

weißen Krystallen vom Schmp.  $110^{\circ}$  erhalten. Es war sehr leicht löslich in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol. Die Analyse führte zur Formel  $C_{21}H_{34}O_3NCl$ ; das Salz ist mithin aus 1 Mol. Ammoniumchlorid und je 3 Mol. Formaldehyd und *cyclo*-Hexanon unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden.

0.1946 g Sbst.: 0.4675 g  $CO_2$ , 0.1526 g  $H_2O$ . — 0.2066 g Sbst.: 6.2 ccm N ( $21^{\circ}$ , 740 mm). — 0.3099 g Sbst.: 0.1190 g AgCl.

$C_{21}H_{34}O_3NCl$ . Ber. C 65.69, H 8.92, N 3.65, Cl 9.24.  
Gef. » 65.5, » 8.9, » 3.4, » 9.5.

Die mit Kalilauge abgeschiedene freie Base, die als Tris-*cyclo*-hexanonyl-methyl-(1.2)]-amin (IV.) bezeichnet werden kann, wird aus Äther in feinen, weichen bei  $119^{\circ}$  schmelzenden Krystall-  
schuppen erhalten, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

## 222. Artturi J. Virtanen: Über die Beziehung des Retens zu Harzsäuren, sowie über hydrierte Retene.

(Eingegangen am 20. August 1920.)

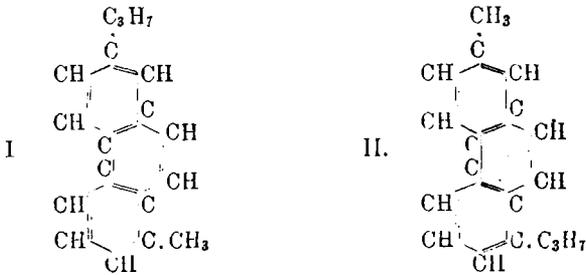
Bekanntlich ist Reten ein Kohlenwasserstoff, der in einigen fossilen Harzen, sowie in dem bei der Trockendestillation harzreichen Holzes entstehenden Teer reichlich vorhanden ist. Zuerst wurde er von Knauß<sup>1)</sup> im Jahre 1858 aus Teer und von Fritsche<sup>2)</sup> aus einem fossilen Harz isoliert. Dieser gab dem Kohlenwasserstoff den Namen Reten und bewies durch die von ihm ausgeführten Analysen der Disulfonsäure, daß die Zusammensetzung des Retens  $C_{18}H_{18}$  ist.

Von den Forschern, welche Reten untersucht haben, sind vor allem zu erwähnen: Ekstrand<sup>3)</sup>, der mehrere Substitutionsprodukte des Retens darstellte, ferner Bamberger und Hooker<sup>4)</sup>, denen es zu beweisen gelang, daß Reten ein Methyl-propyl-phenanthren ist, ohne daß sie jedoch die Stellungen der Seitenketten bestimmen konnten. Fortner<sup>5)</sup> und nach ihm Lux<sup>6)</sup> zeigten dann in ihren Arbeiten, daß dem Reten eine von den Formeln I. und II. zukommt, und schließlich konnte Bucher<sup>7)</sup> durch seine meisterhaften Oxydationen entscheidend beweisen, daß Reten die Formel I. hat.

<sup>1)</sup> A. **106**, 388 [1858]. <sup>2)</sup> Ebenda **109**, 250; J. pr. [1] **82**, 321 [1861].

<sup>3)</sup> A. **185**, 75 [1877]. <sup>4)</sup> Ebenda **229**, 102. <sup>5)</sup> M. **25**, 452 [1904].

<sup>6)</sup> Ebenda **29**, 763 [1908]. <sup>7)</sup> Am. Soc. **32**, 374 [1910].



