriumthiosulfat zurück. Die Resultate sind in die Tabelle eingetragen.

Da die Trennung der Benzopersäure von den sauren Oxyden einigen Schwierigkeiten begegnet, wurde auf die Isolierung der letzteren verzichtet.

Einwage	0,6254 g	0,4204 g
cm <sup>3</sup> zugesetzter Benzopersäurelösung . . . . .	60 cm <sup>3</sup> 0,209-n	37 cm <sup>3</sup> 0,203-n
Für 1 Atom zu verbrauch. Menge cm <sup>3</sup> 0,1-n Thio- sulfatlösung . . . . .	26,61 cm <sup>3</sup>	17,89 cm <sup>3</sup>
Verbraucht nach	cm <sup>3</sup> Atom	cm <sup>3</sup> Atom
6 Stunden . . . . .	26,7 = 1,0	18,8 = 1,05
24 „ . . . . .	32,7 = 1,23	20,6 = 1,15
48 „ . . . . .	35,1 = 1,32	18,75 = 1,04
72 „ . . . . .	36,2 = 1,36	18,75 = 1,04
96 „ . . . . .	38,1 = 1,46	17,00 = 0,95

Siaresinolsäuremethylester.

Um neutrale Oxyde zu bekommen, verwendete man Methylester zur Oxydation. Die Portionen a und b wurden bei 15° zur Reaktion gebracht, c dagegen bei -15°.

Einwage	a) 3,0638	b) 2,9946	c) 2,9932
cm <sup>3</sup> zugesetzter Benzopersäurelösung . . . . .	70 cm <sup>3</sup> 0,72-n	37 cm <sup>3</sup> 1,07-n	37 cm <sup>3</sup> 1,07-n
Für 1 Atom zu verbrauch. Menge cm <sup>3</sup> 0,1-n Thio- sulfatlösung . . . . .	130,26 cm <sup>3</sup>	127,33 cm <sup>3</sup>	127,27 cm <sup>3</sup>
Verbraucht nach	cm <sup>3</sup> Atom	cm <sup>3</sup> Atom	cm <sup>3</sup> Atom
6 Stunden . . . . .	150,5 = 1,15	136,8 = 1,08	133,0 = 1,04
24 „ . . . . .	150,4 = 1,15	138,7 = 1,09	138,7 = 1,09
48 „ . . . . .	151,2 = 1,16	134,9 = 1,06	134,7 = 1,06
72 „ . . . . .	157,4 = 1,20	132,0 = 1,03	137,2 = 1,07
96 „ . . . . .	171,4 = 1,31	127,3 = 1,00	136,8 = 1,07

Die Chloroformlösungen wurden wiederholt mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat dunstete man die Lösung im Vakuum ein. Der glasige Rückstand ließ sich aus Essigester kristallisieren. Auch dieser Körper enthielt Kristallwasser, was sich beim Schmelzen beobachten ließ. Bei 130° sinterte die Substanz zusammen unter Blasenbildung, erstarrte aber bald wieder in Kristallen, die bei

207°—208° schmolzen. Nach dem Trocknen bei 117°, 0,1 mm, während 6 Stunden, war die Substanz gewichtskonstant. Der Schmelzpunkt blieb unverändert 212° korr. Diese Fähigkeit, so leicht getrocknet zu werden ist, da es sich auch um einen Ester handelt, auffällig und steht im Gegensatz zum Siaresinolsäureester. Alle drei Oxydre sind identisch, sie färben sich in alkoholischer oder in Chloroformlösung mit Tetranitromethan nicht mehr, scheinen also gesättigt zu sein. Das Präparat aus dem Versuch b) wurde analysiert.

3,251 mg Substanz gaben 8,845 mg CO<sub>2</sub> und 2,79 mg H<sub>2</sub>O

	Gef. C 74,20	H 9,60 %
C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 74,34	H 9,67 %
C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	„ C 74,03	H 10,03 %.

Drehung: in Chloroform  $l = 2$  dm,  $c = 0,478$ ,  $\alpha_D^{18^\circ} = 0,28^\circ$ ,  
 $[\alpha]_D = +29^\circ$ .

## Oxydation mit Chromsäure.

### Oxydation

der Siaresinolsäure zur Allosiaresinonsäure.

a) Nach Zinke und Lieb.

10 g Siaresinolessigsäure löste man nach der Vorschrift von Zinke in einem Liter Eisessig und tropfte bei 55° 10 g Chromsäurelösung zu. Nach einer Stunde wurde auf die Hälfte des Volumens eingedampft und mit Wasser auf zwei Liter verdünnt. Nach 2 Tagen schieden sich gelblichweiße Flocken aus, die getrocknet 2 g betrug. Nach nochmaligem Verdünnen konnten noch 3 g einer stark gelben Substanz erhalten werden, die zur Reinigung mehrmals in Äther aufgenommen und mit verdünntem Alkali wieder ausgezogen wurden. Trotzdem blieb dieser Teil des Oxydationsproduktes harzig und konnte auf keine Weise kristallisiert werden. Die zuerst erhaltenen 2 g wurden ebenfalls wie oben gereinigt und ließen sich hierauf aus Essigester oder Aceton beim Eindunstenlassen kristallisiert erhalten, allerdings nur unter großen Verlusten. Diese 0,7 g wiegende Menge konnte nun aus Eisessig umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt stieg dabei bis 304°—308°.

Dieselbe Reaktion bei 20° vollzogen, brachte eine etwas bessere Ausbeute an kristallisiertem Produkt, während bei 70° die Ver-

harzung so stark wurde, daß aus 10 g Siaresinolsäure nur noch 0,2 g Oxydationsprodukt kristallisiert erhalten werden konnten.

b) Mit Schwefelsäurezusatz.

10 g Siaresinolessigsäure, in 750 cm<sup>3</sup> Eisessig warm gelöst, wurden nach dem Erkalten tropfenweise und unter Rühren mit 4 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Hierauf ließ man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 10 g Chromsäure in 3 cm<sup>3</sup> Wasser, die noch mit Eisessig verdünnt worden war, zutropfen. Da sich das Reaktionsgemisch schwach erwärmt, mußte von Zeit zu Zeit mit Wasser gekühlt werden. Nach dem Verbrauch der Hälfte der Chromsäurelösung wurde diese nicht mehr sofort entfärbt. Nachdem die 8 g Chromsäure entsprechende Lösungsmenge zuge-  
tropft war, trat keine Entfärbung mehr ein. Während dieser Reaktion hatte sich am Boden ein dunkelgrünes Harz abgeschieden, welches sich beim Verdünnen mit Wasser auf das doppelte Volumen löste. Gleichzeitig schied sich das Oxydationsprodukt in rein weißen Flocken aus. Diese 8,1 g wiegende Substanz wurde mit Äther behandelt. Dabei ging 1 g nicht in Lösung. Dieses Pulver schmolz bei 270°—280°, konnte jedoch nicht gut gereinigt werden. Die ätherische Lösung wurde nun mit n/4 Kalilauge behandelt. Der hellbraune, noch etwas ätherhaltige Auszug schied nach vorsichtiger Zugabe von konzentrierter Kalilauge nach einigem Stehen weiße Nadeln des Kaliumsalzes ab. Dieses in Aceton gelöst, hydrolisierte beim starken Verdünnen mit Wasser in der etwa 30 prozentigen Acetonlösung. Beim vorsichtigen Ansäuern entstand eine Trübung, die beim Erwärmen wieder verschwand, worauf ein Kristallbrei entstand. Diese rohe Säure schmolz bei 250°—270°. Sie ließ sich aus 60 prozentiger Essigsäure umkristallisieren. Der Körper zersetzt sich beim langsamen Schmelzen unter Bräunung. Bei einer Anheizgeschwindigkeit von 6° pro Minute dagegen läßt sich bei 212°—215° eine farblose Schmelze erhalten. Wie die folgenden Analysen zeigen, ist zu scharfes Trocknen nicht angängig.

Getrocknet bei 200°, 12 mm, 10 Stunden. Fp. 306°—308°.

3,550 mg Substanz gaben	10,10 mg CO <sub>2</sub>	und 3,06 mg H <sub>2</sub> O
	Gef. C 77,59	H 9,65 %
	Ber. C 76,86	H 9,47 %
20,936 mg Substanz gaben	0,972 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	0°/760 mm
	Gef. OH 3,52 %	

Getrocknet bei 140°, 12 mm, 6 Stunden. Fp. 312°—315°.

4,041 mg Substanz gaben	11,41 mg CO <sub>2</sub> und	3,46 mg H <sub>2</sub> O
3,732 mg „ „	10,49 mg CO <sub>2</sub> „	3,28 mg H <sub>2</sub> O
3,938 mg „ „	11,06 mg CO <sub>2</sub> „	3,40 mg H <sub>2</sub> O
	Gef. C 77,01, 76,66, 76,60	H 9,58, 9,84, 9,66 %
C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,86	H 9,47 %.

12,985 mg Substanz gaben	0,426 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> 0°/760 mm
19,50 mg „ „	0,86 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> 0°/760 mm
	Gef. OH 2,5, 3,4 %
C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	Ber. OH 3,63 %.

7,578 mg Substanz verbrauchten	0,838 cm <sup>3</sup> n/50 NaOH
23,022 mg „ „	5,45 cm <sup>3</sup> n/100 NaOH
	Gef. Aequ. Gew. 452, 451
C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 468,4.

Drehung: in Aethylalkohol 1 = 2 dm, c = 0,486, α<sub>D</sub><sup>18°</sup> = 2,70°,  
 [α]<sub>D</sub> = -278°.

in Chloroform 1 = 1 dm, c = 0,4792, α<sub>D</sub><sup>18°</sup> = 0,93°,  
 [α]<sub>D</sub> = -193,8°.

(Zinke: [α]<sub>D</sub> = -193,8°.)

Methylester der Ketosäure (Siaresinonsäuremethylester).

Die reinste Säure wurde in der üblichen Weise mit 1 prozentiger Diazomethanlösung verestert. Nach 6 maligem Umlösen aus Methylalkohol schmolz der Ester bei 205°—206° n. korr. oder 209° korr. Das analoge Produkt von Zinke war amorph und zeigte einen Fp. 186°—187°.

Getrocknet bei 130°, 14 mm, 15 Stunden.

3,67 mg Substanz gaben	10,345 mg CO <sub>2</sub> und	3,24 mg H <sub>2</sub> O
	Gef. C 76,83	H 9,88 %
C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 77,15	H 9,61 %.

