

## 141. Zur Kenntnis der Triterpene.

(68. Mitteilung<sup>1)</sup>).

### Über die $\alpha$ -Elemolsäure

von L. Ruzicka, Ed. Rey und M. Spillmann.

(15. IX. 42.)

In einer Mitteilung über die  $\beta$ -Elemolsäure<sup>2)</sup> wurde bereits gezeigt, dass die beiden im Manila-Elemi nebeneinander vorkommenden Harzsäuren, die  $\alpha$ -Elemolsäure<sup>3)</sup> und die  $\beta$ -Elemolsäure, in ihrem Bau weitgehend übereinstimmen, denn bei der katalytischen Hydrierung der  $\beta$ -Elemolsäure mit *Raney*-Nickel erhielt man neben Dihydro- $\beta$ -elemolsäure und Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure auch Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure<sup>4)</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun, in Fortsetzung unserer vor mehreren Jahren publizierten Untersuchungen<sup>5) 6) 7) 8)</sup>, über neue Ergebnisse bei der Bearbeitung der  $\alpha$ -Elemolsäure.

Um grössere Mengen  $\alpha$ -Elemolsäure herzustellen, kamen die in der Literatur bisher beschriebenen komplizierten und zeitraubenden Isolierungsmethoden<sup>9)</sup> nicht in Betracht. Eine wesentliche Vereinfachung dieser Verfahren konnte erzielt werden, indem wir das über die Ammoniumsalze und durch Umkrystallisieren vorgereinigte Harzsäuregemisch nach der Methode von *Girard* und *Sandulesco*<sup>10)</sup> in ketonische und nicht-ketonische Anteile auftrennten<sup>11)</sup>. Aus dem nicht-ketonischen Anteil konnte durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol die  $\alpha$ -Elemolsäure<sup>12)</sup> mit 85-proz. Ausbeute in grosser Reinheit gewonnen werden. Ihre physikalischen Daten (Smp. 224—225<sup>0</sup> <sup>13)</sup>;  $[\alpha]_D = -23,6^0$  <sup>14)</sup>) stimmen gut überein mit jenen der von *Lieb* und *Mladenovic* über das Acetyl- und Bromhydro-Derivat gereinigten<sup>15)</sup>  $\alpha$ -Elemolsäure.

<sup>1)</sup> 67. Mitt. Helv. **25**, 775 (1942).

<sup>2)</sup> *Ruzicka* und *Häusermann*, Helv. **25**, 439 (1942).

<sup>3)</sup> *Lieb* und *Mladenovic*, M. **58**, 60 (1931).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu bes. die tabellarische Zusammenstellung in Helv. **25**, 440 (1942).

<sup>5)</sup> *Ruzicka*, *Hosking* und *Wick*, Helv. **14**, 811 (1931).

<sup>6)</sup> *Ruzicka* und *Furter*, Helv. **15**, 472 (1932).

<sup>7)</sup> *Ruzicka*, *Eichenberger*, *Goldberg* und *Wakeman*, Helv. **15**, 682 (1932).

<sup>8)</sup> *Ruzicka*, *Wakeman*, *Furter* und *Goldberg*, Helv. **15**, 1454 (1932).

<sup>9)</sup> Vgl. Arch. d. Pharm. **240**, 293 (1902); M. **58**, 70 (1931); Helv. **14**, 811 (1931); Helv. **15**, 685 (1932). <sup>10)</sup> Helv. **19**, 1095 (1936).

<sup>11)</sup> Eine genaue Vorschrift dieser Isolierungsmethode haben wir in Helv. **25**, 445 (1942) gegeben. <sup>12)</sup> Helv. **15**, 472 (1932).

<sup>13)</sup> Alle von uns in dieser Arbeit neu angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert und im evakuierten Schmelzpunktsröhrchen bestimmt worden.

<sup>14)</sup> Alle von uns in dieser Arbeit neu angegebenen optischen Drehungen sind in Chloroform und in einem Drehungsrohr von 10 cm Länge bestimmt worden.

<sup>15)</sup> M. **61**, 274 (1932); Smp. 226<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D = -21,8^0$ .

Um ganz sicher zu gehen, dass diese von uns als Ausgangsmaterial verwendete Elemolsäure keine ketonischen Anteile mehr enthält, wurde sie einer zweiten Behandlung mit dem Ketonreagens T von Girard unterworfen. Dabei konnte keine  $\beta$ -Elemolsäure mehr abgetrennt werden, und die ganze angewendete Säuremenge wurde unverändert, d. h. mit dem ursprünglichen Schmelzpunkt und der gleichen spezifischen Drehung, zurückgewonnen.

Um auch die Möglichkeit einer Beimengung von noch unbekanntem nichtketonischen Säuren auszuschliessen, wurde die so gereinigte  $\alpha$ -Elemolsäure mit Diazomethan in den Methylester übergeführt und anschliessend einer sorgfältigen chromatographischen Analyse an Aluminiumoxyd unterworfen. Auch bei dieser Untersuchung erwies sich das Ausgangsprodukt als vollständig einheitlich, und es darf nun wohl angenommen werden, dass die von uns verwendete  $\alpha$ -Elemolsäure in vollständig reiner Form vorlag. Zur weiteren Kontrolle stellten wir eine Anzahl bereits in der Literatur beschriebener Derivate und Umwandlungsprodukte der  $\alpha$ -Elemolsäure her. Über deren physikalische Daten gibt folgende Tabelle<sup>1)</sup> Auskunft:

