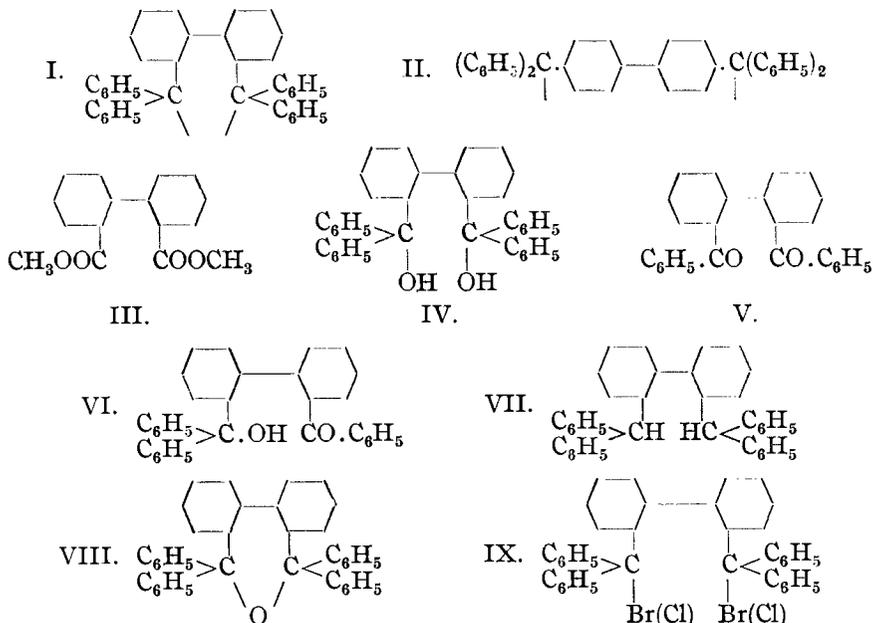


102. A. E. Tschitschibabin und P. G. Ssergejeff:

Über einige phenylierte Derivate des *o, o'*-Ditolyls.

(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Die vorliegende Arbeit hat der eine von uns schon vor 18 Jahren, im Zusammenhang mit seinen Arbeiten über das Triphenylmethyl, begonnen. Das Ziel war, einen Kohlenwasserstoff der Formel I darzustellen und seine Eigenschaften mit denen des Triphenylmethyls zu vergleichen.



Dazu wurde zuerst der Weg gewählt, welcher für die Darstellung des analogen Kohlenwasserstoffs der Para-Reihe (II) gute Dienste geleistet hatte¹⁾: 1. Darstellung des Glykols IV aus Diphensäure-dimethylester (III) und Phenyl-magnesiumbromid und 2. Einwirkung von Metallen auf die dem Glykol entsprechenden Halogenide (IX).

In der Tat war das Glykol IV auf diese Weise leicht in reinem Zustande zu erhalten, doch ließen die Ausbeuten viel zu wünschen übrig. Deswegen haben wir einige Jahre später verschiedene andere Wege geprüft, um ausgiebigere Darstellungsmethoden für das Glykol auszubereiten.

Die Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf das nach Werner und Grob²⁾ dargestellte *o, o'*-Dibenzoyl-biphenyl (V) gibt noch schlechtere Ausbeuten an Glykol. Als Hauptprodukt bildet sich dabei eine Substanz von der Zusammensetzung des Keto-carbinols VI, die aber bei der Behandlung mit einem Überschuß an Phenyl-magnesiumbromid nicht weiter reagiert und die gewöhnlichen Keton-Reaktionen nicht zeigt. Dagegen bildet sich das gewünschte Glykol mit ziemlich guten Ausbeuten bei der

¹⁾ Tschitschibabin, B. 40, 1810 [1907]; Ж. 39, 925 [1907].

²⁾ B. 37, 2887 [1904].

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf das Diphensäureanhydrid und im besondern auf das Diphensäurechlorid.

Das Glykol konnten wir nach der Methode von Tschitschibabin³⁾ ganz glatt zum Kohlenwasserstoff VII reduzieren. Die Versuche, aus dem Glykol die entsprechenden Dihalogenide IX in reinem Zustande zu erhalten, schlugen aber fehl. Bestenfalls konnten wir nur Gemische von einem Bromid mit einer sauerstoff-haltigen Substanz gewinnen, die nur einige Prozente Brom enthielt.

