

vom  $MnSO_4$  aus zu  $MnO_2$ , und zwar, wie es scheint, über  $HMnO_4$ . Es ist möglich, daß auch hier (in beiden Fällen)  $H_2O_2$  entsteht, jedoch infolge Reduktionswirkungen auf das  $KMnO_4$  (bzw.  $HMnO_4$ ) verbraucht oder auch katalytisch zersetzt wird. Der quantitative Nachweis des  $H_2O_2$  und des  $O_3$  gelang nach der gehandhabten Methode nicht.

#### Zusammenfassung.

Im Anschluß an unsere früheren Beobachtungen über die Bildung von Ozon und einer Eisen(III)-peroxydsulfat-Verbindung im System  $K_2S_2O_8/H_2SO_4$  wurden die wichtigsten Metall- und Metalloidverbindungen unter gleichen Gesichtspunkten untersucht.

Es zeigte sich, daß nur einige Metalle befähigt sind, Ozon zu entwickeln bzw. analoge Peroxydsulfat-Verbindungen wie das Eisen zu bilden, und zwar solche, die offenbar in schwefelsaurer Lösung auftreten können und am besten als Per-Heteropolysäuren aufgefaßt werden.

Es wurde die Existenz folgender Per-Heteropolysäuren durch den Ozon-Effekt nachgewiesen:

Per-Ferrischwefelsäure, Per-Kobaltischwefelsäure, Per-Titan(IV)-schwefelsäure, Per-Zirkon(IV)-schwefelsäure.

Über die Struktur derselben sind im Text nähere Angaben zu finden.

Unerwartet hohe Ozon-Effekte wurden bei der Oxydation eines Silberferrits mit  $K_2S_2O_8$  in 0.3-n.  $H_2SO_4$  erzielt.

Die einfachen Silberverbindungen ( $Ag_2O$  und  $Ag_2SO_4$ ) lieferten außerdem noch viel  $H_2O_2$ , was auf eine Reaktion katalytischen Charakters hindeutet, welche mit der Bildung von Silberperoxyd ( $Ag_2O_2$ ), dessen Zersetzung und Neubildung zusammenhängen dürfte.

Silbermetall ergab nur Ozon unter sonst gleichen Versuchsbedingungen.

Andrerseits spielen in den genannten Systemen auch solche katalytische Einflüsse eine Rolle, die die Zersetzung des Ozons und Wasserstoffperoxyds befördern, was sowohl durch die vorhandenen Ionen als auch durch die aktive Oberfläche bzw. die aktiven Stellen der an den Reaktionen beteiligten festen Substrate in verschiedenem Maße hervorgerufen sein kann.

### 154. Arnulf Soltys und Kurt Wallenfels: Über das Solanin und Solanidin.

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Graz, Vorstand Prof. Dr. Hans Lieb.]  
(Eingegangen am 9. März 1936.)

Aus *Solanum tuberosum* wurden bisher folgende Alkaloide bzw. Glykoalkaloide gewonnen: Solanin, Solanein, Solanidin, Solanthren. Um das Verhältnis dieser Stoffe zueinander aufzuklären, haben wir 120 kg Kartoffel-Keime auf die genannten Stoffe verarbeitet. Dabei wurde das besondere Augenmerk darauf gerichtet, ob das in der Literatur mehrfach als „amorphe Base“ bezeichnete Solanein kristallisiert zu erhalten ist; zugleich wurde die Frage geprüft, ob in dem Solanein das vermutete Glucosid des „neuen Alkaloids“, Solanthren, zu suchen ist.

Im Verlaufe der Gewinnung des Solanins aus Kartoffel-Keimen erhielten wir aus den Mutterlaugen an derselben Stelle des Arbeitsganges wie Firbas<sup>1)</sup> eine amorphe Base, die dieser als Solanein bezeichnet hat; diese Substanz hat auch Schaffnit<sup>2)</sup> bei der Aufarbeitung von Kartoffel-Keimen erhalten. Alle Versuche, das Solanein krystallisiert zu erhalten, mißlangen. Erst durch Auslaugen mit Aceton bzw. Äther gelang es, dieses in zwei krystallisierte Bestandteile zu zerlegen, die sich als Solanidin und Solanin erwiesen. Durch öftere Wiederholung dieses Vorganges und Umkrystallisieren aus Alkohol war es möglich, die ganze Menge der amorphen Substanz in Solanin und Solanidin überzuführen. Es wird also bei der Aufarbeitung der Kartoffel-Keime durch die verd. Essigsäure bereits ein Teil des Solanins zu Solanidin verseift; so ergibt sich ein Gemisch, das nicht krystallisiert und durch Umfällen aus Alkohol nicht zu trennen ist. Das Solanein ist daher aus der Literatur zu streichen.