Substanz	Smp. °C	$[\alpha]_D$ in °	Smp. °C	$[\alpha]_D$ in °
$\alpha$ -Elemolsäure . . . . .	224—225	— 25,65	226	— 21,8 <sup>2)</sup>
$\alpha$ -Elemolsäure-methylester . . .	143—144	— 17,6	145	— <sup>3)</sup>
Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure . . . . .	241—242	— 36,1	225	— 40,06 <sup>4)</sup>
$\alpha$ -Elemolsäure . . . . .	286—287	— 76,0	275	— 66,8 <sup>5)</sup>
$\alpha$ -Elemolsäure-oxim . . . . .	227—228	— 84,4	237	— 112,8 <sup>6)</sup>
$\alpha$ -Elemolsäure-methylester . . .	161—162	— 90,2	162	— <sup>7)</sup>
Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . . . . .	309—310	— 97,0	293	— 54,7 <sup>8)</sup>
Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-oxim . . .	233—234	— 117,2	{ 231 { — 6,16 <sup>9)</sup>	{ 249 { — 126,1 <sup>9)</sup>
Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . . . . .	237—238	— 22,6	238	— 17,62 <sup>10)</sup>
Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . .	250—251	— 33,1	248	— 30,0 <sup>11)</sup>
Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-chlorid . .	209—210	— 120	{ 159 { — <sup>12)</sup>	{ 199 { — <sup>12)</sup>
$\beta$ -Elemolsäure . . . . .	224—225	+ 43,2	{ 220 { + 42,8 <sup>13)</sup>	{ 225 { + 46,2 <sup>14)</sup>

<sup>1)</sup> Die ersten beiden Kolonnen geben Smp. und  $[\alpha]_D$  unserer neu hergestellten Präparate an. Die 3. und 4. Kolonne enthalten die entsprechenden Daten aus der Literatur.

<sup>2)</sup> Lieb und Mladenovic, M. 61, 280 (1932).

<sup>3)</sup> Ruzicka und Mitarb., Helv. 15, 688 (1932).

<sup>4)</sup> Lieb und Mladenovic, M. 58, 65 (1931).

<sup>5)</sup> Mladenovic, M. 59, 12 (1932).

<sup>6)</sup> Lieb und Mladenovic, M. 61, 283 (1932).

<sup>7)</sup> Ruzicka und Mitarb., Helv. 15, 691 (1932).

<sup>8)</sup> Mladenovic, M. 59, 13 (1932).

<sup>9)</sup> Lieb und Mladenovic, M. 61, 285 (1932).

<sup>10)</sup> Mladenovic, M. 59, 230 (1932).

<sup>11)</sup> Mladenovic, M. 59, 234 (1932).

<sup>12)</sup> Balenovic und Mladenovic, M. 73, 44 (1940).

<sup>13)</sup> Mladenovic, M. 61, 368 (1932).

<sup>14)</sup> Ruzicka und Häusermann, Helv. 25, 445 (1942).

Die von uns zum erstenmal hergestellten Derivate und Umwandlungsprodukte der  $\alpha$ -Elemolsäure sind weiter unten im Text erwähnt.

Wir untersuchten vorerst die katalytische Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure nach verschiedenen Methoden, da in der Literatur noch beträchtliche Unstimmigkeiten bestanden in bezug auf die Hydrierungsprodukte der  $\alpha$ -Elemolsäure. Ausserdem sollte geprüft werden, ob sich bei der Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure nicht auch Dihydro- $\beta$ -elemolsäure bildet, da wir vor kurzem<sup>1)</sup> die Entstehung beträchtlicher Mengen Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure neben Dihydro- $\beta$ -elemolsäure bei der katalytischen Hydrierung von  $\beta$ -Elemolsäure feststellen konnten (vgl. oben). *Lieb* und *Mladenovic*<sup>2)</sup> hydrierten eine nach ihrer Methode hergestellte, wohl reine  $\alpha$ -Elemolsäure in Gegenwart von Palladiumkohle und verwendeten dabei Essigester, Alkohol, sowie auch Eisessig als Lösungsmittel. Dabei isolierten sie immer eine Dihydrosäure vom Smp. 238°<sup>3)</sup> (unkorr.) und einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D = -18^\circ$  (in Chloroform). Wir konnten schon früher diese Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure bei der Hydrierung unreiner  $\alpha$ -Elemolsäure mit Platinoxid in Essigester isolieren, erhielten daneben aber noch 3 andere Hydrierungsprodukte<sup>4)</sup> von untereinander deutlich verschiedenen Schmelzpunkten und spez. Drehungen. Es ist uns jetzt die Aufklärung dieser drei Hydrierungsprodukte restlos gelungen, und wir kommen weiter unten darauf zurück.

Eine grössere Menge reiner, nach unserem oben beschriebenen neuen Verfahren hergestellter  $\alpha$ -Elemolsäure wurde nun mit Platinoxid in Eisessig bei Zimmertemperatur hydriert. Wir isolierten dabei in einer Ausbeute von 40% die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure. Die Mutterlauge wurde nach dem Verestern mit Diazomethan einer sorgfältigen chromatographischen Analyse unterworfen. Die Benzol-Äther-Fraktion lieferte ca. 30% Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester<sup>5)</sup> vom Smp. 130,5–131°;  $[\alpha]_D = -40,7^\circ$ . Mit Äther liessen sich 5% und mit Äther-Aceton noch ungefähr 20% Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester eluieren, die zur Erhöhung der Krystallisationsfähigkeit acetyliert wurden. Diese beiden acetylierten Fraktionen waren nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und spez. Drehung identisch mit dem Benzol-Äther-Eluat. Schliesslich wurde die Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure mit Platinoxid in Eisessig bei Zimmertemperatur und mit *Raney*-Nickel als Katalysator in Feinsprit bei

<sup>1)</sup> *Ruzicka* und *Häusermann*, *Helv.* **25**, 445 (1942).

<sup>2)</sup> *M.* **58**, 59 (1931).

<sup>3)</sup> Nach unserer Erfahrung liegt diese Schmelzpunktsangabe wohl einige Grade zu hoch.

<sup>4)</sup> *Helv.* **15**, 1454 (1932).

<sup>5)</sup> *Mladenovic*, *M.* **59**, 228 (1932) wies schon darauf hin, dass bei der Hydrierung in Eisessig bei 100° neben der Hydrierung weitgehende Acetylierung stattfindet; denn es gelang ihm, aus den Mutterlaugen die viel leichter lösliche Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure (Smp. 248° uncorr.;  $[\alpha]_D = -30^\circ$ ) zu isolieren.