Im Jahre 1915 ist die Arbeit von Schlenk und Brauns⁴⁾ „Über einige Triphenylmethyle“ erschienen, welche uns lange Zeit unbekannt blieb. In dieser verfolgten die Verfasser dasselbe Ziel wie wir und studierten unter anderem auch die Reaktion des Phenyl-magnesiumbromids mit dem Diphensäure-dimethylester. Es gelang ihnen aber nicht, das reine Glykol zu erhalten. Beim Behandeln ihres unreinen Glykols, das sie als eine schlecht krystallisierende Substanz beschreiben, mit Chlorwasserstoff und Acetylchlorid konnten sie nur das cyclische Anhydrid VIII des Glykols in einwandfreiem Zustande erhalten.

Auch wir haben dasselbe cyclische Oxyd VIII bei verschiedenen Darstellungsversuchen der Dibromide und Dichloride durch Behandeln des Glykols mit Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff ohne besondere Vorsichtsmaßregeln erhalten. Wir konnten außerdem den Beweis erbringen, daß dieses Oxyd noch das unveränderte Kohlenstoffskelett des Glykols besitzt, da es beim Reduzieren nach Tschitschibabin denselben Kohlenwasserstoff VII, wie das Glykol selbst, liefert.

Über die Darstellungsversuche von Dihalogeniden der Formel IX, sowie des Kohlenwasserstoffs I wird der eine von uns (Ssergejeff) später in einer besonderen Abhandlung berichten.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf den Diphensäure-dimethylester.

Zu der aus 40 g Brom-benzol und 7.5 g Magnesium gewonnenen Grignardschen Lösung wurden 10 g Dimethylester (d. i. die doppelte Menge von Phenyl-magnesiumbromid gegenüber der Theorie) allmählich zugegeben. Beim Umschütteln kochte das Gemisch auf, und bald ging alles in Lösung. Dann wurde der Äther abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wurde mit essigsäure-haltigem Wasser zerlegt und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der mit Wasserdämpfen nicht überdestillierte Rest nochmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde abgetrennt und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand mit Alkohol behandelt. Dabei löste sich der größte Teil, und es schieden sich kleine Krystalle aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol kann man die reine Krystallalkohol-Verbindung des Glykols erhalten, die sich in weißen Nadeln abscheidet. Dieselbe Verbindung kann man auch durch Lösen des rohen Glykols in einer möglichst kleinen Menge Chloroform und Versetzen mit Alkohol gewinnen. Diese letztere Methode ist die beste Reinigungsmethode, wenn das Glykol

³⁾ B. 44, 441 [1911]; Jk. 43, 147 [1911].

⁴⁾ B. 48, 716 [1915].

stark verunreinigt ist. Zuweilen, besonders aus starken, heißen Lösungen, scheidet sich das Glykol auch ohne Krystallalkohol in prismatischen Formen aus. Die Krystallalkohol-Verbindung verliert bei 100° den Alkohol. Das reine Glykol schmilzt bei 252° und löst sich mit intensiver roter Farbe leicht in konz. Schwefelsäure.

I. 0.4016 g Sbst.: 0.0322 g Verlust bei 98°. — II. 0.2159 g Sbst.: 0.6710 g CO₂, 0.1253 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₂ + C₂H₆O. Ber. C₂H₆O 8.14, C 85.11, H 6.58. Gef. C₂H₆O 8.17, C 84.76, H 6.44.

0.2040 g Sbst. (bei 95° getrocknet): 0.6572 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

C₃₈H₃₀O₂. Ber. C 88.03, H 5.79. Gef. C 87.94, H 5.95.

Hydroxyl-Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff. 0.1391 g Sbst. (bei 95° getrocknet): 12.32 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C₃₈H₂₈(OH)₂. Ber. OH 6.77. Gef. OH 6.56.

Nach alledem stellt die Substanz unzweifelhaft das gesuchte Glykol dar.

Die Ausbeute an nicht völlig reinem Glykol aus 10 g Ester betrug bei verschiedenen Versuchen 1—1.5 g. Auch Versuche mit dem Diphensäure-diäthylester gaben ungefähr die gleichen Resultate.

Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge schieden sich, neben harzigen Massen, krystallinische Krusten eines in fast allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslichen Körpers aus, den wir noch nicht in reinem Zustand erhalten konnten.

Kohlenwasserstoff C₃₈H₃₀ (*o, o'*-Dibenzhydryl-diphenyl) (VII).