Durch Verseifung von Solanin erhält man rund  $\frac{3}{8}$  davon an Solanidin und  $\frac{1}{8}$  an Solanthren. Wenn dem Solanthren ein eigenes Glucosid zukäme, so müßte dieses zu etwa 25% im Rohsolanin enthalten sein. In dieser Menge hätte es uns aber bei der Aufarbeitung nicht entgehen können. Noch unwahrscheinlicher wird das Bestehen eines eigenen Glucosides des Solanthrens durch die Erfahrung, daß auch allerreinstes Solanin, das durch oftmaliges Umkrystallisieren in schönen Nadeln mit dem Schmp. 285° erhalten wurde, bei der Verseifung zu 25% der Verseifungsprodukte Solanthren liefert. Es hat somit als erwiesen zu gelten, daß Solanin bei der Verseifung mit Salzsäure sowohl Solanidin als auch Solanthren, und zwar im Verhältnisse 3:1, ergibt. Daß nur bei der Verseifung selbst Solanthren entsteht, geht daraus hervor, daß reines Solanidin beim Erhitzen mit Salzsäure kein Solanthren bildet<sup>3)</sup>.

Nach den Arbeiten von Schöpf und Hermann<sup>4)</sup>, Bergel und Wagner<sup>5)</sup> wurde das Verhältnis von Solanidin und Solanthren klargelegt. Es besteht kein Zweifel, daß Solanthren durch Wasser-Abspaltung aus Solanidin entsteht. Bergel und Wagner haben gezeigt, daß Solanidin eine und das Solanthren zwei Doppelbindungen enthält, wie es die Bildungsweise aus Solanidin auch erfordert. Hr. Dr. H. Roth im Kaiser-Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg hat uns in liebenswürdiger Weise nach der Methode von R. Kuhn und E. F. Möller<sup>6)</sup> Bestimmungen der Doppelbindungs-Zahl durchgeführt, die die Angaben von Bergel und Wagner bestätigen. Solanidin nahm dabei in 17 Min. 1 Mol. Wasserstoff, Solanthren in 9 Min. 2 Mol. Wasserstoff auf. Ein Unterschied in der Hydrierbarkeit der beiden Doppelbindungen des Solanthrens konnte dabei nicht beobachtet werden. Die Hydrierung verlief bis zum Ende vollkommen stetig, wie aus den Kurven zu entnehmen ist.

Soltys<sup>3)</sup> beschreibt ein Tetrahydro-solanidin. Spätere Hydrierungen haben gezeigt, daß Solanidin — in Übereinstimmung mit anderen Autoren — nur ein Dihydro-Produkt liefert, das dem zuerst erhaltenen gleich ist, so daß auch damals nur ein Di-

1) Firbas, *Monatsh. Chem.* **10**, 546, 553 [1889].

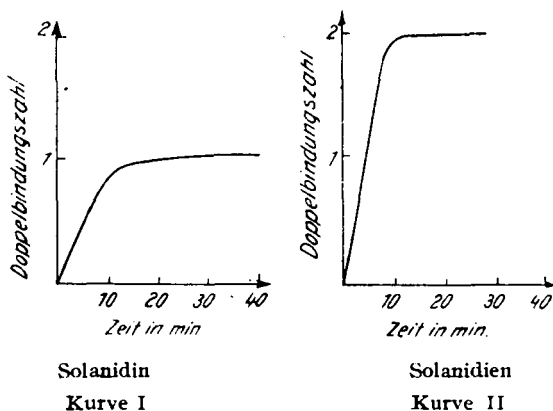
2) Schaffnit, *Dissertat.* Frankfurt a. M. 1932.

3) Soltys, *B.* **66**, 762 [1933].