50° hydriert. Aus beiden Operationen konnte quantitativ die Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure isoliert werden. Auch der  $\alpha$ -Elemolsäuremethylester wurde der Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig unterworfen. Diese Behandlung führte zu einem flüssigen Dihydro-ester, welcher nach dem Acetylieren in den Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäuremethylester überging.

Um die Widerstandsfähigkeit der reaktionsträgen Doppelbindung gegen die Wasserstoffaufnahme zu prüfen, wurde die katalytische Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure auch unter äusserst energischen Bedingungen ausgeführt. Mit *Raney*-Nickel als Katalysator wurde dabei nach 15-stündiger Reaktionsdauer (165 Atm., 200°, in Feinsprit) nur die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure erhalten. Zu neuen Resultaten führte die Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig-Lösung bei 60 Atm. und 180° während 20 Stunden. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich ein Körper  $C_{30}H_{50}O_2$  vom Smp. 247—248° und  $[\alpha]_D = +3,63^\circ$  isolieren, der sehr wahrscheinlich durch Hydrierung der reaktionsfähigen Doppelbindung und reduktive Entfernung der Hydroxylgruppe entstanden ist. Da dieses Produkt als eine Desoxy-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure anzusprechen ist, aber mit der unten beschriebenen (Reduktion der  $\alpha$ -onsäure nach *Wolff-Kishner* und nachherige katalyt. Hydrierung) Desoxo-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure<sup>1)</sup>, sowie der Desoxo-dihydro- $\beta$ -elemolsäure<sup>2)</sup> nach Schmelzpunkt und spez. Drehung nicht identisch ist, muss vorläufig angenommen werden, dass sich entweder die reaktionsträge Doppelbindung an eine neue Stelle verlagert hat oder aber, dass eine noch nicht näher geklärte Stereoisomerie vorliegt. Es ist bemerkenswert, dass die „Desoxy-dihydro- $\alpha$ -olsäure“ und die „Desoxo-dihydro- $\alpha$ -onsäure“ nicht identisch sind.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, dass es keineswegs gelingt, die zweite Doppelbindung der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Wasserstoff abzusättigen und dass sich keine Dihydro- $\beta$ -elemolsäure durch Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure gewinnen lässt.

Wir reduzierten ferner die  $\alpha$ -Elemolsäure nach der Methode von *Wolff-Kishner*. Es wurde dabei die Desoxo- $\alpha$ -elemolsäure erhalten, welche durch Hydrierung mit Platinoxid in die Desoxo-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure übergeführt werden konnte. Letztere wurde durch ihren Methylester noch weiter charakterisiert.

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Einwirkung von Phthalmonopersäure auf  $\alpha$ -Elemolsäure und  $\alpha$ -Elemolsäuremethylester untersucht. Durch fortlaufende Titrations wurden folgende Sauerstoffaufnahmen festgestellt:

<sup>1)</sup> Vgl. den experimentellen Teil dieser Abhandlung, S. 1390.

<sup>2)</sup> Vgl. *Helv.* **25**, 1403 (1942).

Nach 2 Tagen	0,98 Atome Sauerstoff
„ 3 „	1,06 „ „
„ 4 „	1,20 „ „
„ 5 „	1,31 „ „
„ 7 „	1,33 „ „
„ 30 „	1,93 „ „

Im Gegensatz zu dem Verhalten der  $\beta$ -Elemensäure<sup>1)</sup> erwies sich also die bei der Hydrierung nicht angreifbare Doppelbindung hier als oxydierbar. Auf chromatographischem Wege gelang es uns, zwei Verbindungen zu isolieren, wovon die eine flüssig war und noch nicht näher aufgeklärt wurde. Die krystalline Verbindung, welche in einer Ausbeute von 30% anfällt, lieferte auf das Dioxyd  $C_{31}H_{50}O_5$  des  $\alpha$ -Elemolsäure-methylesters gut stimmende Analysenwerte (Smp. 203–204°;  $[\alpha]_D = -6,1^0$ ). Es ist dies, neben dem amorphen Diozonid der  $\alpha$ -Elemensäure und dem ebenfalls ungereinigten amorphen Monoazonid der Dihydro- $\alpha$ -elemensäure von *Mladenovic* und *Balenovic*<sup>2)</sup>, der erste direkte Nachweis der zweiten Doppelbindung in der  $\alpha$ -Elemolsäure. Da das Dioxyd mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt, so dürfte die Anwesenheit einer dritten Doppelbindung in der  $\alpha$ -Elemolsäure sehr unwahrscheinlich sein. Aufspaltungsversuche des Dioxyds, wie auch des in flüssiger Form erhaltenen Nebenproduktes zum entsprechenden Glykol führten bis jetzt zu keinem krystallisierten Produkt.

Es wurde weiter die Einwirkung von Selendioxyd in Eisessig auf Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure, auf  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester und auf Desoxo- $\alpha$ -elemensäure unter den verschiedensten Bedingungen untersucht. Bei allen diesen Versuchen<sup>3)</sup> konnten keine einheitlichen Produkte gefasst werden. Ebenso erwies sich die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure gegen Selendioxyd in Acetanhydrid sogar bei 200° unter Druck resistent. Erst die energische Oxydation des Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Selendioxyd und Dioxan im Bombenrohr bei 230° und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden führte zum Ziel. Es konnte bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte in 90-proz. Ausbeute eine Substanz der Zusammensetzung  $C_{33}H_{52}O_4$  (Smp. 126° bis 127°;  $[\alpha]_D = -89^0$ ) gefasst werden, welche auf Grund des Absorptionsspektrums im U. V. (Fig. A, Kurve 1) zwei konjugierte Doppelbindungen in zwei Ringen enthält<sup>4)</sup> ( $\lambda_{max}$ . 238 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,9^5$ ). Es ist also ein Isomeres der  $\alpha$ -Elemolsäure entstanden, das zum Unterschied von dieser die zwei Doppelbindungen

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 439 (1942).

<sup>2)</sup> M. **73**, 25 (1940).

<sup>3)</sup> Diese Versuche sind im exp. Teil dieser Arbeit nicht beschrieben.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B.  $\Delta^3, \Delta^5$ -Cholestadien:  $\lambda_{max}$ . 234 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,3$ , *Skau* und *Bergmann*, J. organ. Chem. **3**, 166 (1938).