2 g Glykol wurden mit 20 ccm Eisessig bis zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz noch nicht vollständig in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit etwa dem gleichen Volumen bei 0° mit Jodwasserstoff gesättigten Eisessigs versetzt. Nach 1 Stde. wurde das Gemisch zusammen mit dem ausgeschiedenen Niederschlag in verd. Natriumbisulfid-Lösung eingegossen und die ausgeschiedene Substanz in Benzol aufgenommen. Die benzolische Lösung wurde mehrmals mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, dann mit Wasser und Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Benzol abdestilliert. Der krystallinische Rückstand wurde mehrmals aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol oder Benzol und fast unlöslich in Ligroin. Am besten krystallisiert sie aus Gemischen von Benzol und Ligroin und zwar in feinen, farblosen Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 236—237.5°. Sie ist in kalter konz. Schwefelsäure völlig unlöslich und färbt sie auch nicht an.

0.1280 g Sbst.: 0.4381 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₈H₃₀. Ber. C 93.79, H 6.21. Gef. C 93.37, H 6.63.

Anhydrid des Glykols (VIII).

Zu einer Lösung des Glykols in heißem Chloroform wurden zwei Tropfen Acetylchlorid zugesetzt. Beim Erwärmen auf einem Wasserbade schieden sich dann aus der Lösung farblose, kleine, glänzende, körnige Krystalle aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol und hiernach mit Äther gewaschen wurden.

In Alkohol und Äther ist die Substanz schwer löslich. In Schwefelsäure löst sie sich leicht mit derselben roten Färbung, wie das Glykol selbst. Sie schmilzt bei 290—292° (nach Schlenk und Brauns bei 291—293°).

Die gleiche Substanz wurde durch Behandeln des Glykols mit Acetylchlorid, sowie mit Lösungen von Bromwasserstoff in Eisessig erhalten.

Durch Behandeln der Substanz mit Jodwasserstoff in Eisessig-Lösung unter den oben für das Glykol beschriebenen Bedingungen wurde derselbe Kohlenwasserstoff, wie aus dem Glykol selbst, vom Schmp. 236–237° (Mischprobe) erhalten.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *o, o'*-Dibenzoyl-diphenyl.

Das Diketon wurde von uns nach den Vorschriften von Werner und Grob (l. c.) durch Oxydation des Pinakons $C_{26}H_{20}O_2$ (*ms*-Dioxy-diphenyl-dihydrophenanthren) mit Chromsäure-anhydrid in heißem Eisessig erhalten. Das Pinakon seinerseits wurde durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Phenanthrenchinon dargestellt. Aus 20 g Phenanthrenchinon erhielten wir 20–22 g Pinakon vom Schmp. 173–175°.

Werner und Grob empfehlen für die Reinigung des Pinakons die Krystallisation aus Wasser — nach Analogie mit dem Isohydrobenzoin, welches im Gegensatz zu seinem in Wasser völlig unlöslichen Stereoisomeren in Wasser etwas löslich ist und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. Unsere Versuche, das Wernersche Pinakon aus Wasser umkrystallisieren, schlugen jedoch fehl, da es in Wasser völlig unlöslich ist. Die aus Äther-Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz bei 178–179°.

Die Oxydation dieses Pinakons lieferte fast das gleiche Gewicht an rohem Diketon $C_{26}H_{18}O_2$ vom Schmp. 163–165°. Die Reinigung gelang am besten durch Krystallisation aus einem Aceton-Alkohol-Gemisch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte das Diketon den konstanten Schmp. 172–173° (Werner und Grob geben als Schmp. 166–167° an).

Die Reaktion zwischen dem Diketon und Phenyl-magnesiumbromid wurde in der Weise ausgeführt, daß das gepulverte und bei 100° getrocknete Diketon (10 g) zu einer ätherischen Phenyl-magnesiumbromid-Lösung aus 30 g Brom-benzol und 5 g Magnesiumspänen in 100–150 ccm Äther in kleinen Portionen und unter Umschütteln hinzugefügt wurde. Bei jedem Zusatz des Diketons trat ein gelindes Aufkochen der Flüssigkeit ein. Die durchsichtige gelbe Lösung wurde trübe und dann (schneller beim Erwärmen) schieden sich grünlich-gelbe, prismatische Krystalle einer Komplexverbindung aus, während sich die Lösung rot-violett färbte. Nach 1 Stde. wurde der Niederschlag abgesogen, mit absol. Äther gewaschen und dann mit verd. Essigsäure zerlegt. Das ausgeschiedene Pulver wurde abfiltriert, mit Wasser, dann mit schwachem Ammoniak und nochmals mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Krystallisation der Substanz gelingt am besten durch Auflösen in heißem Chloroform und Fällen mit Alkohol. Beim langsamen Erkalten scheiden sich glänzende, farblose, rhomboedrische Krystalle aus, die Krystall-Chloroform enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle schnell und werden matt. Die getrocknete Substanz schmolz bei 189–191°. Weiteres Umlösen erhöhte den Schmp. auf 193–194°.