4) Schöpf u. Hermann, *B.* **66**, 298 [1933].

5) Bergel u. Wagner, *B.* **66**, 1093 [1933].

6) Pregl/Roth, *Die quantitat. organ. Mikro-analyse*, S. 259 (Berlin, 1935).



hydro-solanidin vorgelegen hat. Ferner ist dort dem Solanthren die um 2 Kohlenstoffatome ärmere Formel  $C_{28}H_{30}N$  zugeschrieben, was sich als unmöglich herausgestellt hat, nachdem von anderer Seite nachgewiesen worden war, daß Solanthren lediglich durch Wasser-Abspaltung aus Solanidin entsteht und demnach dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten muß wie dieses.

Nachdem das Verhältnis von Solanidin und Solanthren und die Anzahl der Doppelbindungen in beiden Substanzen eindeutig festgelegt sind, halten wir es für zweckmäßig, rationelle Bezeichnungen für das Solanidin und seine Abkömmlinge anzuwenden; denn es bietet bereits Schwierigkeiten, sich in den zuletzt erschienenen Arbeiten mit den dort benützten Bezeichnungen zurecht zu finden. Schöpf und Hermann<sup>4)</sup> hielten das Solanidin für gesättigt und nahmen daher als Grundkohlenwasserstoff das Dihydro-solanthren an und bezeichneten dieses mit Solanidan. Da von Soltys<sup>3)</sup>, Bergel und Wagner<sup>5)</sup>, Dieterle und Rochelmeyer<sup>7)</sup> übereinstimmend festgestellt wurde, daß Solanthren 2 Mole Wasserstoff aufnimmt, kann der Grund-Kohlenwasserstoff nur das Tetrahydro-solanthren sein. Wir schlagen daher vor, das vollkommen gesättigte Tetrahydro-solanthren als Solanidan zu bezeichnen. Die rationelle Bezeichnung für Solanidin ist demnach Solanidenol. Aus diesem erhält man durch Oxydation mit Kupferoxyd Solanidenon (Solanidon von Schöpf und Hermann), durch Aufnahme eines Moles Wasserstoff das Solanidanol (Dihydro-solanidin) und durch Wasser-Abspaltung das Solanidien (Solanthren nach Dieterle und Schaffnit, Solaniden von Schöpf und Hermann). Durch Wasser-Abspaltung aus Solanidanol über das Palmitat erhält man Iso-solaniden (Dihydro-solaniden von Bergel und Wagner). Durch Aufnahme eines Moleküls Wasserstoff geht Solanidien nach Absättigung der neu entstandenen Doppelbindung in Solaniden (Solanidan nach Schöpf und Hermann, Dihydro-solanthren nach Dieterle und Rochelmeyer) über, während die ursprüngliche Solanidenol-Doppelbindung erhalten bleibt (Schöpf bei Bergel und Wagner und Dieterle und Rochelmeyer). Es ist zum klaren Verständnis notwendig, daß auf alle weiteren Abkömmlinge des Solanidins in

<sup>7)</sup> Dieterle u. Rochelmeyer, Arch. Pharmaz. u. Ber. pharmaz. Ges. **273**, 539 [1935].

diesem Sinne die Genfer Bezeichnung angewendet wird. Lediglich der Name Solanidin soll — in gleicher Weise wie Cholesterin — als allgemein gebräuchlich erhalten bleiben.

Solanidin liefert bei der Ozonisierung ein Mono-ozonid, das jedoch keinen Abbau des Moleküls erlaubte, weil trotz Anwendung verschiedener Spaltungs-Arten Solanidin immer wieder zurückgebildet wurde.

Mit Digitonin erhält man in alkohol. Lösung eine flockige Fällung, wie sie für Sterin-Körper eigentümlich ist, in denen die Hydroxylgruppe, so wie im Cholesterin angeordnet ist<sup>8)</sup>. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß das Solanidin ähnlich wie die Sterine gebaut ist; auch seine Summen-Formel deutet das schon an.