<sup>5)</sup> Alle in dieser Arbeit aufgeführten Spektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

in Konjugation enthält. Dieser isomere Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester konnte mit Platinoxid in Eisessig nicht hydriert werden.

Die Oxydation des Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Chromsäure in Eisessig-Lösung bei 70° führte zu einer in gelben Prismen krystallisierenden Verbindung (Smp. 146—147°;  $[\alpha]_D = -26,0^\circ$ ) der Zusammensetzung  $C_{33}H_{50}O_6$ . Es sind also unter Verlust von 4 Wasserstoffatomen 2 Sauerstoffatome in die Molekel eingetreten. Aus der Bruttoformel und dem Absorptionsspektrum im U. V., das ein Maximum bei 273  $m\mu$  und  $\log \epsilon = 4,05$  (Fig. A, Kurve 2) aufweist, kann geschlossen werden, dass ein 1,4-Diketon mit einer Doppelbindung zwischen den Ketogruppen vorliegt. Derselbe Diketo-acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester liess sich auch bei der Oxydation des isomeren Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Chromsäure in Eisessig gewinnen.

In diesem Zusammenhange sei daran erinnert, dass bei der Oxydation der Chinovsäure<sup>1)</sup>, sowie des Dihydro-kryptosterins<sup>2)</sup> mit Chromsäure ähnliche Beobachtungen gemacht worden sind, indem auch gelbe Körper isoliert werden konnten, bei denen zwei der Doppelbindung benachbarte Methylengruppen zu Ketogruppen oxydiert wurden. Das chromophore System ist also in allen diesen Fällen  $O=C \cdot C=C \cdot C=O$ .

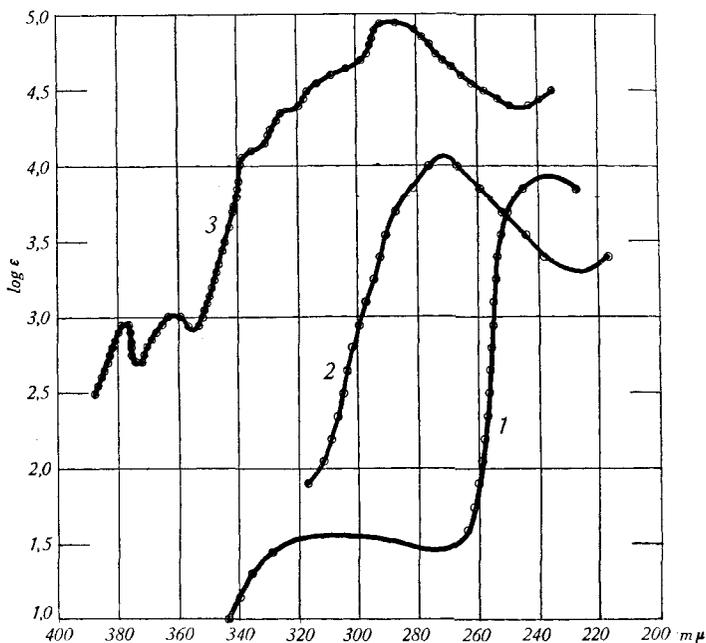


Fig. A.

- Kurve 1:  $C_{33}H_{52}O_4$ , isomerer Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester.  
 Kurve 2:  $C_{33}H_{50}O_6$ , Diketo-acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester.  
 Kurve 3:  $C_{24}H_{18}$  ( $\pm CH_2$ ) homologes Picen.

<sup>1)</sup> A. 539, 219 (1939).

<sup>2)</sup> A. 546, 103 (1941).

Wir haben auch nach einer von uns früher angegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> die  $\alpha$ -Elemolsäure mittels Chromsäure in Eisessig oxydiert und konnten in einer Ausbeute von 40 % die bekannte  $\alpha$ -Elemolsäure isolieren, die durch ihren Methylester und das Oxim charakterisiert wurde. Aus der Mutterlauge dieser Oxydation wurden 40 % einer isomeren Verbindung gewonnen, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine positive spez. Drehung aufwies (Smp. 224—225°;  $[\alpha]_D = +43,2^0$ ). Dieses Produkt erwies sich nach diesen Daten und dem Mischschmelzpunkt mit  $\beta$ -Elemolsäure identisch. Auch *Mladonovic* isolierte früher einmal<sup>2)</sup> die  $\beta$ -Elemolsäure aus den Mutterlauen von der Oxydation von nicht ganz reiner  $\alpha$ -Elemolsäure mit Chromsäure. Er berührte damals die Frage nicht, ob diese  $\beta$ -Elemolsäure, die durch Krystallisation ja nur sehr schwierig von  $\alpha$ -Elemolsäure zu trennen ist, bereits in seinem Ausgangsmaterial enthalten oder aber erst bei der Oxydation entstanden war. Durch unseren Nachweis der  $\beta$ -Elemolsäure in den Mutterlauen der Oxydation von reiner  $\alpha$ -Elemolsäure mit Chromsäure ist nun der Beweis erbracht, dass unter diesen Bedingungen ein Teil der  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure übergeht. Es ist dies die erste Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Reihe, welche mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Es sei eine ähnliche Erscheinung erwähnt, die bei der Oxydation von Lanosterin mit Chromsäure in Eisessiglösung beobachtet worden ist<sup>3)</sup>. Dabei entstanden zwei Keto-Produkte, von denen nur das eine durch Reduktion der Carbonylgruppe in Lanosterin zurückverwandelt werden konnte. Beim andern erscheint während der Oxydation eine Verschiebung der einen Doppelbindung stattgefunden zu haben, ähnlich der oben beschriebenen Umwandlung.