Schon Fritsche abnte einen Zusammenhang zwischen Reten und Harz, und auf diesen Zusammenhang deutet er schon mit dem Namen Reten hin (aus dem griechischen Worte *ρητινη* = das Harz). Chemisch konnte man diesen Zusammenhang erst später beweisen. Wenn man aus dem Harz der Nadelbäume gewonnenes Kolophonium bei gewöhnlichem Drucke destilliert, so zersetzt es sich unter Bildung flüssiger Produkte, von denen das sog. »Harzöl« das wichtigste ist. Bei der Destillation des Harzöls mit Schwefel erhielt Kelbe<sup>1)</sup> aus dem Destillat durch Krystallisation aus Alkohol einen weißen Stoff (Schmp. 94—95°), der wahrscheinlich Reten war. Später wurde auch Reten direkt aus Kolophonium durch Destillation mit Schwefel erhalten<sup>2)</sup>, und Westerberg<sup>3)</sup> zeigte zum ersten Mal, daß das Reten aus der von ihm aus Harz isolierten, reinen Harzsäure, der Abietinsäure, die den Hauptbestandteil des Kolophoniums bildet, entsteht.

In dieser Weise wurde bestätigt, daß Reten durch Dehydrierung aus Harzsäuren resp. aus Harzölen entsteht, und dadurch der von Fritsche geahnte Zusammenhang chemisch bewiesen. Zur Erklärung der Konstitution der Harzsäuren ist dieser Zusammenhang sehr wichtig. Mach<sup>4)</sup> gab der Abietinsäure die Formel  $C_{19}H_{28}O_2$ ; da nun das Reten aus der Säure beim Erhitzen mit Schwefel entsteht, glaubte man früher, daß bei dieser Reaktion nur das Carboxyl-Kohlenstoffatom abgespalten wird, und daß demnach die Abietinsäure als eine hydrierte Reten-carbonsäure angesehen werden müsse. Verschiedene, auf diese Hypothese sich stützende Strukturformeln sind für die Abietinsäure vorgeschlagen worden<sup>5)</sup>. Obwohl später bewiesen wurde, daß die Abietinsäure die Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  hat<sup>6)</sup>, und daß also beim Entstehen des Retens von der Säure außer dem Carboxyl noch ein

1) B. 11, 2174 [1878].

2) D. R.-P. Nr. 43802 [1887]; B. 21, Ref. 553 [1888].

3) B. 36, 4201 [1903]. 4) M. 14, 198 [1893].

5) Vergl. Levy, Z. a. Ch. 81, 153—154 [1913].

6) Levy, Z. Ang. 18, 1739 [1905].

anderes Kohlenstoffatom abgespalten werden muß, bleibt die Retenbildung doch äußerst wichtig für die Konstitutionsbestimmung der Harzsäuren.

Hinsichtlich der Struktur der Abietinsäure hat große Unsicherheit darüber geherrscht, ob die Säure wirklich einen fertigen Retenkern enthält, oder ob dieser erst bei der Dehydrierung entsteht. Auch war man darüber nicht klar, ob das Molekül der Säure, wenn es cyclisch gebaut ist, einen aromatischen oder hydro-aromatischen Kern enthält<sup>1)</sup>. Johansson<sup>2)</sup>, dessen Untersuchung eine der letzten ist, sagt in den Schlußfolgerungen seiner Untersuchung: »Das Vorkommen eines aromatischen oder hydro-aromatischen Kerns im Molekül der Abietinsäure dürfte als festgestellt angesehen werden.«

Durch meine Untersuchung: »Über die Konstitution der Pinabietinsäure«<sup>3)</sup>, wobei ich als Untersuchungsobjekt die Harzsäure benutzte, die Aschan aus dem höher siedenden, festen Teile des Kieferöls isolierte, und die wahrscheinlich mit der Abietinsäure von Johansson identisch ist, habe ich bewiesen, daß die Pinabietinsäure einen hydrierten Retenkern enthält, und daß in ihrem Molekül noch ein Dreiring und nur eine Doppelbindung vorkommen. Für diese Auffassung sprechen die für die Molrefraktionen des Methyl- und Äthylesters erhaltenen Werte, das verschiedene Verhalten der Säure zu Bromwasserstoff, Wasserstoff und Brom. Gegen diese Auffassung sprechen keine Beobachtungen. Infolge der großen Ähnlichkeit der Harzsäuren miteinander, muß man meiner Ansicht nach für sicher halten, daß alle Harzsäuren mit der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  einen hydrierten Retenkern besitzen, und daß der ungesättigte Charakter, wenigstens der Pimarsäure und der Abietinsäure von Johansson, wie aus den Literaturangaben<sup>4)</sup> zu schließen ist, von derselben Art ist, wie dies oben für die Pinabietinsäure hervorgehoben wurde. Auf Grund meiner Untersuchungen habe ich für Pinabietinsäure die Formel III. angenommen, in welcher jedoch die Stellungen der Carboxylgruppe, des Dreirings, der Doppelbindung und einer Methylgruppe nicht bewiesen wurden.