Einen sicheren Beweis für diese Vermutung lieferte die Dehydrierung mit Selen. Wir sind dabei nicht vom Solanidin ausgegangen, weil wir die Anwesenheit der Hydroxylgruppe für störend hielten, sondern benützten das Solanidien dazu. Die Dehydrierung wurde im offenen Gefäß unter Durchleiten von Stickstoff durchgeführt. Bei der Aufarbeitung destillierte bei 160—220° und 12 mm ein Öl über, das bereits in der Vorlage zu Krystallen erstarrte, die sich leicht aus Alkohol umlösen ließen. Der Körper schmolz bei 128°. Analyse und Molekulargewicht führten zur Formel  $C_{18}H_{16}$ . Wir konnten den Nachweis erbringen, daß dies derselbe Kohlenwasserstoff ist, den zuerst Diels<sup>9)</sup> durch Dehydrierung von Cholesterin erhalten hatte, und der später aus vielen anderen Naturkörpern gewonnen werden konnte. Die zahlreichen Arbeiten über diesen Kohlenwasserstoff<sup>10)</sup> weisen ihm die Zusammensetzung eines Methyl-cyclopenteno-phenanthrens zu. (Sterin  $C_{18}H_{16}$  nach Diels.) Wir haben zur eindeutigen Kennzeichnung eine Aufnahme der Ultraviolett-Absorption<sup>11)</sup> unseres Dehydrierungsproduktes durchgeführt. Zum Vergleich machten wir auch eine Aufnahme des Kohlenwasserstoffes  $C_{18}H_{16}$  aus Ergosterin, den uns Hr. Prof. Diels in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Die Übereinstimmung der beiden Kurven läßt keinen Zweifel über die Gleichheit des Grund-skelettes beider Körper. Unser Kohlenwasserstoff schmolz scharf bei 128°, der uns von Diels zur Verfügung gestellte bei 124—125°, der Misch-Schmelzpunkt beider lag bei 127° (alle Werte unkorrt.).

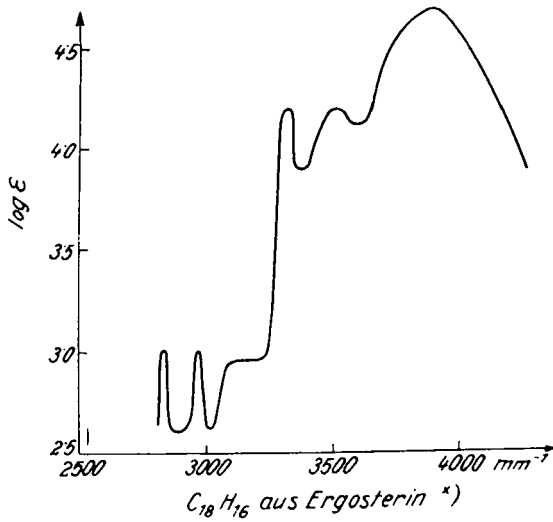
Dieterle und Rochelmeyer erhielten bei der Dehydrierung des Solanidins im Einschlußrohr bei 320° Phenanthren, Chrysen und Pyridin. Hier hat offenbar einerseits eine Spaltung des Grund-kohlenwasserstoffes stattgefunden, andererseits ist wohl genau wie bei der Dehydrierung des Cholesterins aus dem Fünfring des Methyl-cyclopenteno-phenanthrens

<sup>8)</sup> Fernholz, Ztschr. physiol. Chem. **232**, 97 [1935]; Butenandt u. Mamoli, B. **68**, 1847 [1935]; Tschesche, B. **68**, 2247 [1935].

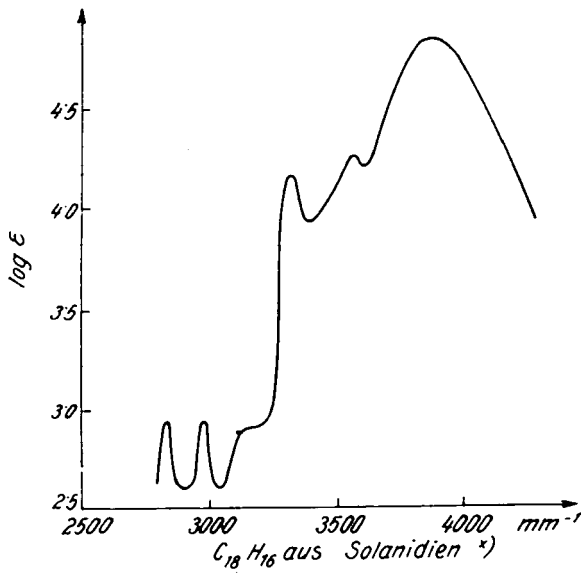
<sup>9)</sup> Diels, Gädke u. Körding, A. **459**, 1 [1927].