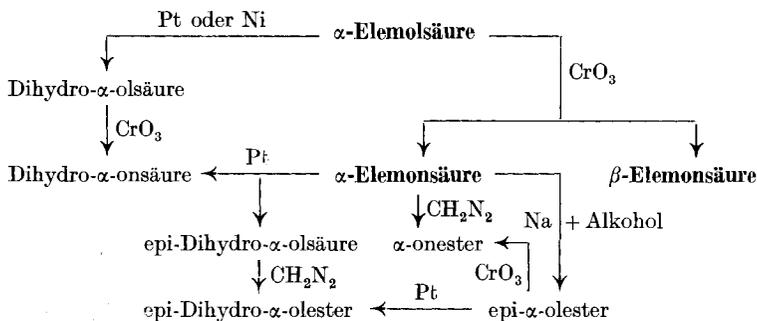
Wir beabsichtigten, zur Überprüfung der Zugehörigkeit der  $\alpha$ -Elemolsäure zur  $\alpha$ -Elemolsäure, die erhaltene  $\alpha$ -Elemolsäure mit Natrium und Alkohol zur Ausgangssäure zu reduzieren. Wir erhielten dabei aber eine neue Elemolsäure, welche in Form ihres Methylesters analysiert wurde. Dieser schmilzt bei 140,5—141,5° ( $[\alpha]_D = -49,2^0$ ) und zeigt mit dem  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester (Smp. 143—144°;  $[\alpha]_D = -17,6^0$ ) eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 23°. Es handelt sich hier um den epi- $\alpha$ -Elemolsäure-methylester, denn die Oxydation desselben mit Chromsäure in Eisessig lieferte den  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester. Die katalytische Hydrierung des epi-Esters lieferte uns den epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vom Smp. 151—152° ( $[\alpha]_D = -50,3^0$ ). Die Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Platinoxid in Eisessig kann so geleitet werden, dass die primär entstehende Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure bis zur epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure (Smp. 265—265,5°;  $[\alpha]_D = -60^0$ ) weiter reduziert wird. Die Veresterung mit Diazomethan führte zum oben beschriebenen epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester.

<sup>1)</sup> Helv. 14, 811 (1931).

<sup>2)</sup> M. 61, 365 (1932).

<sup>3)</sup> Lionel, Bellamy und Dorée, Soc. 1941, 172.

Über die beobachteten Übergänge bei der Hydrierung und der Oxydation mit Chromsäure orientiert folgende Tabelle:



Es sei jetzt auf die oben erwähnte, in unserem Laboratorium früher mit unreiner  $\alpha$ -Elemolsäure durchgeführte Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid als Katalysator in Essigester-Lösung hingewiesen. In folgender Tabelle sind die Schmelzpunkte und spez. Drehungen der alten Präparate (1—4) eingetragen. Daneben sind die Bezeichnungen und Daten derjenigen bekannten bzw. von uns in dieser Abhandlung neu beschriebenen Verbindungen angeführt, deren Identität wir mit den alten Hydrierungsprodukten vermuteten. In drei Fällen konnte durch Ausführung von Mischproben die vermutete Identität auch bewiesen werden. Es wäre möglich, dass die früher nur in sehr geringer Menge isolierte Säure 2 durch Umlagerung und Reduktion von in geringer Menge im Ausgangsmaterial enthaltener  $\beta$ -Elemolsäure entstanden war, welche letztere offenbar auch zur Säure 3 führte. Die damals angegebenen Analysenwerte dieser Säure stimmen innerhalb der Fehlergrenze auf die Formeln  $C_{30}H_{50}O_3$  und  $C_{30}H_{48}O_3$ . Auf die Umlagerung der  $\beta$ -Elemolsäure in die  $\alpha$ -Modifikation bei der Hydrierung in Platinoxid haben wir schon verschiedentlich hingewiesen. Das Präparat 4 ist wohl aus der im Ausgangsmaterial enthaltenen  $\beta$ -Elemolsäure durch Hydrierung und gleichzeitige Umlagerung entstanden. Die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure kann nur durch langwieriges fraktioniertes Krystallisieren vollständig von Dihydro- $\beta$ -elemolsäure getrennt werden. Das alte Präparat 4 stellt deshalb mit grosser Sicherheit die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure dar, denn sie ergibt mit einem neuen Präparat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Nr.	Neue Präparate			Alte Präparate			Mischprobe
	Bezeichnung	Smp. (korr.)	$[\alpha]_D$	Smp. (unkorr.)	Smp. (korr.)	$[\alpha]_D$	
1	Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . . .	237–238°	– 22°	232°	235–236°	– 14,5°	keine Erniedrig.
2	epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . . .	265–265,5°	– 60°	258–263°	261–266°	—	kein altes Präparat vorhanden
3	Dihydro- $\beta$ -elemolsäure . . .	245–246°	+ 37°	239–241°	241–242°	+ 39°	keine Erniedrig.
4	Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure . . .	309–310°	– 97°	284–287°	300–301°	– 53°	keine Erniedrig.

Zu einem bemerkenswerten Resultat führte die Oxydation des Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Chromsäure bei 50°. Es konnten in 10-proz. Ausbeute saure Anteile isoliert werden, woraus sich nach Veresterung mit Diazomethan und chromatographischer

Reinigung leichtlösliche Nadeln vom Smp. 133—135° gewinnen liessen, deren Analyse auf die Bruttoformel  $C_{31}H_{48}O_6$  stimmt, die man sich unter Verlust dreier Kohlenstoffatome entstanden denken kann und die als Acetyl-tris-nor- $\alpha$ -tritelemedenol-disäure-dimethylester<sup>1)</sup> bezeichnet werden soll.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führte die Ozonisation von  $\alpha$ -Elemensäure-methylester. Bei der Spaltung des rohen Ozonids mit Wasser bildete sich in 47-proz. Ausbeute als leichtflüchtiges Spaltprodukt Aceton, das als p-Nitro-phenylhydrazon isoliert und identifiziert werden konnte. Aus dem sauren Spaltprodukt liess sich nach vollständiger Veresterung mit Diazomethan ein einheitlicher Dimethylester  $C_{29}H_{44}O_5$  (Smp. 161—161,5°;  $[\alpha]_D = -146^\circ$ ) gewinnen. Mit 0,1-n. alkoholischer Kalilauge lässt sich die neu entstandene Estergruppe glatt verseifen, was auf eine Bindung derselben in einer Seitenkette hinweisen dürfte. Nach analoger Bezeichnung wie oben liegt hier der Tris-nor- $\alpha$ -tritelemedenon-disäure-dimethylester vor. Die beiden beschriebenen Substanzen geben mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung. Bei der Ozonisation der  $\beta$ -Reihe<sup>2)</sup> werden gleichfalls um 3 Kohlenstoffatome ärmere Carbonsäuren unter Abspaltung von Aceton erhalten; auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat<sup>3)</sup> führt in der  $\beta$ -Reihe zu demselben Ergebnis.