6,360 mg Substanz gaben	3,272 mg AgJ
	Gef. OCH <sub>3</sub> 6,79 %
C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. OCH <sub>3</sub> 6,43 %.

9,214 mg Substanz ergaben	0,615 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> 0°/760 mm
	Gef. OH 5,1 %
C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	Ber. 1 OH 3,53 %.

Drehung: in Chloroform 1 = 1 dm, c = 0,3616, α<sub>D</sub><sup>18°</sup> = 0,504°,  
 [α]<sub>D</sub> = +139,8°.

Oxydation des Siaresinolsäuremethylesters zum Siaresinonsäuremethylester.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet wie beim vorhergehenden Versuch, mit Siaresinolessigsäure. 2 g Ester verbrauchten etwa 0,8 g Chromsäure, die Reaktion ging etwas langsamer vor sich. Nach dem Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser schieden sich direkt 1,8 g weiße Nadeln ab. Diese waren in kaltem Äther und kaltem Essigester schwer löslich, in einer 50 procentigen Mischung der beiden Lösungsmittel ist die Löslichkeit eine sehr gute. Mit Natronlauge ließ sich nur wenig einer Säure ausziehen, die aber nicht kristallisiert werden konnte. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wurde 6 mal aus Methylalkohol umkristallisiert und schmolz bei  $207^{\circ}$ — $208^{\circ}$  n. korr. oder  $212^{\circ}$  korr. Die Mischprobe mit dem Ester der Oxydationssäure zeigte keine Depression.

Getrocknet bei  $140^{\circ}$ , 12 mm, 13 Stunden.

3,478 m Substanz gaben 9,82 mg  $\text{CO}_2$  und 2,94 mg  $\text{H}_2\text{O}$

Gef. C 77,01 H 9,46%

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_4$  Ber. C 77,15 H 9,61%

$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$  „ C 76,87 H 9,46%.

9,250 mg Substanz gaben 4,058 mg AgJ

Gef.  $\text{OCH}_3$  5,79%

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_4$  Ber.  $\text{OCH}_3$  6,43%.

13,578 mg Substanz gaben 1,178  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_4$   $0^{\circ}/760$  mm

13,589 mg „ „ 0,66  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_4$   $0^{\circ}/760$  mm

Gef. OH 6,6, 3,7%

$\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_4$  Ber. 1 OH 3,53%.

Drehung: in Chloroform  $l = 1$  dm,  $c = 0,6420$ ,  $\alpha_D^{18^{\circ}} = 0,90^{\circ}$

$[\alpha]_D = +140,5^{\circ}$ .

Oxim des Ketoesters.

1 g Ketoester, in 200  $\text{cm}^3$  Methylalkohol gelöst, wurden warm mit einer wäßrigen Lösung von 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,8 g Natriumacetat versetzt und nach Zugabe von 20  $\text{cm}^3$  Wasser eine Stunde am Wasserbade erwärmt. Nach 3 Stunden schieden sich 0,9 g blättrige Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei  $226^{\circ}$ — $228^{\circ}$  schmolzen. Das Produkt ist in Petroläther nicht, in Benzol ziemlich, in Essigester leicht löslich.



Getrocknet bei 140°, 0,1 mm, 20 Stunden.

3,434 mg Substanz gaben 8,86 mg CO<sub>2</sub> und 2,90 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 70,36      H 9,47 %  
C<sub>82</sub>H<sub>49</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>      Ber. C 71,19      H 9,15 %.

Dieselbe Substanz wurde noch dreimal auf dieselbe Weise umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 236°—237° (n. korr.) stieg.

Getrocknet bei 140°, 0,1 mm, 10 Stunden.

2,862 mg Substanz gaben 7,705 mg CO<sub>2</sub> und 2,44 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 73,42      H 9,54 %.

Der Körper scheint beim Umlösen Semicarbazid abzuspalten.

### Umlagerung der Siaresinolsäure-Ester.

Nachdem die Acetylierung der Siaresinolsäure nach meinen Erfahrungen<sup>9</sup> kein gut definiertes Produkt ergeben hatte, mußte dieselbe Reaktion noch mit den Estern ausgeführt werden.

#### Isomerisierung des Methylesters zum Allosiaresinol-methylester.

Die Lösung von 1 g Siaresinolmethylester in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin wurde mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid 3 Tage stehen gelassen und hierauf in Wasser gegossen. Das Filtrat reinigte man in ätherischer Lösung mit Natronlauge und Wasser. Der Rückstand wurde aus Methylalkohol umkristallisiert, bis der konstante Schmelzpunkt erreicht war. Mit Siaresinolmethylester gemischt, sinterte die Substanz bei 135° und schmolz zwischen 153° und 160° zusammen. Sie ist demnach mit Siaresinolmethylester nicht mehr identisch.

Drehung: in Chloroform  $l = 2$  dm,  $c = 0,6280$ ,  $\alpha_D^{18} = 0,44^\circ$ ,  
 $[\alpha]_D = 35,05^\circ$   
Siaresinolmethylester  $[\alpha]_D = 44,9^\circ$ .

#### Isomerisierung des Äthylesters.

2,3 g Siaresinoläthylester wurden in 30 cm<sup>3</sup> trockenem Pyridin gelöst und mit ebensoviel Essigsäureanhydrid versetzt und filtriert. Nach 2 Tagen schieden sich große Kristalle ab, die bei 90° Kristall-

lösungsmittel verloren und bei 170°—171° schmolzen. Durch Um-lösen aus Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt nur bis 171°—172°. Die Mischprobe mit Siaresinoläthylester schmolz bei 140°—145° und beweist die Verschiedenheit von diesem.

Dasselbe Produkt erhielt man beim zweistündigen Kochen von 1 g Siaresinoläthylester mit 50 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid. Schon beim Abkühlen schieden sich Nadeln aus. Versetzen mit Wasser und Filtrieren führte zu demselben Resultat. Durch Mischprobe mit Ausgangsmaterial, sowie mit obiger Substanz wurde die Identität mit letzterer festgestellt.

Getrocknet bei 140°, 0,1 mm, 22 Stunden.

3,309 mg Substanz gaben 9,34 mg CO<sub>2</sub> und 3,03 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 76,98% H 10,25%

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,04% H 10,11%

Drehung: in Aethylalkohol l = 1 dm, C = 1,910, α<sub>D</sub><sup>18°</sup> = 0,642°

[α]<sub>D</sub> = + 33,6°

in Siaresinoläthylester [α]<sub>D</sub> = + 44,6°.

19,26 mg Substanz gaben 0,78 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm

19,26 mg „ „ 0,81 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> 0°/760 mm

Gef. OH 3,1 3,2%

C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> Ber. OH 3,4% für 1 OH.

## Ozonisation des Siaresinolsäuremethylesters.

### Ozonide.

1. 0,91 g Siaresinolmethylester wurden in alkoholfreiem Chloroform gelöst und 40 Stunden ozonisiert, wobei weiße Flocken ausfielen, die abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen ein schmieriges Ozonid, das ebenfalls während mehreren Wochen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Beide Ozonide waren jedoch chlorhaltig. Bei erneutem Trocknen bei 11 mm und 50° zersetzten sich die Körper weitgehend, sodaß auf eine Analyse verzichtet werden mußte.

2. 0,59 g Ester wurden ebenfalls in Chloroformlösung wie unter 1., aber nur 6 Stunden ozonisiert. Die nur getrübe Lösung filtrierte man und dampfte das Filtrat ein. Der gelbliche harzige Rückstand wurde auch nach 6 Wochen im Vakuumexsikkator nicht

chlorfrei, zersetzte sich jedoch nicht merklich, obwohl die Substanz in gleichen Zeiten gleich viel an Gewicht verlor.

3,895 mg Substanz gaben	7,90 mg CO <sub>2</sub>	und	2,27 mg H <sub>2</sub> O
6,366 mg „ „	3,100 mg AgCl		
Gef. C 55,32	H 6,52	Cl 12,05 %.	

Das Produkt zeigte bei 100° starke Gasentwicklung, wobei voraussichtlich Chloroform wegdestillierte. Es wurde daher bei 60°, 11 mm, während 10 Stunden getrocknet, danach schmolz das Ozonid ohne Gasentwicklung bei 137°—138°. Aber auch dieses Präparat enthielt noch wenig Chlor, was mit einer Prüfung mit Kalk nachgewiesen wurde. Auch eine Analyse (C 59,68, H 7,30%) bestätigte diesen Befund.

Die in Chloroform dargestellten Ozonide eignen sich daher nicht zur Untersuchung. Wegen der geringen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff kann dieses Lösungsmittel nicht verwendet werden.

#### Ozonisationen mit kurzer Reaktionsdauer.

1. 20 g Siarésinolmethylester wurden in 180 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chloroform gelöst, während 20 Stunden ozonisiert und hierauf mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser gekocht. Das Chloroform sowie den größten Teil des Wassers destillierte man im Vakuum weg und versetzte das Destillat mit einer wässrigen Lösung von 0,3 g p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat. Nach einer Stunde fielen 0,05 g rotbraune Flocken aus. Der weiße Rückstand wurde in Chloroform gelöst und mehrere Male mit wässrigem Alkali und Wasser gewaschen. Aus dem alkalischen Auszug fielen beim Ansäuern nur 0,1 g saure Bestandteile aus. Der Rückstand der getrockneten Chloroformlösung betrug 19,0 g und erreichte durch Umkristallisieren aus Methylalkohol einen Schmelzpunkt von etwa 174° und erwies sich durch Mischprobe identisch mit dem Ausgangsmaterial. Diese Substanz wurde zu weiteren Ozonisationen verwendet.

2. 10 g Ester ozonisierte man, in 120 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, 15 Stunden und wurden wie unter 1. aufgearbeitet. Auch diesmal war nach dem Verkochen alles in Chloroform löslich. Im Destillat bildeten sich 0,9 g p-Nitrophenylhydrazon. Der saure Anteil betrug 7 g, während als Neutralteil 0,8 g Kristalle und 0,5 g harzige Substanzen gewonnen wurden. Letztere konnten nicht kristallisiert



Die kristallisierten neutralen Anteile der Versuche 2, 3 und 4 wurden einzeln eine halbe Stunde in Chloroform gekocht. Die Ausbeuten an unlöslichem Produkt waren 50%, 60% und 80%. Der Schmelzpunkt war in allen drei Fällen 225°—226° und stieg beim Umlösen aus Aceton nur bis 226°—227°.