Aus heißen Lösungen der Substanz in möglichst kleinen Mengen Essigester scheiden sich nach dem Versetzen mit Alkohol kleine prismatische Krystalle, oft in rosettenförmigen Aggregaten, aus, die krystallalkohol-haltig sind. Aus chloroform-alkoholischen Lösungen fallen, bei kleinerem Chloroform-Gehalt und wenn die Krystallisation bei niedrigeren Temperaturen beginnt, diamantglänzende, körnige Krystalle aus, die kein

Krystall-Lösungsmittel enthalten. Zuweilen scheidet sich zuerst die Krystallchloroform-Verbindung aus, und später beginnt die Krystallisation der individuellen Substanz, wobei die beiden verschiedenen Formen durch Auslesen getrennt werden können. Nur die eingehende Untersuchung führte uns zu der Überzeugung, daß wir es hier nicht mit zwei völlig verschiedenen Substanzen, sondern mit einer Krystallverbindung und ihrer Muttersubstanz zu tun haben.

I. 0.9992 g Krystallchloroform-Verbindung verloren bei 100° 0.2124 g.
 $C_{32}H_{24}O_2 + CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 21.34. Gef. $CHCl_3$ 21.24.

II. Krystallalkohol-Verbindung: 1. 1.3458 g Sbst.: 0.1299 g Verlust bei 100°. —
 2. 0.8456 g Sbst.: 0.0822 g Verlust bei 100°.
 $C_{32}H_{24}O_2 + C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 9.47. Gef. C_2H_6O 9.65, 9.72.

III. Substanz (bei 100° getrocknet): 1. Aus der Chloroform-Verbindung: 0.1305 g Sbst.: 0.1187 g CO_2 , 0.0644 g H_2O . — 2. Aus der Alkohol-Verbindung: 0.1727 g Sbst.: 0.5522 g CO_2 , 0.0913 g H_2O . — 3. Substanz ohne Krystall-Lösungsmittel: 0.1336 g Sbst.: 0.4298 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .
 $C_{32}H_{24}O_2$. Ber. C 77.23, H 5.49. Gef. C 87.52, 87.61, 87.20, H 5.69, 5.62, 5.96.

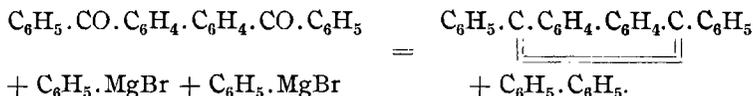
Molekulargewichts-Bestimmung durch Schmelzpunkts-Depression in Benzol: Gef. 426. Ber. für $C_{32}H_{24}O_2$ 440.2.

Alle diese Analysenresultate, sowie die Molekulargewichts-Bestimmung entsprechen der Formel des Keto-carbinols VI, doch steht das Verhalten der Substanz zu den gewöhnlichen Keton-Reagenzien und zum Phenyl-magnesiumbromid mit einer solchen Struktur völlig in Widerspruch. Im besonderen blieb die Substanz bei Versuchen, das Oxim oder Phenyl-hydrizon unter den verschiedensten Bedingungen zu erhalten, völlig unverändert. Beim Behandeln mit einem großen Überschuß an Phenyl-magnesiumbromid bildete sich nur die obenerwähnte, schwer lösliche, magnesium-haltige Komplexverbindung, die sogar bei anhaltendem Kochen am Rückflußkühler mit sehr viel Phenyl-magnesiumbromid nicht weiter reagierte und nach dem Zerlegen mit Essigsäure usw. nur die ursprüngliche Substanz zurückgab. Es ist merkwürdig, daß diese Verbindung nur aus dem Diketon zu gewinnen war, und daß ihre Bildung bei den Reaktionen mit anderen Ausgangsprodukten nicht nachgewiesen werden konnte. Die Untersuchung dieser rätselhaften Substanz wird fortgesetzt; über einige diesbezügliche Versuche hoffen wir bald berichten zu können.