Der nahe Zusammenhang des Retens mit den Harzsäuren geht sowohl aus der Entstehung des Retens beim Destillieren der Harzsäuren mit Schwefel als auch daraus hervor, daß bei der Destillation der Säuren unter gewöhnlichem Druck Kohlenwasserstoffe entstehen,

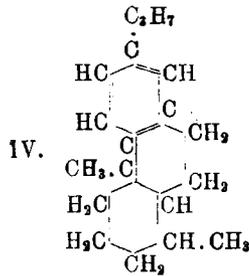
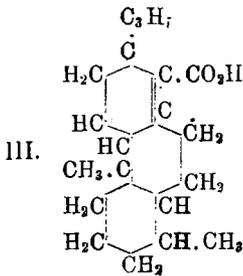
<sup>1)</sup> Vergl. Levy, Z. a. Ch. 81, 147 [1913].

<sup>2)</sup> Arkiv för kemi etc. 1917 Nr. 19, 20.

<sup>3)</sup> Dissertation in finnischer Sprache, Helsinki 1918.

<sup>4)</sup> Tschugaeff u. Tésaru, B. 46, 1774 [1913]. Vergl. auch die Untersuchung von Johansson, loc. cit.

die einen zum Teil hydrierten Retenkern zu enthalten scheinen. Dieselbe Zersetzung tritt bei der Destillation der Säurechloride im Vakuum ein.



Das Vorkommen hydrierter Retene in dem durch Trockendestillation aus Kolophonium entstehenden Harzöl haben schon mehrere Forscher früher angenommen. Tschirch und Studer<sup>1)</sup> stimmen der von der Aktiengesellschaft für chemische Industrie (Rheinau) ausgesprochenen Ansicht bei, daß Tetrahydro-reten ein Harzöl-Bestandteil sei; sie nehmen aber auch höher hydrierte Retene als normale Komponenten an. Krämer<sup>2)</sup> glaubt, daß das »Harzöl« ein einheitlicher Stoff ist, denn er sagt: »die verhältnismäßig glatte Spaltung des Kolophoniums zu Harzöl, einem hydrierten Reten« . . . . Ohne neue Experimente auszuführen, faßt Bruhn<sup>3)</sup> das Harzöl als Octahydro-reten,  $C_{18}H_{26}$ , auf. Schultze<sup>4)</sup> bewies endlich entscheidend, daß das Harzöl ein Kohlenwasserstoff-Gemisch ist, und bestätigte das Vorkommen des Octahydro-retens dadurch, daß er aus der Fraktion 195—197,5° 19 mm durch Oxydation Trimellitsäure isolieren konnte.

Aus der reinen Abietinsäure erhielten Easterfield und Bagley<sup>5)</sup> beim Erhitzen mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohre bei 210—230° einen Kohlenwasserstoff, der nach ihren Angaben aus der Säure durch  $CO_2$ -Abspaltung entsteht. Weil die Säure nach ihnen die Formel  $C_{18}H_{28}O_2$  hat, muß dem Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung  $C_{18}H_{28}$  zukommen. Auch durch Destillation bei vermindertem Druck entsteht aus Abietinsäure derselbe Kohlenwasserstoff. Nach Easterfield und Bagley handelt es sich um ein Dekahydro-reten, weil aus dem Kohlenwasserstoff, »Abieten« genannt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 240° Dodekahydro-reten,  $C_{18}H_{30}$ , entsteht. Levy<sup>6)</sup> beobachtete die Entstehung des von

<sup>1)</sup> Dissertation, Bern 1903.    <sup>2)</sup> B. 36, 647 [1903].