Zum Schlusse berichten wir noch über einige Dehydrierungsprodukte, die bei der Einwirkung von Selen bei 350° auf  $\alpha$ -Elemol-säure gewonnen wurden. Wir erhielten dabei früher<sup>4)</sup> 1,2,7-Trimethylnaphthalin (Sapotalin), einen Kohlenwasserstoff der ungefähren Zusammensetzung  $C_nH_n$  vom Smp. 136—137° uncorr. und ein weiteres Produkt vom Smp. 230° uncorr., welches nicht näher identifiziert wurde. Beim neuen Versuch konnten wir nun nach langwieriger Reinigung 1,7,8-Trimethyl-phenanthren ( $C_{17}H_{16}$ )<sup>5)</sup>, charakterisiert als freier Kohlenwasserstoff vom Smp. 146—147°<sup>6)</sup> und als Trinitrobenzol vom Smp. 192—192,5°<sup>7)</sup>, sowie 1,7-Dimethyl-phenanthren (Pimanthren), charakterisiert durch sein Pikrat vom Smp. 130—131°<sup>8)</sup> und sein Trinitrobenzol vom Smp. 159—160°<sup>9)</sup>, gewinnen. Aus den höher schmelzenden Fraktionen liess sich eine Substanz vom Smp. 345—346° isolieren, welche auf Grund der Analyse und des

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung  $\alpha$ -Tritelemadienol-säure als Grundlage einer rationellen Nomenklatur (vgl. auch Helv. **25**, 444 (1942)) wurde gewählt, um eine Verwechslung mit dem gleichfalls im Elemiöl vorkommenden Sesquiterpenalkohol Elemol zu vermeiden.

<sup>2)</sup> Vgl. Helv. **25**, 1403 (1942).

<sup>3)</sup> Vgl. Helv. **25**, 1403 (1942).

<sup>4)</sup> Helv. **14**, 811 (1931).

<sup>5)</sup> Der früher erhaltene Kohlenwasserstoff vom Smp. 136—137° dürfte wohl nicht ganz reines 1,7,8-Trimethyl-phenanthren gewesen sein.

<sup>6)</sup> Helv. **23**, 130 (1940).

<sup>8)</sup> Helv. **6**, 689 (1923).

<sup>7)</sup> Helv. **23**, 131 (1940).

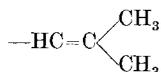
<sup>9)</sup> Helv. **23**, 130 (1940).

Absorptionsspektrums im U. V. (Fig. A, Kurve 3) ein bisher noch unbekanntes homologes Picen  $C_{24}H_{18}$  ( $\pm CH_2$ ) darstellen muss. Ein weiteres Produkt, welches ein gelbes, schlecht krystallisierendes Pulver darstellt, konnte bis zu einem Smp. von 240–243° gereinigt werden, wurde aber wegen Materialmangel bisher nicht genauer untersucht. In diesem Zusammenhange verdient die Tatsache Beachtung, dass auch Lanosterin<sup>1)</sup> und andere Polyterpene<sup>2)</sup> bei der Dehydrierung mit Selen 1,7,8-Trimethyl-phenanthren ergeben.

Zusammenfassend lässt sich also über die strukturellen Beziehungen zwischen den beiden im Manila-Elemi nebeneinander vorkommenden Harzsäuren, der  $\alpha$ -Elemolsäure und der  $\beta$ -Elemonsäure folgendes aussagen:

a) Da die beiden aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elemolsäure dargestellten Ketsäuren nicht identisch sind, können diese beiden Triterpensäuren nicht im Verhältnis der Epimerie in bezug auf die sekundäre Hydroxylgruppe stehen.

b) Die Stellung der leicht hydrierbaren Doppelbindung hat sich auf dem Wege der Ozonisation, sowie der Oxydation mit Chromsäure und Kaliumpermanganat ermitteln lassen. Aus beiden Säuren werden 3 Kohlenstoffatome in Form von Aceton abgespalten unter Entstehung einer neuen Carboxylgruppe. Daraus geht hervor, dass die  $\alpha$ -, wie auch die  $\beta$ -Elemolsäure die hydrierbare Doppelbindung in einer Seitenkette enthalten, die mit der Gruppe



endigt.

c) Die reaktionsträge Doppelbindung der  $\alpha$ -Elemolsäure lässt sich mit Phthalmonopersäure zur Oxido-Verbindung oxydieren. Im Gegensatz dazu reagiert die latente, bis jetzt nicht hydrierbare Doppelbindung der  $\beta$ -Elemonsäure mit diesem Oxydationsmittel nicht, sie ist also in dieser Beziehung der Doppelbindung der  $\alpha$ -Amyrinreihe an die Seite zu stellen. Bei manchen Hydrierungs- und Oxydations-Reaktionen kann eine teilweise Umwandlung der beiden Reihen ineinander beobachtet werden, welche vielleicht auf einer Verschiebung der reaktionsträgen Doppelbindung beruht. Da die aktive Doppelbindung in den beiden Elemisäuren an gleicher Stelle liegt, so ist es äusserst wahrscheinlich, dass sie sich nur in der Lage der reaktionsträgen Doppelbindung voneinander unterscheiden, im übrigen aber gleichartige Struktur besitzen.

<sup>1)</sup> Schulze, Z. physiol. Ch. **238**, 35 (1936).

<sup>2)</sup> Z. B. Agathen-disäure, iso-Agathen-disäure, Ruzicka und Hosking, Helv. **14**, 203 (1931) usw.

d) Die Analogie im Verhalten zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elemolsäure einerseits, sowie Lanosterin und Kryptosterin andererseits bei der Oxydation mit Chromsäure, bei der Ozonisation, der Hydrierung, sowie der Dehydrierung mit Selen, weist vielleicht auf eine nahe Verwandtschaft dieser beiden Gruppen tetracyclischer Triterpen-Derivate hin.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Isolierung der  $\alpha$ -Elemolsäure aus Manila-Elemiharz.