Getrocknet bei 117°, 0,5 mm, 13 Stunden. Fp. 226°.

3,339 mg Substanz	gaben	8,975 mg CO <sub>2</sub>	und	3,015 mg H <sub>2</sub> O
4,886 mg	„	„	2,615 mg AgJ	
4,984 mg	„	„	2,614 mg AgJ	
	Gef. C	73,31	H 10,10	OCH <sub>3</sub> 7,07, 7,00 %.

32,686 mg Substanz verbrauchten während 16stündiger Verseifung 0,396 cm<sup>3</sup> n/10 alkohol. NaOH.

Gef. Aequiv.-Gew. 827.

#### Niederes Spaltprodukt.

Die vereinigten p-Nitrophenylhydrazone konnten aus Dioxan mit wenig Wasser umkristallisiert werden. Nach dem 6. Male schmolz die Substanz bei 289°—290° (n. korr.), jedoch nicht konstant. Da aber nur noch sehr wenig vorhanden war, wurde dieser Körper analysiert.

4,269 mg Substanz	gaben	8,36 mg CO <sub>2</sub>	und	1,74 mg H <sub>2</sub> O
1,409 mg	„	„	0,320 cm <sup>3</sup> N	25°/721 mm
	Gef. C	53,41	H 4,56	N 24,68 %
	Ber. C	52,62	H 4,12	N 24,56 %
		„ C 53,91	H 4,53	N 23,59 %.

5. 20 g Ester wurden wie in den vorangehenden Versuchen 40 Stunden ozonisiert. Nach dem Aufarbeiten in der beschriebenen Weise wurden 19 g saure Anteile erhalten und kein Neutralkörper. Vom Nitrophenylhydrazon bildete sich 0,8 g.

Die vereinigten sauren Anteile der verschiedenen Versuche wurden in kalter wässriger Natronlauge gelöst und bei 0° unter starkem Rühren anfänglich tropfenweise mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat weiter oxydiert. Später wurde letzteres pulverisiert in Portionen von 0,5 g zugegeben. Bei 0° wurden insgesamt 56 g aufgenommen, durch Steigern der Temperatur bis 15° wurden bis zum Abschluß der Arbeit weitere 25 g, also total 81 g Kaliumpermanganat entfärbt.

## Oxydation des Siaresinolsäure-methylesters mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Siaresinolsäure in wässriger alkalischer Lösung ist unmöglich wegen der geringen Löslichkeit ihrer Salze. Es wurde daher der Ester verwendet und dieser vorerst mit Ozon behandelt, um leicht lösliche Säuren zu erhalten.

100 g Siaresinolmethylester wurden in 5 Portionen à 20 g in Chloroformlösung ozonisiert und zwar je 200—210 Stunden. Die Lösungen waren jeweils gelb geworden und enthielten viel weiße ausgefallene Flocken, die schmierig waren. Die einzelnen Portionen wurden 1 Stunde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser gekocht und hernach das Chloroform abdestilliert. Zurück blieb eine bräunliche harzige Masse, die vollständig in wässriger Natronlauge mit brauner Farbe in Lösung ging. Diese wurden vereinigt und unter starkem Rühren mit Kaliumpermanganat nachoxydiert. Bei 0° wurden 90 g dieses Reagens als wässrige Lösung zutropfen gelassen, sodaß fortwährend entfärbt wurde. In der Folge wurde täglich, später alle 2—3 Tage, 5 g Kaliumpermanganat fein gepulvert zum Reaktionsgemisch zugegeben, bis nach 6 Monaten insgesamt 555 g verbraucht worden waren. Für 100 g Methylester ergibt sich ein Verbrauch von 25,5 Atomen Sauerstoff pro Molekül Ester. Nach der Analyse des Ozonides aus Versuch 2 und weiteren Analysen von länger ozonisierten Produkten ist die Sauerstoffaufnahme bei der vorangehenden Ozonisation auf mindestens 10 Atome pro Molekül anzunehmen, sodaß total etwa 36 Atome Sauerstoff pro Mol verbraucht wurden. Die Temperatur wurde gegen Ende der Reaktion bis 35° gesteigert. Nach beendeter Oxydation filtrierte man vom ausgeschiedenen Braunstein ab und schüttelte die alkalische Lösung mit Äther. In diesem löste sich jedoch kein Neutralkörper. Nach dem Ansäuern blieb die wässrige Lösung klar, sie wurde während längerer Zeit mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen schieden beim Eindunsten 28 g Öl ab, aus dem nach längerem Stehen kleine Nadeln auskristallisierten. Der Braunstein wurde mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und diese ebenfalls mit Äther extrahiert, woraus beim Eindunsten nochmals 1 g Öl gewonnen wurde.

### Nachweis der Essigsäure.

Um die niederen Säuren abzutrennen, wurde genau nach der Vorschrift von Crowell gearbeitet, die am Beispiel des Oxydationsproduktes des Gujazulens<sup>40</sup> näher beschrieben ist. Die niederen Säuren wurden mit 150 cm<sup>3</sup> Wasser wegdestilliert. Der Rückstand bestand aus 24 g zähflüssigem Öl. Das Destillat wurde mit 0,25 n-Bariumhydroxydlösung neutralisiert und auf 20 cm<sup>3</sup> eingedampft und die Bariumsalze mit der äquivalenten Menge 4 n-Salzsäure versetzt. Zu dieser Lösung der Säuren fügte man 30 cm<sup>3</sup> Calciumchloridlösung, die 20 g Kaliumchlorid im Liter enthielt. Nun wurde mit 30 cm<sup>3</sup> Petroleum, das vorher durch Schütteln mit Lauge und Wasser gereinigt war, geschüttelt und die Petroleumschicht abgetrennt. Diese sollte die höheren Fettsäuren enthalten, es waren jedoch keine vorhanden. Die Calciumchloridlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Den Extrakt versetzte man mit Wasser und kochte nach einer Vorschrift von Fresenius<sup>41</sup> mit dem gleichen Volumen einer Lösung von 6 g Kaliumbichromat in 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure und 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Beim Abdestillieren wurde regelmäßig auf Schwefelsäure geprüft. Zur Neutralisation des Destillates waren 45,74 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge nötig. Das Gewicht des getrockneten Natriumsalzes betrug 3,7030 g, dessen Äquivalentgewicht war also 82 (berechnet für Natriumacetat 82). Daraus wurde mit Thionylchlorid das Säurechlorid hergestellt, welches mit überschüssigem Anilin Acetanilid lieferte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzin schmolz dieses bei 115°—116° und ergab einen Mischschmelzpunkt mit reinem Acetanilid von 116°—117°.

### Nachweis der Bernsteinsäure.

Das anfangs erhaltene Gemisch der nicht mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wurde mit Diazomethan verestert. Letzteres stellte man aus 50 g Nitrosomethylharnstoff nach Arendt-Amende<sup>42</sup> Das entspricht einem Verbrauch von 12—14 g Diazomethan. Mit Natronlauge wurden noch 1 g saure Anteile zurückgewonnen. Das eingedunstete Estergemisch war ein leicht bewegliches Öl mit schwachem Hyazinthengeruch.

Durch Destillation wurde in Anteile von 30° zu 30° getrennt, die mehrere Male hintereinander destilliert und hernach fraktioniert wurden.

Bei 12 mm:	Bei 0,5 mm:
1. 65—74°, 1,5 g	7. 100—145°, 0,7 g
2. 74—85°, 1,6 g	8. 145—165°, 2,0 g
3. 85—95°, 0,8 g	9. 165—180°, 1,0 g
4. 120—130°, 0,4 g	10. 180—190°, 1,0 g
5. 130—140°, 1,0 g	11. 185—200°, 2,05 g
6. 140—155°, 0,4 g	12. 200—218°, 0,2 g
Bei 0,2 mm:	
13. 220—275°, 0,1 g	
14. 275—282°, 3,2 g	
Rückstand	0,5 g.

Die Anteile 1—3 wurden je in 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und mit 60 cm<sup>3</sup> einer 5 procentigen methylalkoholischen Kalilauge während zwei Stunden auf dem Wasserbade verseift. Nach dem Abdampfen des Methylalkoholes versetzte man nochmals mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser und dampfte unter vermindertem Druck ab. Alle drei Fraktionen hinterließen zum größten Teil kristallisierte Säuren, die anfänglich zwischen 100° und 120° schmolzen. Durch Umlösen aus einem Gemisch von Aceton und Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 176°—177°. Die Mischprobe zeigte keine Depression. Ein Produkt der Fraktion 3 wurde nach dem Trocknen bei 100°, 0,1 mm, 10 Stunden, analysiert.

3,702 mg Substanz	gaben 5,51 mg CO <sub>2</sub> und	1,725 mg H <sub>2</sub> O
	Gef. C 40,59	H 5,21%
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 40,66	H 5,21%

Die Mischprobe mit Bernsteinsäure zeigte keine Depression.

#### Nachweis der höheren Säuren.

Die Fraktion 5 ergab bei der Verseifung nur wenig eines kristallisierten Körpers, der sich nicht genügend reinigen ließ.

Fraktion 8 wurde weiter in 3 Anteile zerlegt, wovon derjenige, der bei 157°—163° übergang, noch 3 mal destilliert wurde (0,6 mm). Während der dritten Destillation entnahm man eine Mittelfraktion zur Analyse.

3,199 mg Substanz	gaben	6,49 mg CO <sub>2</sub>	und	2,025 mg H <sub>2</sub> O	
7,059 mg	„	„	14,956 mg AgJ		
		Gef. C	55,33	H	7,08
		Ber. C	55,52	H	7,46
				OCH <sub>3</sub>	27,99 %
				OCH <sub>3</sub>	28,60 %

Die Fraktion 11 wurde genau analog dem Anteil 8 behandelt und ein Teil der Fraktion 190°—196° analysiert.

3,499 mg Substanz	gaben	7,225 mg CO <sub>2</sub>	und	2,155 mg H <sub>2</sub> O	
5,203 mg	„	„	9,994 mg AgJ		
		Gef. C	56,32	H	6,89
		Ber. C	56,06	H	6,60
				OCH <sub>3</sub>	25,38 %
				OCH <sub>3</sub>	28,98 %

Die Fraktion 14 wurde verseift, ergab aber kein kristallisiertes Produkt.