<sup>3)</sup> Ch. Z. 1900, 1105.    <sup>4)</sup> A. 359, 130 u. 132 [1908].

<sup>5)</sup> Soc. 85, 1246 [1904].

<sup>6)</sup> B. 40, 3658 [1907]; ebenda 39, 3045 [1906].

ihm »Abietin« genannten Kohlenwasserstoffs,  $C_{19}H_{28}$ , aus Abietinsäurechlorid bei der Vakuum-Destillation durch Abspaltung von  $HCl$  und  $H_2O$ . Derselbe Kohlenwasserstoff entstand direkt aus der Säure bei der Destillation.

In meiner oben erwähnten Untersuchung habe ich gezeigt, daß sowohl bei der Destillation des Chlorids der Pinabietinsäure im Vakuum als auch der reinen Säure unter gewöhnlichem Druck eine fluoreszierende Flüssigkeit entsteht, aus der ich durch Destillation im Vakuum einen Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{19}H_{28}$  isoliert habe. Weil aus diesem Kohlenwasserstoff durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Trimellitsäure und bei der Destillation mit Schwefel Reten entstehen, muß der Kohlenwasserstoff ein Methyl-octahydroreten der Formel IV sein; die Stellung einer der Methylgruppen ist jedoch noch unbewiesen.

Um festzustellen, ob aus den Harzsäuren hydrierte Retene oder methylierte Retene und welche von ihnen entstehen, ist es meines Erachtens zuerst wichtig, die verschiedenen Hydrierungsstufen des Retens herzustellen und ihre Eigenschaften zu bestimmen. Deshalb habe ich die weiter unten beschriebenen Hydrierungen des Retens ausgeführt<sup>1)</sup>.

In der Literatur sind bisher von den Hydrierungsprodukten des Retens gelegentlich nur Tetra-, Dodeka- und Perhydroreten erwähnt worden. Ein Tetrahydroreten haben Bamberger und Lodter<sup>2)</sup> durch Reduzieren des Retens mit Natrium in Amylalkohol-Lösung dargestellt. Andere Konstanten als den Siedepunkt ( $280^\circ$  unter 10 mm Druck) erwähnen sie nicht. Dodekahydroreten wurde von Liebermann und Spiegel<sup>3)</sup> aus Reten mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor in geschlossenem Rohr bei  $250\text{--}260^\circ$  dargestellt. Der Siedepunkt war  $336^\circ$  bei gewöhnlichem Drucke. Perhydroreten erhielt Ipatiew<sup>4)</sup> durch Reduktion des Retens mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei  $300^\circ$  unter 100 Atm. Druck.

Unter teilweiser Anwendung von Natrium und Amylalkohol bezw. Jodwasserstoff und rotem Phosphor in verschiedenen Mengen und bei verschiedenen Temperaturen ist es mir gelungen, folgende neue Hydrierungsprodukte darzustellen: Dihydroreten, Hexahydroreten, Octahydroreten und Dekahydroreten. Außerdem habe ich auch Tetra- und Dodekahydroreten bereitet und ihre physikalischen Konstanten bestimmt. Allen hydrierten Retenen, Tetrahydro-

<sup>1)</sup> Schmidt u. Mezger haben schon früher verschiedene Hydrierungsprodukte von Phenanthren dargestellt, vgl. B. 40, 4240 [1907].

<sup>2)</sup> B. 20, 3076 [1887].    <sup>3)</sup> Ebenda 22, 780 [1889].

<sup>4)</sup> B. 42, 2016 [1909].

reten ausgenommen, ist eigen, daß sie gegen Permanganat gesättigt erscheinen, obwohl die meisten Hydroverbindungen, wenigstens die Hexa-, Deka- und Dodekahydro-Verbindungen, ungesättigt sein müssen.