Die Mutterlauge, die nach dem Abscheiden der Komplexverbindung hinterblieb, gab nach dem Zerlegen mit Wasser und verd. Essigsäure eine ätherische Lösung, die mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet und dann dem freiwilligen Eindunsten überlassen wurde, wobei von Zeit zu Zeit statt des verdunstenden Äthers Alkohol zugesetzt wurde. Die dabei ausgeschiedenen krystallinischen Krusten wurden abgetrennt und aus einem Chloroform-Alkohol-Gemisch umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren wurden die Nadeln des reinen Glykols vom Schmp. 252° erhalten.

Bei weiterem Eindunsten der Mutterlauge konnten wir feine Nadelchen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 202–204° schmolzen und mit dem Stereoisomeren des Ausgangspinakons oder mit dem zweiten Pinakon $C_{26}H_{20}O_2$ von Werner und Grob identifiziert werden konnten. Dieses zweite Pinakon erhielten die Genannten durch Reduktion des *o, o'*-Dibenzoyl-diphenyls. Es ist wahrscheinlich, daß auch bei unserer Reaktion

das isomere Pinakon durch eine Reduktions-Reaktion aus dem Diketon entsteht, die vielleicht durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Im Einklang mit dieser Gleichung konnten wir bei noch weiterem Eindunsten der Mutterlauge größere Mengen von Diphenyl erhalten, das sich in blätterigen Krystallen ausschied. Aus dem zuletzt übrig bleibenden harzartigen Rückstand konnten wir nur noch eine kleine Menge des nicht ganz reinen vermeintlichen Keto-carbinols ausscheiden.

Aus 10 g Dibenzoyl-diphenyl gewannen wir fast immer 9 g des oben-erwähnten Magnesiumkomplexes und daraus 6–7 g der Substanz von der Zusammensetzung des Keto-carbinols und außerdem etwa je 1 g des Glykols und des isomeren Pinakons.

Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Diphensäure-anhydrid.

Zu der auf die übliche Weise dargestellten Grignardschen Lösung aus 20 g Brom-benzol, 3 g Magnesium und 35 ccm Äther wurden 4 g Diphensäure-anhydrid in vier Portionen zugesetzt. Die Reaktion verläuft unter starkem Sieden des Äthers, welches nach beendetem Zusatz des Anhydrids sich noch 15–20 Min. fortsetzt. Die Lösung wird hierbei rot-violett. Das Gemisch wurde dann noch 4 Stdn. am Rückflußkühler gelinde erwärmt und nach dem Erkalten durch Zusetzen einer Lösung von 8 g Eisessig in 30 ccm Wasser zerlegt. Die hellgelbe, ätherische Schicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dann mit Natronlauge stark umgeschüttelt, um saure Reaktionsprodukte abzutrennen. Dann wurde die ätherische Lösung nochmals mit Wasser gewaschen und durch ein trocknes Filter abfiltriert.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit einer kleinen Menge Alkohol versetzt, wobei sofort die Ausscheidung von prismatischen Krystallen begann. Die nach längerem Stehen abfiltrierten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle schmolzen bei 247–249° und erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Chloroform-Gemisch als das reine Glykol (Schmp.-Mischprobe 252°). Die Ausbeute an reinem Glykol betrug 1.75 g.

Einwirkung des Phenyl-magnesiumbromids auf Diphensäure-dichlorid.

In die Lösung von 20 g Brom-benzol und 3 g Magnesium in 35 g Äther wurden 4 g Chlorid vom Schmp. 93–94° in vier Portionen eingetragen. Die Reaktion verläuft energisch, und die Lösung nimmt allmählich eine rot-violette Färbung an. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2½ Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann durch vorsichtiges Zugießen einer Lösung von 8 ccm Eisessig in 30 ccm Wasser zerlegt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und hiernach mit Natronlauge durchgeschüttelt. Schon während des Waschens mit Wasser begann die Ausscheidung von Krystallen. Die ätherische Schicht mitsamt den Krystallen wurde deshalb in einen Kolben gebracht, der nach dem Abdestillieren des Äthers übriggebliebene Rückstand in einer möglichst kleinen Menge heißen Chloroforms aufgelöst, durch ein trocknes Filter filtriert und dann mit dem 3-fachen Volumen Alkohol ver-

setzt. Beim Stehen schieden sich farblose, prismatische Nadeln aus (3.3 g), die nach dem Trocknen schon ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt des Glykols $252-253^{\circ}$ hatten und auch die anderen Eigenschaften des reinen Glykols aufwiesen.