### Wasserabspaltung aus Siaresinolsäure mit β-Naphtalinsulfosäure.

2 g Siaresinolsäure wurden mit 0,4 g β-Naphtalinsulfosäure im schwachen Kohlendioxidstrom auf 160°—180° erhitzt, wobei Schmelzen und Wasserabspaltung eintrat. Nach einer halben Stunde ließ die Wasserbildung nach. Die 0,24 g betragende Wassermenge enthielt jedoch einige Tropfen eines milchigen Öls (Theorie für 2 H<sub>2</sub>O = 0,135 g). Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde mit Soda und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen blieb eine glasige Masse zurück, die bei 220°—232° (0,4 mm) überdestillierte. Es gelang weder vor noch nach der Destillation Kristalle zu erhalten. Da der analoge Körper aus Sumaresinolsäure laut Analyse noch 2 Sauerstoffatome enthielt und ebenfalls neutral war, wurde auf eine Analyse verzichtet.

### Versuch zur Bildung eines Acetonylkörpers.

0,2 g Siaresinolmethylester wurden in 3 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst. Einige Tropfen konzentrierter Salzsäure bewirkten keine Fällung. Auch Zinkchlorid hatte keine Reaktion zur Folge. Es wurde immer der unveränderte Ester isoliert.

## Decarboxylierung der Siaresinolsäure.

1. In einem 200 cm<sup>3</sup>-Destillierkolben wurden 5 g Siaresinolsäure bis zum Schmelzen erhitzt und hierauf ein Vakuum von 17 mm angesetzt. Die Gasentwicklung wurde vermittels konstanter Temperatur bei 260° während 75 Minuten im Gange erhalten. Die erkaltete spröde Masse wurde verrieben und in 50 cm<sup>3</sup> Äther gelöst. Durch Soda fielen 2,2 g unveränderte Säure als Natriumsalz wieder aus. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Eindunsten 2,5 g einer glasigen Substanz, die in den meisten organischen Lösungsmitteln kalt unlöslich war. Trotzdem sie in der Wärme gut löslich ist, konnten keine Kristalle erhalten werden.

2. 10 g Säure wurden unter den eben beschriebenen Bedingungen 30 Minuten decarboxyliert und in Säure und Neutralkörper getrennt. Erstere betrug 7 g, während die Hauptmasse des Neutralteils harzig war. Mit wenig Aceton verrieben, schieden sich nach einer Woche 0,1 g schmutzige Nadeln ab. Die Löslichkeit war jedoch ziemlich gut, sodaß die Reinigung wegen großen Verlusten aufgegeben wurde. Die unreine Substanz schmolz bei 170°—180°.

3. Um noch gelindere Bedingungen zu finden, wurde 1 g Säure in 5 cm<sup>3</sup> Chinolin gelöst und mit einer Messerspitze Kupferbronze versetzt. Beim Sieden bei 238° wurde jedoch nur Luft verdrängt und keine Kohlensäure abgespalten.

## Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig.

### Siaresinolsäure.

10 g Siaresinoleisigsäure wurden mit 150 g 33 prozentiger Bromwasserstoff-Eisessiglösung 3 Stunden bei Zimmertemperatur in einem Erlenmeyerkolben mit Schliff geschüttelt. Der in Blasen aufsteigende Bromwasserstoff mußte von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Das Reaktionsgemisch wurde gallertig und rosa gefärbt. Um einen letzten Rest von Harzsäure noch zu lösen, mußte noch 30 cm<sup>3</sup> Eisessig zugegeben werden. Nach 24 Stunden goß man die nun braunrote, sirupdicke Masse in dünnem Strahl in viel Wasser. Die ausfallenden grauweißen Flocken wurden abgenutscht und in

Äther aufgenommen. Mit n/4 Natronlauge ließ sich eine Säure ausziehen, deren Natriumsalz beim Zugeben von konzentrierter Lauge zunächst als Öl ausfiel, welches später erstarrte. Abfiltriert betrug die Ausbeute 10 g. Zum Umkristallisieren löste man in Methylalkohol auf und übersättigte mit Natronlauge. Nach längerem Stehen schieden sich stengelige Kristalle ab. Dieses rein weiße Salz ist in Aceton kalt schwer, in 70 prozentigem Aceton dagegen leicht löslich.

Die von Säure befreite ätherische Lösung schied beim Eindunsten 1 g Öl aus, wovon 0,2 g kristallisiertes. Dieser Anteil konnte aus Benzol umgelöst werden und schmolz bei 206°—208°.

Zur Darstellung der Säure wurde das oben erhaltene Salz in möglichst wenig wässrigem Alkohol gelöst und in verdünnte Schwefelsäure gegossen; die ausgefallenen Flocken abfiltriert und aus Methylalkohol umkristallisiert. Aus Essigester fiel in der Kälte nur eine gallertige Masse, die Kristallisationsansätze zeigte. Am besten kristallisiert die Säure aus einer Lösung in Essigester, die heiß mit wenig Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser versetzt worden war. Sie schmilzt bei 285°—286° (n. korr.) oder 296°—297° (korr.) und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich gut löslich. Mit Tetranitromethan gibt sie eine tief gelbe Färbung.

Getrocknet bei 126°, 11 mm, 8 Stunden.

3,744 mg Substanz	gaben	9,92 mg CO <sub>2</sub>	und	3,26 mg H <sub>2</sub> O	
5,062 mg	„	„	0,207 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	0°/760 mm	
		Gef. C	72,26	H 9,74	OH 3,1 %
		Ber. C	72,39	H 9,50	OH 3,2 %
29,975 mg Substanz	verbrauchten	4,045 cm <sup>3</sup> n/100 NaOH			
		Gef. Aequiv.-Gew.	518,5		
		Ber.	530,4		

#### Methylester.

0,2 g reines Natriumsalz wurden in üblicher Weise mit Dimethylsulfat verestert. Der säurefreie Ester betrug 0,18 g. Durch mehrmaliges Umlösen aus Methylalkohol und Aceton mit Wasser bis zur Trübung, erhielt man Nadeln vom Schmelzpunkt 242°—243° (n. korr) oder 250° (korr.). Mit Diazomethan wurde derselbe Ester erhalten.

Getrocknet bei 130°, 11 mm, 15 Stunden.

3,780 mg Substanz	gaben 10,345 mg CO <sub>2</sub> und 3,35 mg H <sub>2</sub> O	
	Gef. C 74,64	H 9,92%
8,453 mg Substanz	gaben 0,469 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> 0°/760 mm	
	Gef. OH 4,23%	
C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 74,66	H 10,26      OH 3,21%

### Siaresinolsäuremethylester.

10 g Ester wurden mit 180 g 33 prozentiger Bromwasserstofflösung in Eisessig 2 Stunden bei etwa 40° geschüttelt. Die Reaktion geht rascher vor sich als bei der Säure. Die Aufarbeitung war die gleiche. Es wurde ein saurer Teil von 1,8 g gewonnen, der noch nicht näher untersucht wurde. Den Neutralteil löste man aus Aceton und Essigester um. Der Schmelzpunkt lag bei 244°—245° (n. korr.) oder 252° (korr.).

Getrocknet bei 140°, 0,1 mm, 15 Stunden.

3,234 mg Substanz	gaben 8,73 mg CO <sub>2</sub> und 2,77 mg H <sub>2</sub> O	
21,76 mg	„	0,0 cm <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>
	Gef. C 73,62	H 9,58      OH 0,0%
C <sub>34</sub> H <sub>52</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 73,33	H 9,42%

## Dehydrierung mit Selen.

### Ausführung der Dehydrierungen.

50 g Siaresinolsäure wurden mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge trockenen Selens auf 300°—340° erhitzt. Nach einiger Erfahrung konnten Portionen bis zu 200 g Harzsäure auf einmal zur Reaktion gebracht werden. Diese wurde in einem Jenaer-Rundkolben von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt, an welchem ein 1 m langes Steigrohr angeschmolzen war. Das Rohr wurde oben zweimal umgebogen und mit einem Reagensglas mit Ansatz verbunden. Eine anfänglich darauffolgende, auf —80° gekühlte Spirale erwies sich als unnötig, da nie so niedrige Kohlenwasserstoffe auftraten. Die bei der Reaktion entstehenden Gase entweichen durch zwei Chlorkalktürme von großem Durchmesser. Um die Reaktion in Gang zu bringen, wurde das Dehydrierungsgemisch mit einem Metallbad auf 350° erhitzt, wobei eine heftige Zersetzung einsetzte. Das ge-

bildete Wasser destillierte mit leicht flüchtigen, hellgelben Ölen in das Reagensglas mit Ansatz über. In den Chlorkalktürmen wurde der Selenwasserstoff zu rotem Selen oxydiert. Die Apparatur konnte durch Dichten mit Cellonlack vollständig geruchslos gehalten werden. Nun wurde die Badtemperatur auf 320° reguliert und während 30—50 Stunden konstant gehalten. Dabei blieb das Reaktionsgemisch in kräftigem Sieden und wurde nach etwa 30 Stunden dickflüssig. Es erwies sich als zweckmäßig, die Reaktion nun abzubrechen. Nach dem Erkalten wurde der in der Apparatur vorhandene Selenwasserstoff durch den Chlorkalkturm abgesogen. Durch mehrmaliges Kochen mit Äther ging die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Lösung. Der Rückstand wurde im Soxhlett erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das im Vakuum fraktioniert wurde. Bei Verwendung von Benzol trat bei der Destillation, besonders bei den höheren Fraktionen lästiges Schäumen auf.

### Ergebnisse der einzelnen Dehydrierungen.

#### Vorversuche.

1. 40 g Siarasinolsäure wurden während 50 Stunden bei 320°—340° dehydriert. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge gewaschen und das nach dem Eindampfen zurückgebliebene dunkelbraun gefärbte Öl bei 0,5 mm bis 260° destilliert. Der Rückstand war eine pechartige Substanz.

Die fraktionierte Destillation über Natrium ergab folgende Anteile:

- |                    |                    |                               |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1. bis 115°, 0,1 g | 2. 115—144°, 1,6 g | 3. 140—148°, 0,5 g            |
| 4. 148—175°, 0,8 g | 5. 180—200°, 0,7 g | 6. (0,5 mm) 170°—180°, 0,05 g |

Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden in alkoholischer Lösung mit ihrer halben Gewichtsmenge Pikrinsäure, in Alkohol gelöst, versetzt. Nach dem Abdunsten in Porzellanschalen hinterblieben orangerote Pikrate. Dasjenige aus der Fraktion 2 schmolz nach fünfmaligem Umkristallisieren bei 126°—127°. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Petroläther gelöst. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung eingedunstet. Das zurückgebliebene Öl lieferte mit Styphninsäure ein Styphnat vom Schmelzpunkt 154°—

155°. Die Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Produkten aus reinem Sapotalin zeigten keine Depression.