<sup>10)</sup> Cook u. Hewett, Journ. Soc. chem. Ind. **52**, 451, 603; Diels u. Rickert, B. **68**, 267 [1935].

<sup>11)</sup> Die Ultraviolett-Aufnahmen konnten wir am Institut für physikalische und theoretische Chemie der Universität Graz durchführen. Wir danken seinem Vorstande, Hrn. Prof. Kremann, und Hrn. Doz. Pestemer für das gezeigte Entgegenkommen.



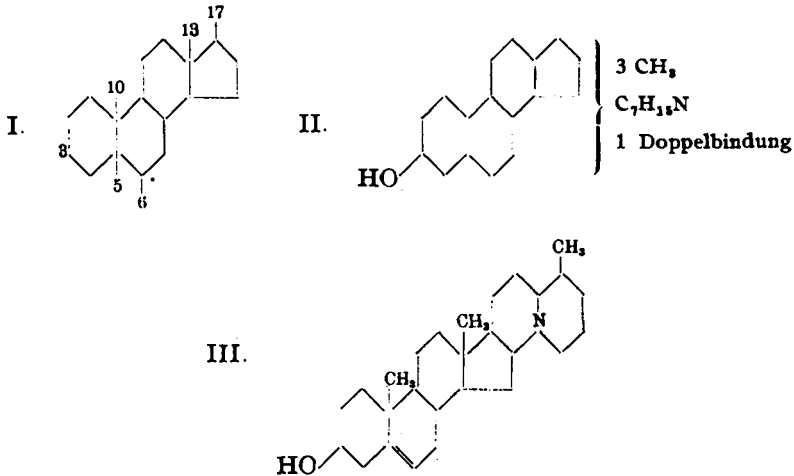
Kurve III



Kurve IV

\*)  $\epsilon$  = dekadischer, molarer Extinktionskoeffizient.

ein vierter Sechsring pyrogen entstanden. Jedenfalls ist dieser Befund in guter Übereinstimmung damit, daß das Solanidin zur Klasse jener anscheinend sehr verbreiteten, physiologisch wirksamen Substanzen gehört, die das mehr oder minder hydrierte Cyclopenteno-phenanthren-Gerüst aufweisen (s. Formel I).



Die gesicherten Kenntnisse über den Bau des Solanidin-Moleküls sind in Formel II zusammengefaßt. Die Hydroxylgruppe befindet sich am dritten Kohlenstoffatom des ersten Ringes; nur bei dieser Anordnung tritt — wie Tschesche in der Cholestan-Reihe nachgewiesen hat<sup>9)</sup> — die Digitonid-Fällung ein. Die Anwesenheit von mindestens 3 Methylgruppen wurde bereits von Schöpf und Hermann durch eine *C*-Methylgruppen-Bestimmung nach R. Kuhn und I'Orsa<sup>12)</sup> nachgewiesen.

Es bleibt noch die Klärung der Stellung und des Aufbaues des N-haltigen Restes  $C_7H_{15}N$ . Alle von uns und anderen durchgeführten Abbau-Versuche am Stickstoffatom schlugen fehl, weil sich immer wieder Solanidin zurückbildete. Wir haben auch das Solanin-Jodmethylat hergestellt und nach Überführung in die freie Base trocken destilliert. Es wurde auch hierbei Solanidin als Sublimat erhalten. Der Stickstoff ist tertiär gebunden. Aus der Summen-Formel des Solanidins ergibt sich, daß es 6 Ringe enthalten muß, einschließlich der stickstoff-haltigen Ringe. Es bleiben somit höchstens 7 Kohlenstoffatome und 1 Stickstoffatom für die Bildung der restlichen Ringe zur Verfügung.