Aus 100 g durch Umkrystallisieren vorgereinigtem Säuregemisch aus Manila-Elemiharz wurden nach dem von uns beschriebenen<sup>2)</sup> Isolierungsverfahren 85 g  $\alpha$ -Elemolsäure gewonnen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wies die Substanz einen Smp. 224—225° auf und gab mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 210° sublimiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr veränderte.

$$[\alpha]_D = -24,0^{\circ} \text{ (c = 1,170) }^3$$

3,753; 3,718 mg Subst. gaben 10,839; 10,754 mg CO<sub>2</sub> und 3,587; 3,542 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 78,89	H 10,60%
	Gef. „ 78,82; 78,93	„ 10,70; 10,66%

Untersuchung der  $\alpha$ -Elemolsäure auf Einheitlichkeit.

a) Nochmalige Behandlung der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Girard-Reagens T. 10 g  $\alpha$ -Elemolsäure wurden nach der oben erwähnten Vorschrift<sup>2)</sup> nochmals mit *Girard*-Reagens T umgesetzt. Es konnten aus diesem Ansatz 9,9 g nichtketonische Anteile abgetrennt werden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren einen Smp. von 224—225° aufwiesen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Erniedrigung.

$$[\alpha]_D = -23,6^{\circ} \text{ (c = 1,130)}$$

b) Chromatographische Untersuchung der  $\alpha$ -Elemolsäure. 2 g  $\alpha$ -Elemolsäure wurden in trockenem Äther gelöst und mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung während 14 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde zur Trockene verdampft, der ölige Rückstand in 100 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und an 50 g aktivem Aluminiumoxyd adsorbiert.

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden im evakuierten Röhrchen bestimmt.

<sup>2)</sup> Helv. **25**, 445 (1942).

<sup>3)</sup> Alle spez. Drehungen sind in Chloroform und in einem Rohr von 10 cm Länge bestimmt worden.

Chromatogramm:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge der eluierten Subst.
1	100 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	520 mg farbloses Öl
2	100 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	410 mg „ „
3	800 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	650 mg „ „
4	250 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	80 mg „ „
5	200 cm <sup>3</sup> Äther	300 mg „ „
6	200 cm <sup>3</sup> „	70 mg „ „
7	100 cm <sup>3</sup> „	—

Die Substanz wurde quantitativ eluiert. Alle Fraktionen zeigten nur geringe Neigung zur Krystallisation und wurden daher einzeln acetyliert.

Acetat der Fraktion 1. Diese Fraktion wurde mit je 5 cm<sup>3</sup> Pyridin und Acetanhydrid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Anschliessend wurde zur Trockene verdampft, in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure die letzten Reste Pyridin ausgezogen und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Verdampfen der Ätherlösung blieb ein Rückstand von 520 mg, welcher dreimal aus Aceton und Methanol umkrystallisiert wurde. Er lieferte schöne, derbe Krystallnadeln vom Smp. 113,5—114°. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -43,3^\circ \quad (c = 0,885)$$

3,780 mg Subst. gaben 10,722 mg CO<sub>2</sub> und 3,428 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 77,29 H 10,22%

Gef. „ 77,41 „ 10,15%

Es liegt also der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vor.

Die übrigen Fraktionen wurden wie oben acetyliert; untenstehende Tabelle orientiert über das Ergebnis:

Fraktionen	Smp.	$[\alpha]_D$
2	113—114°	-44,1 (c = 0,937)
3	113—114°	-43,1 (c = 1,203)
4	113—114°	-42,9 (c = 1,031)
5	113—114°	-44,0 (c = 1,130)
6	112—113°	-43,0 (c = 1,175)

Alle diese Fraktionen zeigten mit dem Acetat der Fraktion 1 gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Es liegt also bei allen der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vor.

Katalytische Hydrierung der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Platinoxyd.

Zu einer Lösung von 10 g  $\alpha$ -Elemolsäure in Eisessig gab man 200 mg frisch bereitetes Platinoxyd und schüttelte mit Wasserstoff

bei Zimmertemperatur. Schon nach 30 Minuten war 1 Mol Wasserstoff verbraucht und die Hydrierung kam zum Stillstand. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand konnten 6,5 g farblose Nadeln vom Smp. 228-230° gewonnen werden. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 237—238° erreicht (4 g). Mit Tetranitromethan trat eine starke Gelbfärbung ein. Zur Analyse wurde 2 Tage im Hochvakuum bei 140° getrocknet.

$$[\alpha]_D = -21,8^{\circ} \quad (c = 1,100)$$

3,766 mg Subst. gaben 10,838 mg CO<sub>2</sub> und 3,679 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>    Ber. C 78,55    H 10,99%  
 Gef. „ 78,54    „ 10,93%

Es liegt die bekannte Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure vor.

Die Mutterlaugen wurden vereinigt und zur Trockene verdampft, der Rückstand in Äther gelöst und mit Diazomethan verestert. Es wurden daraus 5,5 g eines flüssigen Esters gewonnen, der in 200 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und an 150 g aktivem Aluminiumoxyd adsorbiert wurde.

Chromatogramm:

Fraktion	Lösungsmittel	Menge der eluierten Subst.
1	1200 cm <sup>3</sup> Benzol-Äther (1:1)	2820 mg farblose Krystalle
2	200 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	20 mg „ „
3	200 cm <sup>3</sup> Äther	90 mg farbloses Öl
4	1000 cm <sup>3</sup> „ „	350 mg „ „
5	200 cm <sup>3</sup> „ „	10 mg „ „
6	200 cm <sup>3</sup> Äther-Aceton (1:1)	920 mg „ „
7	400 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	1270 mg „ „
8	100 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	10 mg „ „
9	100 cm <sup>3</sup> Aceton-Methanol (1:1)	90 mg gelbes Öl
10	100 cm <sup>3</sup> „ „ (1:1)	—

Fraktion 1 wurde aus Methanol umkrystallisiert, wobei man einen konstanten Smp. von 130,5—131° erreichte. Mit Tetranitromethan gab die Substanz eine deutliche Gelbfärbung. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -40,7^{\circ} \quad (c = 0,816)$$

3,790 mg Subst. gaben 10,689 mg CO<sub>2</sub> und 3,605 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>    Ber. C 76,99    H 10,57%  
 Gef. „ 76,97    „ 10,64%

Es liegt der Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vor, welcher infolge Acetylierung entstanden ist.