Das Pikrat der Fraktion 4 schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 143°—144°. Der Kohlenwasserstoff wurde wie oben gewonnen. Das daraus hergestellte Styphnat hatte den Schmelzpunkt 129°—130°. Der Kohlenwasserstoff erstarrte und schmolz bei 95°—96°.

Das Pikrat der Fraktion 3 war ein Gemisch der beiden andern Pikrate.

2. 40 g Säure wurden 24 Stunden bei 250°—280° dehydriert. Nun destillierte man unter Atmosphärendruck das niedrig siedende Öl ab und erhitzte nochmals 24 Stunden. Nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert und die Lösung mit Natronlauge gewaschen. Bei der Destillation trennte man folgende Fraktionen ab:

- a) 14 mm: bis 105°, 0,8 g      b) 105—185°, 10 g  
c) 0,5 mm: 150—280°, 1,5 g, zusammen also 12,3 g.

Die Anteile 2 und 3 wurden nacheinander nochmals fraktioniert:

- Bei 12 mm: 1. 110—145°, 6 g      2. 145—170°, 3 g  
              3. 175—210°, 0,7 g      5. 210—260°, 0,4 g.

Die Fraktion 1 wurde einer dritten Destillation unterzogen:

- 1a. 110—120°      1b. 120—130°      1c. 130—135°  
1d. 135—145°      1e. 145—147°.

Die Fraktionen 1a—1d enthielten an pikratbildenden Stoffen nur Sapotalin in verschiedenen Prozentgehalten.

Die Fraktion 1e schied einige Kristalle aus. Ebenfalls aus der Fraktion 2 ließ sich derselbe kristallisierende Kohlenwasserstoff gewinnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz dieser bei 114,5°—115,5°. Sein Pikrat hatte eine rote Farbe und schmolz bei 146°—147°. Es erwies sich identisch mit dem Pikrat vom Smp. 144° aus der 1. Dehydrierung.

Die Fraktionen 3 und 4 wurden mit späteren Dehydrierungsprodukten untersucht.

3. Um bessere Ausbeuten zu erzielen, dehydrierte man in 2 kleineren Portionen zu 20 g. Im übrigen waren die Bedingungen dieselben wie unter 2. Es zeigte sich jedoch, daß die Ausbeute etwas kleiner wurde, aber neue Resultate traten keine auf.

### Hauptversuche.

4. 200 g Siaresinolsäure wurden in 5 Portionen bei 310°—320° während 30 Stunden dehydriert. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes war wieder mit Lauge und Wasser gewaschen worden.

Durch die fraktionierte Destillation trennte man folgende Anteile ab:

Bei 14 mm Druck:	1. bis 120°, 4,0 g	2. 120—150°, 19,2 g
	3. 150—180°, 9,8 g	4. 180—210°, 3,0 g.
Bei 0,5 mm Druck:	5. 130—150°, 2,7 g	6. 150—200°, 5,2 g
	7. 200—235°, 16,3 g	8. 235—260°, 6,5 g.

Die Fraktionen 1—4 wurden zunächst einzeln durch zweimalige Destillation über Natrium gereinigt und dann einer dreimaligen fraktionierten Destillation mit Spiralaufsatz bei 0,2 mm unterzogen. Die hochsiedenden Anteile wurden zusammen mit den Fraktionen 5—8 weiter fraktioniert (ohne Natrium).

Sapotalin. Die bis 105° (0,2 mm) siedenden Anteile blieben auch bei längerem Stehen flüssig. Es lieferten alle mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt das gleiche Pikrat, die bei 80°—90° siedenden z. B. zu etwa 50% und bei 100°—150° siedenden zu etwa 80%. Das Pikrat bestand aus orangeroten Nadelchen und schmolz nach viermaligem Umkristallisieren bei 131°. Das aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff hergestellte Styphnat schmolz bei 156°. Die Mischschmelzpunkte mit den bei den gleichen Temperaturen schmelzenden Derivaten des Sapotalins zeigten keine Depressionen.

#### Analyse des Pikrats:

3,971 mg Substanz gaben 8,32 mg CO <sub>2</sub> und 1,59 mg H <sub>2</sub> O		
	Gef. C 57,14	H 4,48%
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 57,12	H 4,28%.

#### Analyse des Styphnats:

4,268 mg Substanz gaben 8,62 mg CO <sub>2</sub> und 1,67 mg H <sub>2</sub> O		
	Gef. C 55,08	H 4,38%
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 54,92	H 4,13%.

Es wurden zusammen mindestens 10 g Sapotalin erhalten.

Kohlenwasserstoff  $C_{14}H_{16}$ . Die 3,8 g betragende Fraktion vom Sdp.  $105^{\circ}$ — $115^{\circ}$  (0,2 mm) erstarrte teilweise. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank wurde die Kristallmasse rasch abgenutzt, wobei man 0,8 g Kristalle erhielt, die bei  $110^{\circ}$ — $112^{\circ}$  schmolzen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf  $116,5^{\circ}$  gebracht werden. Weiteres Umlösen steigerte den Schmelzpunkt nicht mehr.

3,331 mg Substanz gaben 11,13 mg  $CO_2$  und 2,69 mg  $H_2O$

	Gef. C 91,13	H 9,03%
$C_{14}H_{16}$	Ber. C 91,24	H 8,76%

Das in Alkohol hergestellte Pikrat wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel in Form von roten, bei  $156^{\circ}$  schmelzender Nadelchen erhalten.

3,287 mg Substanz gaben 7,00 mg  $CO_2$  und 1,38 mg  $H_2O$

	Gef. C 58,08	H 4,70%
$C_{20}H_{19}O_7N_3$	Ber. C 58,09	H 4,63%

Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Ammoniak regeneriert und lieferte in konzentrierter methylalkoholischer Lösung ein Styphnat. In zu verdünnten Lösungen zerfällt das Styphnat unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs. Der Schmelzpunkt der orangegelben Stäbchen, die im Fluoreszenzmikroskop keine Beimengungen von Kohlenwasserstoff erkennen ließen, lag bei  $167^{\circ}$ .

4,150 mg Substanz gaben 8,50 mg  $CO_2$  und 1,66 mg  $H_2O$

	Gef. C 55,86	H 4,48%
$C_{20}H_{19}O_8N_3$	Ber. C 55,93	H 4,46%

Die 0,5 g betragende, bei  $115^{\circ}$ — $130^{\circ}$  siedende Fraktion schied auch bei  $-10^{\circ}$  keine Kristalle ab und lieferte mit Pikrinsäure nur ein schmieriges Umsetzungsprodukt.

Die zusammen 2 g ausmachenden Fraktionen vom Sdp.  $130^{\circ}$ — $170^{\circ}$  schieden bei  $0^{\circ}$  körnige Kristalle ab. Durch Abpressen auf Ton wurden 0,1 g erhalten, die bei  $46^{\circ}$ — $47^{\circ}$  schmolzen. Das Produkt ließ sich durch Umkristallisieren aus Methylalkohol nicht in fester Form gewinnen und lieferte in alkoholischer Lösung weder ein Pikrat noch ein Styphnat.

Kohlenwasserstoff  $C_{27}H_{28}$ ? Die sehr zähflüssige Fraktion  $170^{\circ}$ — $200^{\circ}$  löste sich klar in wenig Petroläther auf, schied

jedoch in alkoholischer Lösung mit einem ziemlichen Überschuß von Pikrinsäure versetzt, ein bräunliches Pikrat ab, das mit den aus den nächsten Fraktionen erhaltenen zusammen weiter verarbeitet wurde. Die Fraktionen 200°—210° und 210°—220° (zusammen etwa 15 g) schieden mit wenig Petroläther verrührt, eine farblose körnige Substanz ab, deren Pikrat sich auch direkt aus den beiden Fraktionen, besonders reichlich aus der vom Sdp. 200°—210°, in alkoholischer Lösung gewinnen läßt. Nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, wobei jeweils ein Tropfen Pikrinsäurelösung zur Verhinderung der Spaltung des Pikrats zugesetzt wurde, erhielt man hellorange Kristalle vom Schmelzpunkt 201,5°—202°. Dieses Präparat zeigte im Fluoreszenzmikroskop die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff.

Die C-Werte waren denn auch zu hoch (gef. C 58,3% und H 4,5% im Durchschnitt).

Durch weiteres Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt dieses Pikrats bis auf 205°—206° gesteigert werden.

4,231 mg Substanz	gaben	9,00 mg CO <sub>2</sub>	und	1,70 mg H <sub>2</sub> O
2,535 mg	„	5,39 mg CO <sub>2</sub>	„	1,00 mg H <sub>2</sub> O
		Gef. C 58,01,	58,06	H 4,50, 4,42 %.
C <sub>39</sub> H <sub>34</sub> O <sub>14</sub> N <sub>6</sub> (810,2)	Ber. C	57,76		H 4,22 %
C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> O <sub>14</sub> N <sub>6</sub> (824,2)	„ C	58,24		H 4,39 %.

Der aus dem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 138° und siedet bei 204°—206° (0,3 mm).

3,200 mg Substanz	gaben	10,79 mg CO <sub>2</sub>	und	2,24 mg H <sub>2</sub> O
3,291 mg	„	11,08 mg CO <sub>2</sub>	„	2,37 mg H <sub>2</sub> O
3,450 mg	„	11,62 mg CO <sub>2</sub>	„	2,45 mg H <sub>2</sub> O n
0,493 mg	„	7,251 mg Campher,	t = 8,2°	
		Gef. C 91,96, 91,82, 91,86	H 7,83, 8,06, 7,95 %	M.-G. 336
C <sub>27</sub> H <sub>28</sub>	Ber. C	92,00	H 8,00 %	M.-G. 352,2
C <sub>28</sub> H <sub>30</sub>	„ C	91,75	H 8,25 %	M.-G. 366,2.

Das in Benzollösung bereitete Styphnat schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 225°—226°.