Die Eigenschaften der verschiedenen Hydrierungsstufen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Verbindung	Aussehen	Schmelzpunkt <i>o</i>	Siedep. 10 mm <i>o</i>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$
Reten $C_{18}H_{18}$ . . .	Weißc, glänzende Blättchen	98.5	208—210	—	—
Dihydro-reten $C_{18}H_{20}$ . . . . .	Weißc, glänzende Blättchen	64—65	188—190	—	—
Tetrahydro-reten $C_{18}H_{22}$ . . . . .	Gelbweißes Öl	—	180—183	1.0057	1.56061
Hexahydro-reten $C_{18}H_{24}$ . . . . .	Farbloses Öl	—	175—177	0.9802	1.54705
Octahydro-reten $C_{18}H_{26}$ . . . . .	»	—	163—165	0.9578	1.53023
Dekahydro-reten $C_{18}H_{28}$ . . . . .	»	—	155—158	0.9342	1.51501
Dodekahydro-reten $C_{18}H_{30}$ . . . . .	»	—	148—150	0.8985	1.48510

Das bei den Hydrierungen angewandte Reten wurde aus »Teerfett« (Teertalg) von A. B. Wasa Oljefabrik isoliert. Das Teerfett war eine tiefbraune, dicke Flüssigkeit, welche sehr viel Reten-Krystalle enthielt. Das Reten wurde mit der Saugpumpe abfiltriert, mit Natronlauge gekocht und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisiert. Nach viermaligem Krystallisieren war der Schmp. 98—98.5°. Analyse und Schmelzpunkt lassen darauf schließen, daß das schneeweiße, aus großen blättrigen Krystallen bestehende Produkt reines Reten war:

#### Dihydro-reten, $C_{18}H_{20}$ .

10 g Reten wurden in 75 ccm trockenem Amylalkohol zur Lösung gebracht und in die unter Rückfluß siedende Lösung 5 g Natrium im Verlauf von 2 Stdn. eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die heiße Reaktionsflüssigkeit unter gutem Durchrühren in Wasser gegossen, wobei das Natriumamylat zersetzt wird. Beim Erkalten schieden sich in der amylalkoholischen Schicht Krystalle aus, welche abfiltriert und mit Amylalkohol gewaschen wurden. Ausbeute 2 g. Nach mehrmaliger Krystallisation aus Äthylalkohol wurde der Schmp. 64—65° konstant.

Das amyalkoholische Filtrat wurde auf ein Volumen von ca. 20 ccm eingengt. Nach Erkalten der Lösung entstand eine Krystallmasse, welche nur in sehr geringer Menge ein eigentümlich riechendes Öl enthielt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schmolz die Krystallmasse bei 64–65°. Ausbeute 4 g. Die Analyse zeigte, daß die Verbindung ein Dihydro-reten war:

0.1250 g Sbst.: 0.4185 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>. Ber. C 91.46, H 8.54.

Gef. » 91.31, » 8.42.

Das Dihydro-reten krystallisiert aus Alkohol in schneeweißen, glänzenden Blättern, die denen des Retens sehr ähnlich sind. Beide Verbindungen unterscheiden sich jedoch dadurch deutlich von einander, daß Dihydro-reten kein Pikrat bildet, während die entsprechende Verbindung beim Reten sehr leicht entsteht. Als man versuchte, das Pikrat aus dem Dihydro-reten so darzustellen, daß man die siedenden, konzentrierten, mit berechneten Mengen von Pikrinsäure und Dihydro-reten versetzten Alkohol-Lösungen vermischte, wurde die Lösung rot gefärbt, Pikrat schied sich jedoch nicht aus. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig liefert Dihydro-reten Retenchinon in guter Ausbeute.

#### Tetrahydro-reten, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>.

Man verfuhr ganz ähnlich wie oben, nur verwendete man eine größere Menge Natrium (für 10 g Reten 9 g Natrium). Nach Eingießen in Wasser und Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure zur vollständigen Zerstörung des Natriumamylats schieden sich aus der amyalkoholischen Schicht nur wenige Krystalle (1 g) aus, welche abfiltriert wurden. Schmp. 64–65°, aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Man trocknete die amyalkoholische Lösung über frisch geglühtem Kaliumcarbonat und destillierte den Amylalkohol ab. Das zurückgebliebene Öl, 7 g, wurde im Vakuum destilliert, wobei der größte Teil unter 10 mm Druck bei 180–183° siedete. Der übergegangene Teil war ein gelbweißes Öl, welches einen sehr eigentümlichen, unangenehmen Geruch besaß. Die Analyse zeigte, daß das Tetrahydro-reten vorliegt:

0.1570 g Sbst.: 0.5230 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.85, » 9.51.