Es bleibt also noch zur Klärung übrig: Die Stellung dieser drei *C*-Methylgruppen, die Lage der Doppelbindung und Bau und Verknüpfung des stickstoff-haltigen Restes  $C_7H_{15}N$ . Die große Übereinstimmung des Baues des Grundsystems dieser Klasse, auch in Bezug auf Feinheiten, macht auch für das Solanidin die Lage der Doppelbindung zwischen  $C^5$  und  $C^6$  wie im Cholesterin und die Stellung von 2 Methylgruppen an  $C^{10}$  und  $C^{13}$  wahrscheinlich. Die dritte Methylgruppe verlegen wir in den stickstoff-haltigen Rest, möchten aber betonen, daß ihre Stellung willkürlich ist.

<sup>12)</sup> R. Kuhn u. I'Orsa, *Ztschr. angew. Chem.* **44**, 847, [1931].

Da das Solanidin auf Grund seiner Summen-Formel einschließlich der stickstoff-haltigen Ringe 6 Ringe besitzt, bleiben für die Bildung von 2 Ringen noch 7 C-Atome und ein N übrig. Der Stickstoff ist tertiär gebunden, *N*-Methyl und *N*-Äthyl-Gruppen sind nicht nachweisbar. Längere Seitenketten können aber wegen der geringen C-Atom-Zahl, die zur Verfügung steht, nicht vorhanden sein. Somit sind die Möglichkeiten für den Bau dieses Restes bereits sehr eingeschränkt. Unter den gegebenen Bedingungen muß der Stickstoff an der Bildung von 2 Ringen beteiligt sein, wie es z. B. bei den Alkaloiden aus Lupinen der Fall ist.

Der Widerstand gegen die vielen Abbau-Versuche am Stickstoff macht die Verknüpfung des stickstoff-haltigen Teiles mit dem Grund-skelett nur mit einer Bindung unwahrscheinlich. Wenn man von dieser Möglichkeit absieht, so muß der stickstoff-haltige Rest  $C_7H_{15}N$  mit 2 Bindungen so am Grundkörper hängen, daß der Stickstoff an der Bildung von 2 Ringen beteiligt ist und andererseits das Entstehen des Dielsschen Kohlenwasserstoffes erklärt werden kann. Wenn wir berücksichtigen, daß bei allen anderen Körpern, die das Grundgerüst des Cyclopenteno-phenanthrens aufweisen, das  $C^{17}$ -Atom den speziell kennzeichnenden Bestandteil (Seitenkette, Lactonring, Sauerstoff) trägt, werden alle diese Bedingungen von dem in Formel III angegebenen Bau des Moleküls erfüllt.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Solanin und „Solanein“ aus Kartoffel-Keimen.

120 kg Kartoffel-Keime wurden mit ungefähr der doppelten Menge 2-proz. Essigsäure versetzt und 2 Tage stehengelassen<sup>2)</sup>. Dann wurde abgepreßt, der Preßsaft filtriert und das Filtrat nach dem Erwärmen auf 50° mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der dabei entstehende Niederschlag wurde absitzen gelassen, die überstehende klare Lösung abgehebert und der Rest filtriert. Der Niederschlag wurde auf Tontellern getrocknet und dann mit 85-proz. Alkohol mehrfach ausgezogen. Beim Erkalten der heißen Auszüge fiel das Solanin in schönen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt stieg vom ersten bis zum dritten Auszug (269—280°), um dann wieder langsam zu fallen. Schließlich fällt aus dem alkoholischen Auszug nur noch auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag aus. Dieser ist nicht mehr krystallin, backt beim Trocknen zu einer horn-artigen Masse zusammen und zeigt den Schmp. 208°. Es stellt die von Firbas<sup>1)</sup> „Solanein“ genannte Substanz dar. Auch häufiges Umfällen aus Alkohol steigert den Schmp. nicht mehr. Die Substanz blieb dabei amorph.

Aus ungefähr 120 kg Keimen wurden insgesamt 75 g der Basen erhalten.

Darstellung von Solanin und Solanidin aus „Solanein“.

10 g Solanein vom Schmp. 208° werden mit 500 ccm Aceton auf dem Wasserbade gekocht und vom Ungelösten filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Einengen einen weißen, krystallisierten Körper vom Schmp. 210°; beim Umlösen aus 85-proz. Alkohol steigt der Schmp. auf 216°; der Misch-Schmp. mit reinem Solanidin ist 216°. Ausbeute 2.1 g. Der Extraktions-Rückstand gibt aus 85-proz. Alkohol umgelöst 4.0 g weißes Krystallisat vom Schmp. 285° (unter Aufschäumen); der Misch-Schmp. mit reinem Solanin war unverändert.