3,833 mg Substanz	gaben	7,83 mg CO <sub>2</sub>	und	1,45 mg H <sub>2</sub> O
		Gef. C 55,71		H 4,23 %
C <sub>39</sub> H <sub>34</sub> O <sub>16</sub> N <sub>6</sub> (842,2)	Ber. C	55,6		H 4,06 %
C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> O <sub>16</sub> N <sub>6</sub> (856,2)	„ C	56,6		H 4,23 %

Bei nochmaligem Umkristallisieren dieses Styphnats aus Benzol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Im Fluoreszenzmikroskop zeigte das Präparat ein einheitliches Aussehen ohne fluoreszierende Partikelchen, war also frei von Kohlenwasserstoff, der bei Präparaten, die in alkoholischer Lösung bereitet wurden, immer beigemischt war.

2,757 mg Substanz gaben 5,615 mg CO<sub>2</sub> und 1,00 mg H<sub>2</sub>O  
 3,131 mg „ „ „ 6,40 mg CO<sub>2</sub> „ 1,12 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 55,55, 55,57 H 4,07 4,00 %.

Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>. Die oberhalb 220° (0,5 mm) siedenden Anteile des Dehydrierungsgemisches erstarrten zum Teil und lieferten bei wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin vom Siedepunkt 140°—150° schmutzig-weiße Nadeln vom Schmelzpunkt etwa 250°—260°. Nochmaliges Umkristallisieren aus Pyridin und nachher aus Toluol erhöhte den Schmelzpunkt auf 284°—285°. Der Kohlenwasserstoff wurde bei 240°—250° (0,3 mm) sublimiert und nochmals aus Toluol umkristallisiert, wonach er bei 299° schmolz und im Fluoreszenzmikroskop einheitlich erschien.

2,809 mg Substanz gaben 9,665 mg CO<sub>2</sub> und 1,56 mg H<sub>2</sub>O  
 3,227 mg „ „ „ 11,08 mg CO<sub>2</sub> „ 1,80 mg H<sub>2</sub>O  
 Gef. C 93,84, 93,64 H 6,21, 6,24 %  
 C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> (306,14) Ber. C 94,08 H 5,92 %  
 C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> (320,16) „ C 93,70 H 6,30 %.

5. Wie die Dehydrierungen von Hederagenin und Betulin zeigten, können auch Naphtole als Reaktionsprodukte auftreten. Diese wären aber bei den Dehydrierungen 1—4 durch das Waschen der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und die Destillation über Natrium beseitigt worden. Diese Operationen wurden deshalb bei den folgenden Dehydrierungen vermieden.

100 g Siarésinolsäure wurden mit 200 g Selen bei 340° während 35 Stunden dehydriert. Die durch Destillation des Reaktionsproduktes gewonnenen Fraktionen wogen:

1. Bis 120°, 0,8 g	2. 120—150°, 7,5 g	3. 150—220°, 6,9 g
Bei 0,2 mm:	4. 150—220°, 4,2 g	5. 220—230°, 18,5 g
	6. 230—250°, 21,5 g	7. 250—260°, 10,0 g.

Alle Fraktionen wurden wie früher einzeln zweimal durch Destillation gereinigt. Die Anteile 1—3 zeigten keine neuen Resultate.

Naphtol  $C_{13}H_{14}O$ . Die 3,4 g betragende Fraktion vom Siedepunkt  $140^{\circ}$ — $180^{\circ}$  (0,2 mm) erstarrte teilweise in der Kälte. Mit 5 cm<sup>3</sup> Hexan behandelt, gingen die öligen Anteile in Lösung und 1,5 g einer feinkörnigen Kristallmasse ließen sich auf dem Filter sammeln. Zur Reinigung wurde in Hexanlösung mit Tierkohle entfärbt und hierauf wieder etwas eingeeengt. Nach dem Erkalten schieden sich lange weiße Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt  $153^{\circ}$ — $154^{\circ}$  (n. korr.),  $157^{\circ}$  (korr.) hatten, der bei weiterer Reinigung konstant blieb. Der Mischschmelzpunkt mit dem analogen Produkt aus Hederagenin zeigte keine Depression. Zur Trocknung wurde die Substanz 3 Stunden bei 0,2 mm über  $P_2O_5$  und Paraffin aufbewahrt. Das Naphtol wurde in Claisen'scher Lauge gelöst und mit Dimethylsulfat versetzt. Der Naphtoläther fällt teilweise schon während der Reaktion, vollständig aber erst beim Erkalten aus. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol schmolz er bei  $89^{\circ}$ — $90^{\circ}$ . Die Mischprobe mit dem entsprechenden Äther, der aus dem Naphtol aus Hederagenin gewonnen worden war, zeigte keine Depression.

3,297 mg Substanz gaben 10,10 mg $CO_2$ und 2,20 mg $H_2O$		
	Gef. C 83,55	H 7,47%
$C_{13}H_{14}O$	Ber. C 83,82	H 7,58%

Die Kristalle gehen mit verdünnter, wässriger Kalilauge klar in Lösung, welche eine deutliche, blaue Fluoreszenz zeigt. Es handelt sich demnach um ein Trimethylnaphtol. Zur Aufarbeitung der ersten Mutterlaugen wurden diese eingeeengt, die Rückstände in Äther gelöst und mit Claisen'scher Lauge (350 g KOH + 250 cm<sup>3</sup>  $H_2O$  auf 1000 cm<sup>3</sup> mit Methylalkohol verdünnt) wiederholt geschüttelt. Aus diesem alkalischen Auszug läßt sich der Rest des Naphtols leicht durch Ansäuern und Ausäthern in einer genügenden Reinheit gewinnen, um aus Hexan umkristallisiert werden zu können.

Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$ . Die Fraktion  $220^{\circ}$ — $230^{\circ}$  (18, 5 g) wurde in 150 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer ebensolchen Lösung von 8,0 g Pikrinsäure versetzt. Das Gemisch färbte sich dunkelbraun und schied nach Hinzufügen von 100 cm<sup>3</sup> Hexan 2 g eines braunen Pikrates ab. Aus der Mutterlauge kristallisierte auf die weitere Zugabe von Petroläther nur die überschüssige Pikrin-

säure ab. Durch fünfmaliges Umkristallisieren aus Benzol erreichten die rotbraunen Nadeln des Pikrates den konstanten Schmelzpunkt 205°—206°. Getrocknet bei 0,2 mm, 20°, 16 Stunden.

3,181 mg Substanz gaben 6,59 mg CO<sub>2</sub> und 1,19 mg H<sub>2</sub>O

	Gef. C 56,50	H 4,19 %
C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> O <sub>14</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 57,75	H 4,23 %
C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub> N <sub>6</sub>	" C 56,76	H 3,87 %

Die Fraktion 230°—250° bildete bei der entsprechenden Behandlung wie die vorangehende Fraktion kein Pikrat. Sie wurde hierauf wieder von der Pikrinsäure befreit.

Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>. Der 10,0 g wiegende Anteil 250°—260° erstarrte teilweise schon beim Destillieren. Die harzigen Beimengungen konnten mit einer Mischung von Benzol und Hexan entfernt werden, sodaß sich die zurückgebliebenen Kristalle aus Pyridin und Toluol umkristallisieren ließen. Der Schmelzpunkt lag etwa bei 280°.

6. Um den Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf beurteilen zu können, wurden 160 g Säure unter sehr milden Bedingungen, d. h. bei einer Temperatur von 300° während 35 Stunden dehydriert.

Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 0,3 mm ergab: 18,9 g Anteile, die bis 200° übergingen, während die Fraktionen 200°—270° zusammen 82,5 g wogen.

Die tiefsiedenden Anteile lieferten bei der erneuten Reinigung eine Sapotalinfraktion 125°—150° (12 mm) von 7,0 g und eine Naphtolfraktion 145°—180° von 5,6 g. Vom Kohlenwasserstoff C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, der in wenigen Kristallen aus dem Anteil 150°—180° (12 mm) ausgeschieden wurde, hatte sich offenbar auch nur ganz wenig gebildet.

Aus den hochsiedenden Fraktionen konnten einzig aus dem Anteil 220°—230° 0,1 g des braunen Pikrates vom Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>24</sub> erhalten werden. Vom Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> war keine Spur gebildet worden.

7. Die Anteile über 200° der Dehydrierung 6 wurden zusammen mit allen nicht pikratbildenden Anteilen der Fraktionen unter 150° von den früheren Dehydrierungen zusammen mit 250 g Selen bei 340° während 44 Stunden zur Reaktion gebracht.

Das Reaktionsprodukt wurde durch die erste Destillation in die gleichen Fraktionen zerlegt wie sie bei der Dehydrierung 5 angegeben worden waren. Die Anteile, die bei 180°—220° übergingen, wogen 25 g, diejenigen von 220°—230° 18 g. Die große Menge der tiefer siedenden Öle aus den früheren Dehydrierungen haben offenbar die Reaktionstemperatur, trotz der hohen Badtemperatur 340°, etwas tiefer zu halten vermocht. Dadurch wurden die wenig dehydrierten, hochsiedenden Anteile der Dehydrierung 6 zur Hauptsache nicht gespalten, sondern nur weitgehend durch Wasserstoffentzug in aromatische Körper übergeführt.

Flüchtiges Reaktionsprodukt. Während den Dehydrierungen 6 und 7 destillierten in den ersten 4 Stunden in das Reagenzglas mit Ansatz etwa 2 cm<sup>3</sup> eines leichtflüchtigen Öles über. Dieses schied nach 10 tägigem Stehen in kleine Drusen angeordneten Kristalle ab (0,1 g). Die ölige Mutterlauge wurde in wenig Äther gelöst und bei —15° stehen gelassen. Nach etwa 20 Stunden kristallisierten noch mehr Nadeln aus, welche bei 192°—193° schmolzen. Die Mutterlauge hatte einen starken, unangenehmen Geruch. Beim Umkristallisieren aus Methylalkohol fiel bis zum 4. Male immer ein wenig rotes Selen aus. Nach dem 6. Male schmolzen die rein weißen Kristalle konstant bei 198,5°—199° (n. korr.). Sie wurden während 4 Stunden bei 117° und 0,05 mm getrocknet.

3,424 mg Substanz gaben 10,55 mg CO<sub>2</sub> und 3,41 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 84,03      H 11,14 %

C<sub>20</sub>H<sub>44</sub>O      Ber. C 85,21      H 10,87 %

Da der starke Geruch der ersten Mutterlaugen auf niedere Selenide als Verunreinigungen schließen läßt, ist der Fehler von 1% im C-Wert erklärlich.

Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. Die niederste Fraktion des Reaktionsproduktes wurde mehrmals über Natrium destilliert und in folgende Fraktionen zerlegt:

1. 45 — 60°, 0,7 g, gelbe Farbe, unangenehm riechend.
2. 60 — 80°, 0,9 g, farblos, Cumolgeruch.
3. 80 — 100°, 1,2 g.
4. 100—120°, 2,3 g.

Die Fraktionen 2—4 wurden mit derselben Gewichtsmenge Pikrinsäure in methyllkoholischer Lösung erwärmt. Nach 48 Stun-

den schieden sich bei  $-15^{\circ}$  aus dem Anteil 2 eine kleine Menge hellgelber Kristalle ab. Ebenso aus dem Anteil 3, nachdem zuerst etwas überschüssige Pikrinsäure auskristallisiert war. Das Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren bei  $85^{\circ}$ — $86^{\circ}$ . Da nur noch 20 mg vorhanden waren, reichte die Substanz nicht, um sie zur völligen Reinheit zu bringen. Die Mischprobe mit 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzolkpikrat aus Betulin ergab keine Depression. An der Luft zersetzt sich das Pikrat rasch unter Zurücklassung von reiner Pikrinsäure. Der mit Lauge regenerierte Kohlenwasserstoff wurde mit wenig Brom verrieben, wobei sich sofort die feste Dibromverbindung bildete. Durch Umlösen aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf  $200^{\circ}$ . Der Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden Dibromid aus Betulin, welches bei  $203^{\circ}$  schmilzt, lag ebenfalls bei  $200^{\circ}$ .

Kohlenwasserstoff  $C_{25}H_{24}$ . Der Anteil  $145^{\circ}$ — $200^{\circ}$  wog 3,0 g und enthielt eine kleine Menge des Naphtols. Die beiden Fraktionen  $200^{\circ}$ — $225^{\circ}$  und  $225^{\circ}$ — $235^{\circ}$ , die zusammen 35 g wogen, wurden in 100 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 25 g Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Schon beim Erkalten, aber noch mehr beim Verdünnen mit 60 cm<sup>3</sup> Petroläther fielen 5,5 g Dipikrat des Kohlenwasserstoffs  $C_{25}H_{24}$  aus. Nach einmaligem Umkristallisieren wurde der Kohlenwasserstoff durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen und gewaschen. Durch Eindunsten erhielt man einen dickflüssigen Rückstand, der vollkommen erstarrte. Die Substanz wurde zunächst mit Petroläther gewaschen und hierauf heiß in Aceton gelöst. Nach zwei Tagen schieden sich bei  $0^{\circ}$  weiße, in Drusen angeordnete Kristalle ab. Nach dem zweiten Male schmolz der Körper bei  $126^{\circ}$ — $127^{\circ}$ . Zweimaliges Umkristallisieren aus 50% Aceton und 50% Alkohol, wobei die Substanz schon nach einer halben Stunde wieder ausfiel, brachte den Schmelzpunkt auf  $127^{\circ}$ — $128^{\circ}$ . In Hexan ließ sich der Kohlenwasserstoff heiß sehr leicht lösen. Durch Verdünnen mit Pentan schieden sich bei  $0^{\circ}$  schön ausgebildete, spitze Kristalle ab, welche bei  $135^{\circ}$ — $136^{\circ}$  schmolzen. Auf den konstanten Schmelzpunkt  $141^{\circ}$ — $141,5^{\circ}$  (n. korr.) konnte der Körper erst nach dem dreimaligen Umlösen aus einem Gemisch von

gleichen Teilen Aceton und Pentan gebracht werden. (Korr. Fp. 143°.) Es wurde bei 20°, 0,1 mm während 4 Stunden getrocknet.

3,210 mg Substanz	gaben 10,92 mg CO <sub>2</sub> und 2,13 mg H <sub>2</sub> O	
3,020 mg „	„ 10,26 mg CO <sub>2</sub> und 1,99 mg H <sub>2</sub> O	
	Gef. C	92,77, 92,65 H 7,42, 7,37 %
C <sub>25</sub> H <sub>24</sub>	Ber. C	92,54 H 7,47 % MG 324,2
C <sub>26</sub> H <sub>26</sub>	„ C	92,3 H 7,7 % MG 338,2
C <sub>24</sub> H <sub>22</sub>	„ C	92,9 H 7,1 % MG 310,2.

Zur Darstellung des Pikrates wurden 0,2 g Kohlenwasserstoff mit der berechneten Menge Pikrinsäure in ca. 8 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, dann auf 4—5 cm<sup>3</sup> eingedunstet, worauf in der Kälte die Additionsverbindung auskristallisierte. Nach sechsmaligem Umlösen schmolz die Substanz bei 206,5°—207,5°. Sie erschien unter dem ultravioletten Lichte einheitlich (20°, 0,1 mm, 10 Stunden).

4,105 mg Substanz	gaben 8,545 mg CO <sub>2</sub> und 1,49 mg H <sub>2</sub> O	
3,418 mg „	„ 7,12 mg CO <sub>2</sub> „ 1,24 mg H <sub>2</sub> O	
	Gef. C	56,77, 56,81 H 4,06, 4,06 %
C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C	56,76 H 3,87 %.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Additionsverbindung mit Trinitrobenzol in der gleichen Weise in Benzollösung dargestellt. Diese hatte nach sechsmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 221°—222° (n. korr.) (20°, 0,05 mm, 40 Stunden).

3,557 mg Substanz	gaben 7,72 mg CO <sub>2</sub> und 1,34 mg H <sub>2</sub> O	
3,350 mg „	„ 7,27 mg CO <sub>2</sub> „ 1,26 mg H <sub>2</sub> O	
	Gef. C	59,19, 59,18 H 4,22, 4,20 %
C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>12</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C	59,18 H 4,03 %.

Zur Zersetzung des Trinitrobenzolates genügte Ammoniak nicht, es mußte unbedingt konzentrierte Kalilauge verwendet werden und auch in dieser war das Trinitrobenzol nur wenig löslich. Der Kohlenwasserstoff wurde in Äther gelöst und mußte noch viele Male mit Kalilauge gewaschen werden. Nach dem Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Lösung hinterblieb der Kohlenwasserstoff in sehr unreiner Form und ließ sich durch Umkristallisieren nicht genügend reinigen.

Das Distyphnat wurde analog dem Pikrat hergestellt. Nach dem sechsten Umlösen schmolz es bei 219,5°—220,5° (n. korr.) (20°, 0,1 mm, 10 Stunden).

3,095 mg Substanz gaben 6,34 mg CO<sub>2</sub> und 1,12 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 55,87      H 4,09 %

C<sub>39</sub>H<sub>34</sub>O<sub>16</sub>N<sub>6</sub>      Ber. C 55,60      H 4,06 %

Dieses Styphnat stimmt somit mit den früheren Resultaten überein. Da es jedoch erst nach 10 tägigem Stehen verbrannt worden war, ist es schon zum Teil wieder zersetzt worden. Im ultravioletten Lichte zeigte die Substanz eine schwache, blaue Fluoreszenz, was die Anwesenheit von freiem Kohlenwasserstoff beweist. Wegen dieser zu großen Zersetzlichkeit des Styphnates konnte diese Verbindung nicht zur genauen Bestimmung der Bruttoformel verwendet werden.

In der Reihe: Trinitrobenzolat, Pikrat, Styphnat nimmt die Löslichkeit zu und die Beständigkeit rasch ab. Das erste und dritte ist orangegelb, das zweite Produkt dagegen braunrot.

Zur Überprüfung der Bruttoformel wurden das Pikrat und das Trinitrobenzolat erneut aus reinem Kohlenwasserstoff hergestellt und bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Chloroform umkristallisiert.

Pikrat. Fp. 205°—206°.

3,028 mg Substanz gaben 6,18 mg CO<sub>2</sub> und 1,01 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 55,66      H 3,77 %

Trinitrobenzolat. Fp. 218°—219°.

3,348 mg Substanz gaben 7,16 mg CO<sub>2</sub> und 1,14 mg H<sub>2</sub>O

Gef. C 58,34      H 3,81 %

Es ist möglich, daß in Chloroform die Mono-additionsverbindungen auch beständig sind, die die um 1% zu kleinen C-Werte erklären könnten.

Nachdem die Anteile bis 235° (0,2 mm) abgetrennt worden waren, ließ sich der 13 g betragende Rückstand wegen sehr heftigem Schäumen nicht mehr destillieren. Die pechartige Substanz wurde in 350 cm<sup>3</sup> Benzin vom Siedepunkt 100°—110° gelöst und mehrmals mit Tierkohle gekocht, wonach die Lösung nur noch hellbraun war. Durch Hinzufügen von 100 cm<sup>3</sup> tiefsiedendem Petroläther fiel eine helle, körnige Masse aus, die nochmals der gleichen Behandlung unterzogen wurde. Nun ließ sich die Substanz wieder, ohne zu schäumen, durch Destillation in folgende Anteile zerlegen:

Bei 0,5 mm: 1. 205—215°.      2. 215—235°.      3. 235—245°.

Aus den Fraktionen 1 und 2 konnte kein Kohlenwasserstoff isoliert werden.

Die 4 g betragende Fraktion 3 wurde in 80 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst. Durch Verdünnen mit 40 cm<sup>3</sup> Petroläther fielen bei 0° 0,08 g einer feinkörnigen Substanz aus, die nach dem Waschen mit Aceton bei 283°—285° schmolz. Sie wurde mit später in größerer Menge erhaltenem Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> weiter gereinigt.

8. Die nicht pikratbildenden Anteile der Dehydrierung 7, die über 200° bei 0,5 mm gesotten hatten, wogen immer noch 45 g. Sie wurden mit 200 g Selen während 48 Stunden bei 360°—380° dehydriert.

Die Destillation ergab:

- |                                 |                     |                     |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1. Bis 120°, 0,1 g.             | 2. 120—150°, 4,2 g. | 3. 150—180°, 1,8 g. |
| 4. Bei 0,3 mm: 150—220°, 1,9 g. |                     | 5. 220—240°, 2,9 g. |

Bei der wiederholten Reinigung der Fraktion 4 wurde eine kleine Menge vom Naphtol C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O gewonnen, welches bei 150°—175° (0,2 mm) übergang. Der Rest dieser Fraktion (180°—215°) schied mit Pikrinsäure kein Pikrat des Kohlenwasserstoffs C<sub>25</sub>H<sub>24</sub> ab.