Das Tetrahydro-reten hat das spez. Gewicht  $d_4^{20} = 1.0057$ , den Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.5606$ . Es ist in jedem Verhältnis mit Chloroform, Ligroin, Eisessig, Benzol und Äther mischbar. Von konz. Sal-

petersäure scheint es beim Erwärmen nitriert zu werden. Konz. Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit hellroter Farbe auf; beim Erwärmen wurde die Lösung dunkelrot und ging schließlich in schwarzgrün über. Die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Ein Pikrat des Tetrahydro-retens konnte nicht erhalten werden.

#### Hexahydro-reten, $C_{18}H_{24}$ ,

erhält man, wie auch andere, höhere Hydrierungsstufen, durch Reduktion des Retens mit Jodwasserstoff und Phosphor im geschlossenen Rohr.

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten wie folgt: 6 g Reten wurden mit 7 g rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) und 3 g rotem Phosphor in geschlossenem, mit Kohlensäure gefülltem Rohr so erwärmt, daß die Temperatur innerhalb 3 Stdn. auf 190—200° stieg und dann 10 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten wurde. Beim Öffnen enthielt das Rohr, neben Krystallen von Phosphoniumjodid und rotem Phosphor, eine ölige Flüssigkeit. Der Rohrinhalt wurde mit kochendem Wasser in einem Kolben gespült, mit Natronlauge gekocht und dann mit Äther extrahiert. Nach Verdunsten des Äthers blieben 4.8 g gelbes Öl zurück. Unter 10 mm Druck ging bei 175—177° eine wasserhelle, etwas blau fluoreszierende Flüssigkeit über, welche einen sehr schwachen, nicht unangenehmen Geruch besaß. Im Destillierkolben blieb nur wenig unverändertes Reten zurück.

Die Analysen der Flüssigkeit ergaben, daß es sich um reines Hexahydro-reten handelte:

0.1360 g Sbst.: 0.4480 g  $CO_2$ , 0.1216 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{24}$ . Ber. C 89.92, H 10.08.

Gef. » 89.84, » 10.01.

Das Hexahydro-reten ist, wie das Tetrahydro-reten mit Chloroform, Ligroin, Eisessig, Benzol und Äther in allen Verhältnissen mischbar. Konz. Salpetersäure hat in der Kälte keine Einwirkung, beim Erwärmen wirkt sie nitrierend. In konz. Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit tiefbrauner Farbe, beim Erwärmen geht die Farbe der Lösung in braunschwarz über. Ein Pikrat des Hexahydro-retens konnte ich nicht herstellen.

Die physikalischen Konstanten des Hexahydro-retens waren: Spez. Gew.  $d_4^{20} = 0.9802$ , Brechungsindex  $n_D^{20} = 1.54770$ .

#### Octahydro-reten, $C_{18}H_{26}$ .

Man schloß 6 g Reten mit 7 g Jodwasserstoffsäure (1.96) und 3 g rotem Phosphor in ein mit  $CO_2$  gefülltes Rohr ein, erhitzte nach

und nach, bis die Temperatur im Verlaufe von 4 Stdn. auf 240° stieg, und setzte das Erhitzen 10 Stdn. bei dieser Temperatur fort. Mit dem Rohrinhalt verfuhr man in gleicher Weise wie beim Hexahydroreten. Beim Destillieren im Vakuum ging der größte Teil bei 163—165° unter 10 mm Druck über. Das Destillat bestand aus einer wasserhellen Flüssigkeit, welche einen ziemlich angenehmen Geruch zeigte.

Die Analyse ergab, daß ein Octahydroreten vorlag:

0.1647 g Sbst.: 0.5381 g CO<sub>2</sub>, 0.1618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>. Ber. C 89.14, H 10.86.

Gef. » 89.10, » 10.87.