Dieses Verfahren stellt die beste Darstellungsmethode des Glykols dar, nach welcher man leicht und bequem auch größere Mengen des Glykols bereiten kann, da das Diphensäure-anhydrid beim Kochen der Diphensäure mit Essigsäure-anhydrid sich fast quantitativ bildet und auch die Überführung des Anhydrids in das Chlorid mit Hilfe von Phosphorpentachlorid völlig glatt verläuft.

**108. K. Alb. Vesterberg und H. D. Nöjd: Über Lupeylen, ein neues, gut krystallisierendes Triterpen.
(Vorläufige Mitteilung.)**

(Eingegangen am 17. Februar 1926.)

Im Jahre 1891 fand Likiernik¹⁾ in Samenschalen von *Lupinus luteus* einen rechtsdrehenden, einwertigen, cholesterin-artigen Alkohol, dem er den Namen Lupeol und die Formel $C_{26}H_{42}O$ zuteilte. Später (1904) fand E. Schulze²⁾ denselben Körper in Samenschalen von *Lupinus albus*. 1901 wurde er von Sack³⁾ in der Rinde von *Roucheria Griffithiana* und 1904 von van Romburgh und v. d. Linden⁴⁾ in der Guttapercha von *Palaquium calophyllum* und anderen Guttapercha-Arten gefunden. N. H. Cohen⁵⁾ stellte 1906 Lupeol aus Bresk (einem guttapercha-ähnlichen Stoff aus dem Milchsaft von Arten der Apocynaceen-Gattungen *Alstonia* und *Dyera* in Borneo) dar. Nach Untersuchung einer großen Menge gut charakterisierter Lupeol-Derivate hält Cohen $C_{31}H_{50}O$ als die wahrscheinlichste Formel für Lupeol. Später ist von Cohen⁶⁾ Lupeol auch in Balata und in Blumenköpfchen von *Anthemis nobilis* („Anthesterin“ von T. Klobb) nachgewiesen worden. Nach E. Jungfleisch und H. Leroux⁷⁾ soll Lupeol (als Zimtsäure-ester) auch in der Guttapercha von *Palaquium Treubii* enthalten sein. Diese Forscher geben ihrem Lupeol die Formel $C_{30}H_{50}O$ und haben daraus durch Wasserabspaltung bei $130-160^{\circ}$ einen krystallisierenden Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ erhalten, den sie Lupeylen nennen. Indessen ist durch eine Untersuchung von P. van Romburgh⁸⁾ (dessen Angaben wir bestätigen konnten) gezeigt worden, daß das Lupeol von Jungfleisch und Leroux (aus *Palaquium Treubii*) mit dem Lupeol von Cohen (aus Bresk) nicht identisch sein kann.

Lupeol ist des weiteren nachgewiesen worden von J. Decker⁹⁾ in der Wurzelrinde von *Phyllanthus distichus* und von A. J. Ultée¹⁰⁾ im *Castilloa-Kautschuk*, im Kautschuk von *Ficus Vogelii*, im Milchsaft von *Alstonia scholaris*, im Gondang-Wachs (von *Ficus variegata*) und im Wachs von *Ficus alba*. Dazu hat Ultée¹¹⁾ gezeigt, daß das sog.

¹⁾ H. 15, 415 [1891]. ²⁾ H. 41, 474 [1904].

³⁾ Dissertat., Göttingen 1901. ⁴⁾ B. 37, 3440 [1904].

⁵⁾ Over Lupeol, eene bijdrage tot de Kennis cholesterinachtige lichamen, Dissertat., Utrecht 1906. ⁶⁾ C. 1908, II 1612. ⁷⁾ C. r. 144, 1435 [1907].

⁸⁾ C. r. 145, 926 [1907]. ⁹⁾ C. 1908, II 1446.

¹⁰⁾ C. 1912, II 1469, 1914, II 148, 1915, II 794, 1921, I 997.

¹¹⁾ Bull. du Jardin Botanique, Buitenzorg 4, 315 [1922].