Der Anteil 5 war schon während der Destillation vollkommen erstarrt und schied mit einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Hexan verrührt, den Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> in ziemlich reiner Form ab.

Reinigung des Kohlenwasserstoffs C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>. Alle Anteile dieser Substanz aus den Dehydrierungen 6, 7 und 8 wurden vereinigt und nochmals destilliert, hierauf in Cumollösung mit Tierkohle gekocht. Der Rückstand nach dem Eindunsten war noch schwach gelb gefärbt. Nun löste man den Kohlenwasserstoff in einem Liter Benzol, welches solange mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt worden war, bis diese vollkommen farblos ablief, und über Natrium destilliert war. Diese benzolische Lösung wurde etwa 20 mal mit je 50—60 cm<sup>3</sup> reiner, konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt. Diese lief anfänglich dunkel rotbraun ab. Nach beendeter Reinigung wurde sie jeweils nur noch ganz schwach rosa gefärbt. Um die Schwefelsäure vollständig zu entfernen, mußte sehr lange mit Natronlauge nachgewaschen werden. Die benzolische Lösung hatte eine starke, blaue Fluoreszenz. Durch das Ein-

dampfen erhielt man eine weiße, blau fluoreszierende Kristallmasse, welche bei 283°—284° schmolz. Eine zweimalige Sublimation bei 0,1 mm Druck und einer Temperatur von 245° erhöhte den Schmelzpunkt auf 288,5°—289,5°. Jedoch erst sechsmaliges Umlösen aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Aceton ergab den konstanten Schmelzpunkt 293°—294° (n. korr.) oder korrigiert: 305°—306° (40°, 0,1 mm, 6 Stunden).

2,816 mg Substanz	gaben	9,66 mg CO <sub>2</sub>	und	1,59 mg H <sub>2</sub> O
2,906 mg	„	9,97 mg CO <sub>2</sub>	„	1,64 mg H <sub>2</sub> O
2,601 mg	„	8,92 mg CO <sub>2</sub>	„	1,47 mg H <sub>2</sub> O
		Gef. C 93,56, 93,57, 93,53		H 6,32, 6,31, 6,32 %
C <sub>25</sub> H <sub>20</sub>		Ber. C 93,70		H 6,30 %.

Alle Eigenschaften waren denjenigen von Picen C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>, welches E. Bamberger und F. Chattaway beschrieben hatten, auffallend ähnlich. Es handelt sich demnach beim Kohlenwasserstoff C<sub>25</sub>H<sub>20</sub> voraussichtlich um ein Trimethylpicen.

### Oxydation des Picens C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>.

Zum Studium der Oxydation des Trimethylpicens mit Chromsäure wurde diese Reaktion zunächst nach den Angaben von E. Bamberger und F. Chattaway mit Picen aus dem Steinkohlenteer versucht. Zur Verfügung stand ein grünlichbraunes Rohprodukt, welches zuerst einmal im Hochvakuum bei etwa 260° destilliert wurde. Nun löste man in reinem Benzol, so daß 100 cm<sup>3</sup> 1 g Kohlenwasserstoff enthielt und reinigte in der oben angegebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser. Da die Schwefelsäure nach einigem Stehen immer wieder schwach rosa wird, empfiehlt es sich, nach etwa zwanzigmaligem Schütteln mit mindestens je 50 cm<sup>3</sup> Säure, abubrechen. Ausgehend von 5 g Rohpicen erhielt man nach dieser Reinigung 3,7 g reines Picen zurück, welches gut aus viel Aceton umkristallisiert werden kann.

#### Oxydation mit Chromsäure.

0,3 g Picen wurden in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert, nach und nach mit einer Lösung von 0,4 g CrO<sub>3</sub> in 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O und 5 cm<sup>3</sup> Eisessig versetzt und während 8 Stunden zu schwachem Sieden

erhitzt. Nun wurde noch heiß von unverbrauchtem Kohlenwasserstoff abfiltriert. Nach dem Erkalten fielen allmählich 0,2 g orangebraune Flocken aus. Da auch wenig Chinonsäure entsteht, wurde solange mit verdünnter Sodalösung auf 50° erwärmt und filtriert, bis sich das Extrakt nicht mehr färbte. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhielt man 0,15 g Chinon. Dieses sublimiert ab 180° und schmilzt, durch Zersetzungsprodukte verunreinigt, schon bei 215°—221° unter Schwarzfärbung. Auch Bamberger beobachtete bei der Reinigung durch Sublimation eine weitgehende Zersetzung der Hauptmenge.

Da die Reindarstellung des Chinoxalins aussichtsreicher erschien, wurden 0,15 g Picenchinon in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,05 g o-Phenylendiamin in Alkohol versetzt und 2 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich nur wenig eines orangen Körpers aus, dessen Menge durch Zugabe von 2 cm<sup>3</sup> Wasser vergrößert werden konnte. Diese braune Substanz wurde in 8 cm<sup>3</sup> Chloroform heiß gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Allmählich fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich im Hochvakuum sublimieren ließ, wobei schwach gelbe, stark lichtbrechende Blättchen entstanden. Nach dreimaliger Sublimation schmolzen diese bei 242° (korr.). Im ultravioletten Lichte zeigt die Substanz eine schwache Fluoreszenz.

### Oxydation des Trimethylpicens C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>.

0,3 g Kohlenwasserstoff, in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und teilweise gelöst, wurden mit einer Lösung von 0,4 g CrO<sub>3</sub> in Eisessig versetzt und zu schwachem Sieden erhitzt. Nach 9 Stunden war der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst. Das Filtrat schied nach dem Erkalten 0,2 g eines braunen Niederschlages ab. Die Mutterlauge enthielt nur noch 0,03 g desselben Produktes. Der Sodauszug war mehrere Male dunkel gefärbt, so daß bei diesem Kohlenwasserstoff mehr Chinonsäure entstanden sein dürfte als beim Picen. Die Substanz ließ sich aus Eisessig umlösen. Beim Schmelzen trat Zersetzung ein, wobei wie oben Sublimation beobachtet wurde. Zur Reinigung des vermutlichen Chinons wurde

ein Teil der vorsichtigen Sublimation im Hochvakuum unterzogen, wobei ein halbes Milligramm eines gelblichen Produktes erhalten wurde.

0,497 mg Substanz gaben 1,685 mg CO<sub>2</sub> und 0,33 mg H<sub>2</sub>O  
Gef. C 92,46            H (7,43 %).

Somit war das Sublimat ein Kohlenwasserstoff. Da wahrscheinlich Trimethylpicenchinon noch leichter zersetzlich ist als das Picenchinon, so war dieses bei der Sublimation zu Grunde gegangen und die geringe Menge Kohlenwasserstoff, die als Verunreinigung zugegen war, wurde allein erhalten.

Um das Chinon zu reinigen, müßte somit versucht werden, durch Lösungsmittel, etwa Benzol, ausreichende Löslichkeitsunterschiede zwischen Chinon und Kohlenwasserstoff zu erzielen. Da jedoch die vorhandene Menge Chinon zu gering war um sichere Resultate zu erzielen, müssen diese Experimente zurückgestellt werden bis die Ausbeuten an Trimethylpiceen mehrere Gramme betragen.

---

## Literatur-Verzeichnis.

1. Pharmakognosie 1891, 120.
2. Pharmakognosie 1922, 292.
3. L'origine du benzoin d'Indochine. Rev. bot. appliquée et agricult. colon. Paris 1924.
4. Arch. d. Pharm. 231, 461 (1893).
5. Arch. d. Pharm. 252, 342 (1914).
6. Arch. d. Pharm. 264, 17, 75, 131 (1926).
7. M. 39, 95, 627 (1918).
8. Siambenzoe, Diss. 1920, E. T. H.
9. Z. f. physiol. Ch. 202, 207 (1931).
10. Helv. 15, 681 (1932).
11. Privatmitteilung von Herrn Prof. Ruzicka.
12. Die Konstitution der Alantolaktone. Diss. P. Pieth, 1932, E. T. H.
13. Journ. f. prakt. Ch. 96, 151 (1863).
14. Helv. 15, 1496 (1932).
15. B. 55, 3692 (1922).
16. B. 42, 4324 (1909).
17. J. pr. [2] 84, 489 (1911).
18. Helv. 15, 482 (1932).
19. Z. f. physiol. Ch. 199, 75 (1931).
20. Z. f. physiol. Ch. 202, 222 (1931).
21. Helv. 15, 1285 (1932).
22. Helv. 15, 1294 (1932).
23. Compt. rend. 139, 864 (1904). 143, 398 (1906).
24. Acta phytochimica, 6, 179 (1932).
25. Journ. biolog. Ch. 69, 649 (1926).
26. Journ. biolog. Ch. 63, 637 (1925).
27. A. 469, 164 (1929). Helv. 13, 1403 (1930).
28. Fortschritte d. Ch., Ph., und phys. Ch., Bd. 19, Heft 5; und Helv. 1927—32.
29. B. 56, 1716 (1923).
30. B. 32, 2429 (1899).
31. Journ. f. prakt. Ch. 241, 339 (1932).
32. A. 471, 35 (1929).
33. R. 48, 1018 (1929). Z. f. physiol. Ch. 184, 69 (1929).
34. Helv. 15, 140 (1932).

35. Über das Betulin. Diss. H. Brüngger 1932, E. T. H.
  36. Helv. 15, 431 (1932).
  37. Soc. 1930, 2546.
  38. Helv. 14, 78 (1931).
  39. Helv. 14, 210 (1931).
  40. Helv. 14, 1118 (1931).
  41. Z. analyt. Ch. 27, 398 (1888).
  42. Z. ang. Ch. 43, 444 (1930).
-

## **Lebenslauf.**

Am 25. September 1905 wurde ich, Robert Egli, als Sohn des Huldreich und der Frieda Egli-Grob, in Winterthur geboren. Nach sechs Jahren Primarschule und zwei Jahren Sekundarschule in meinem Geburtsorte besuchte ich daselbst die Kantonsschule. Im Frühjahr 1923 trat ich in die technische Abteilung der Kantonsschule in St. Gallen über, an der ich im Herbst 1925 die Maturitätsprüfung bestand. Hierauf trat ich meine Studien an der naturwissenschaftlichen Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich an und erwarb mir im Frühjahr 1930 das Diplom als Fachlehrer für Naturwissenschaften in chemisch-physikalischer Richtung. Vom Frühjahr 1930 bis Herbst 1932 wurde mit halbjährlichem Unterbruch die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka ausgeführt.