Das Octahydroreten ist in allen Verhältnissen mit den früher erwähnten Lösungsmitteln mischbar. Von konz. Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze nitriert. Von konz. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelöst. Es entsteht eine braunrote Farbe, die in durchgehendem Licht tiefrot erscheint. Beim Erwärmen wird die Lösung schließlich schwarzgrün. Ein Pikrat des Octahydroretens konnte nicht erhalten werden.

Das Octahydroreten hat folgende physikalische Konstanten: spez. Gew.  $d_4^{20} = 0,9578$ ,  $n_D^{20} = 1.53020$ .

#### Dekahydroreten, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>.

6 g Reten wurden mit 7 g Jodwasserstoffsäure (1.96) und 3 g rotem Phosphor in ein mit CO<sub>2</sub> gefülltes Rohr eingeschlossen, dann langsam erhitzt, bis die Temperatur im Verlaufe von 4 Stdn. auf 285° stieg und dann 10 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten.

Unter 10 mm Druck gingen bei 155—158° 2 g einer wasserhellen, nach Petroleum riechenden Flüssigkeit über, welche, aus der Analyse zu schließen, ein Dekahydroreten war:

0.2077 g Sbst.: 0.6726 g CO<sub>2</sub>, 0.2146 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>. Ber. C 88.45, H 11.55.

Gef. » 88.32, » 11.56.

Das Dekahydroreten ist mit den schon erwähnten Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. Von konz. Salpetersäure wird es in der Hitze nitriert. Konz. Schwefelsäure löst es unter gleichzeitiger Braunfärbung allmählich auf. Ein Pikrat herzustellen, gelang mir nicht.

Die physikalischen Konstanten des Dekahydroretens sind: spez. Gew.  $d_4^{20} = 0,9342$ ,  $n_D^{20} = 1.51501$ .

Dodekahydro-reten,  $C_{18}H_{30}$ .

3 g Reten wurden mit 14 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.70) und 5 g rotem Phosphor in ein mit  $CO_2$  gefülltes Rohr eingeschlossen. Das Erhitzen wurde so geleitet, daß die Temperatur im Verlaufe von 4 Stdn. auf  $260-270^\circ$  stieg, bei welcher Temperatur das Rohr dann 10 Stdn. gehalten wurde. Mit dem Rohrinhalt verfuhr man wie oben. Das resultierende Öl destillierte unter 10 mm Druck bei  $148-150^\circ$  über. Das Destillat war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche einen schwachen, angenehmen Geruch zeigte.

Die Analyse ergab, daß ein Dodekahydro-reten vorlag:

0.1824 g Sbst.: 0.5878 g  $CO_2$ , 0.1980 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{30}$ . Ber C 87.73, H 12.27.

Gef. » 87.88, » 12.16.

Die Mischbarkeit mit den schon mehrmals erwähnten Lösungsmitteln ist dieselbe wie bei den niederen Hydrierungsstufen. Gegen konz. Salpetersäure ist es auch in der Hitze sehr beständig. Von konz. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelöst; es entsteht eine gelbe Farbe, die beim Erwärmen braungrün wird. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Das Dodekahydro-reten hatte folgende physikalischen Konstanten: spez. Gew.  $d_4^{20} = 0.8985$ ;  $n_D^{20} = 1.48510$ .

Helsinki (Helsingfors), im März 1920.

### 223. D. Holde und H. Smelkus: III. Über Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli 1920 von D. Holde.]

(Eingegangen am 31. August 1920.)

Anlässlich einer vor kurzem ausgesprochenen Anregung von Franz Fischer und Wilhelm Schneider<sup>1)</sup>, Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren an Stelle von Glyceridfetten als Speisefette zu benutzen, sofern sie wie die Glyceridfette vom Darm resorbierbar wären, wurde gezeigt, daß diese Frage vor 5 Jahren von Holde aufgeworfen und, was die Resorbierbarkeit der Anhydride anbetrifft, nach Versuchen im Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin usw. zunächst im bejahenden Sinne beantwortet werden konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 53, 924 [1920].    <sup>2)</sup> Ch. Z. 44, 477 [1920]; Bio. Z. 108, 317 [1920].