In gleicher Art kann die Trennung mit Äther vollzogen werden.

## Ozonierung von Solanidin.

0.5 g Solanidin werden in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 50 ccm Tetra-chlorkohlenstoff versetzt, wodurch die Substanz in feiner Verteilung wieder ausfällt. Durch diese Aufschwemmung wird ungefähr 0.5% Ozon enthaltender Sauerstoff in raschem Strome durchgeleitet, bis größere Mengen Ozon unverbraucht entweichen (1 Stde. durchleiten, etwa 1 l in der Min.). Der Niederschlag wird dann abfiltriert (0.3 g) und mit Essigester in der Hitze extrahiert, um unangegriffenes Solanidin zu entfernen. Der Rückstand stellt das etwas gefärbte Ozonid dar. Zersetzung erst oberhalb 270°.

3.718 mg Stbst.: 9.93 mg CO<sub>2</sub>, 3.17 mg H<sub>2</sub>O. — 16.10 mg Stbst.: 0.437 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>43</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 72.82, H 9.73, N 3.15. Gef. C 72.85, H 9.54, N 3.04.

Spaltung des Ozonids: Das Ozonid wird mit Wasser gekocht und dann sauer und alkalisch ausgezogen. Aus der sauren Lösung nimmt der Äther nichts auf. Nach dem Alkalisich-machen mit NaOH fällt ein Niederschlag aus, der aus Äther krystallisiert: Schmp. 210°; Misch-Schmp. mit Solanidin keine Erniedrigung.

Die Spaltung des Ozonids mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig ergibt ebenfalls Solanidin, ebenso die Spaltung mit Eisessig.

## Jodmethylat des Solanins.

0.5 g Solanin, in 1.5 ccm Eisessig gelöst, werden mit 0.5 g Methyljodid im Bombenrohr im Wasserbade erhitzt. Nach 2 Stdn. wird geöffnet, wobei der flüssige Inhalt erstarrt. Das Reaktionsprodukt wird mit Aceton angerieben und ausgewaschen. Schmp. 230°; leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Solanin-Jodmethylat wird mit feuchtem Silberoxyd in die freie Base übergeführt; diese wird trocken destilliert. Es sublimieren weiße Krystalle an, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 215° schmelzen; Misch-Schmp. mit Solanidin ergibt keine Erniedrigung.

## Solanin-Digitonid.

10.52 mg Solanidin werden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 10 ccm 1-proz. alkohol. Digitonin-Lösung versetzt und 2 ccm Wasser hinzugefügt. Man läßt 12 Stdn. stehen, filtriert, wäscht den Niederschlag mit Caminade-Lösung<sup>13)</sup> und trocknet im Exsiccator bei 15—20°.

10.52 mg Stbst.: 43.0 mg Digitonid, ber. 42.7 mg.

## Dehydrierung des Solanidiens mit Selen.

0.5 g Solanidien werden mit 1 g Selen innig vermischt und in einem 20 cm langen Probeglas unter Durchleiten eines langsamen Stickstoffstromes 20 Stdn. auf 340—360° im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Äther ausgezogen und der Äther vertrieben. Der Rückstand wird bei 12 mm destilliert. Bei 160—200° geht ein Öl über, das zum Teil in der Vorlage erstarrt. Der feste Anteil wird aus Alkohol 2-mal umkrystallisiert. Ausbeute: 4 mg. Schmp. 128°, scharf. Misch-Schmp. mit dem Dielschen Kohlenwasserstoff C<sub>18</sub>H<sub>16</sub> (Schmp. 124—125°) 127°.

2.160 mg Stbst.: 1.283 mg H<sub>2</sub>O, 7.380 mg CO<sub>2</sub>. — 0.316 mg Stbst. in 5.674 mg Campher: Δ = 9.4° (K = 38).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 232.

Gef. „ 93.18, „ 6.62, „ 228.

<sup>13)</sup> Caminade, Bull. Soc. chim. biol. 4, 601 [1922].