Die übrigen Fraktionen konnten nicht krystallin erhalten werden, da wir es hier offenbar mit dem bisher nur in amorpher Form bekannten Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester zu tun haben. Sie wurden daher acetyliert und aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Über diese Acetate orientiert folgende Tabelle:

Fraktionen	Smp.	$[\alpha]_D$
3	130,5—131°	- 39,4° (c = 1,105)
4	129,5—130,5°	- 39,9° (c = 1,230)
6	130—131°	- 41,1° (c = 0,993)
7	130—131°	- 40,3° (c = 1,183)
9	flüssig	

Alle diese Produkte zeigten im Mischschmelzpunkt mit Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester keine Erniedrigung. Mit Tetranitromethan ergaben sie eine Gelbfärbung.

#### Katalytische Hydrierung der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure mit Platinoxid.

15 mg Platinoxid wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig vorhydriert. Dazu gab man eine Lösung von 149 mg Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure in Eisessig und schüttelte mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur. Nach 20 Minuten kam die Hydrierung zum Stillstand, nachdem 1 Mol Wasserstoff verbraucht war. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Einengen der Lösung krystallisierten aus dem Rückstand 110 mg feine Nadeln vom Smp. 220—225°. Dreimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhöhte den Smp. auf 250—251°. Mit Tetranitromethan gab die Substanz eine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -33,1^\circ \quad (c = 1,038)$$

3,688 mg Subst. gaben 10,352 mg CO<sub>2</sub> und 3,476 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 76,75 H 10,47%

Gef. „ 76,60 „ 10,55%

Es liegt die bekannte Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure vor.

#### Katalytische Hydrierung des $\alpha$ -Elemolsäure-methylesters mit Platinoxid.

3,1 g  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester wurden mit 300 mg Platinoxid in Eisessig hydriert. Nach 40 Minuten waren 1 Mol Wasserstoff in bezug auf den  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester aufgenommen, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 3 g dickflüssiges, farbloses Öl gewonnen, das nicht krystallisierte und daher acetyliert wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig war der konstante Smp. von 130—131° erreicht.

Der Mischschmelzpunkt mit Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester zeigte keine Erniedrigung. Mit Tetranitromethan trat eine Gelbfärbung auf. Zur Analyse wurde zwei Tage bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -41,0^{\circ} \quad (c = 1,085)$$

3,720 mg Subst. gaben 10,473 mg CO<sub>2</sub> und 3,567 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 76,99	H 10,57%
	Gef. „ 76,83	„ 10,73%

### Katalytische Hydrierung der Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure mit *Raney*-Nickel.

440 mg Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure wurden in 50 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und mit 250 mg frisch hergestelltem *Raney*-Nickel-Katalysator versetzt. Man hydrierte bei einer Temperatur von 60° während 2 Tagen. Das vom Katalysator abfiltrierte Produkt krystallisierte in feinen Nadeln. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester blieb der Smp. bei 250—251° konstant. Die Mischprobe mit Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure zeigte keine Erniedrigung. Mit Tetranitromethan trat eine Gelbfärbung auf.

$$[\alpha]_D = -32,8^{\circ} \quad (c = 1,0)$$

Es liegt also die Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure vor.

### Katalytische Hydrierung der $\alpha$ -Elemolsäure mit *Raney*-Nickel unter Druck.

1 g  $\alpha$ -Elemolsäure wurde in 50 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und zusammen mit 1 g frisch vorbereitetem *Raney*-Nickel-Katalysator ins Hydriergefäß gebracht. Man hydrierte im Schüttelautoklaven während 23 Stunden bei 160 Atm. Druck und 200°. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 850 mg Rohprodukt vom Smp. 232—234° isoliert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester, Eisessig und Methanol blieb der Smp. bei 238,5—239° konstant. Gemischt mit Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure erfolgte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Mit Tetranitromethan trat eine Gelbfärbung auf.

$$[\alpha]_D = -22,3^{\circ} \quad (c = 0,983)$$

Es liegt die Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure vor.

### Hydrierung der $\alpha$ -Elemolsäure mit Platinoxid unter Druck.

1 g  $\alpha$ -Elemolsäure wurde in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 100 mg Platinoxid versetzt. Bei 60 Atm. und 180° wurde im Schüttelautoklaven während 24 Stunden hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung konnten 800 mg krystallines Rohprodukt vom Smp. 229—232° gefasst werden. Fünfmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol führte zum konstanten Smp. von 247—248°. Mit Acetyl-

dihydro- $\alpha$ -elemolsäure gemischt trat eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um  $19^{\circ}$  ein. Gegen Tetranitromethan erwies sich diese Substanz als ungesättigt. Zur Analyse wurde 2 Tage bei  $110^{\circ}$  im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = +3,6^{\circ} \quad (c = 1,10)$$

3,765 mg Subst. gaben 11,223 mg  $\text{CO}_2$  und 3,852 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 13,790 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 3,114  $\text{cm}^3$  0,01-n. KOH  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$  Ber. C 81,39 H 11,39% Äqu.-Gew. 442,7  
 Gef. „ 81,35 „ 11,45% „ „ 442,8

Es liegt eine Dihydro-desoxy- $\alpha$ -elemolsäure vor.

Reduktion der  $\alpha$ -Elemolsäure nach der Methode  
 von *Wolff-Kishner*.

450 mg  $\alpha$ -Elemolsäure wurden in 60  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol gelöst und 1 Stunde mit 1 g Hydrazinhydrat am Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumäthylatlösung (bereitet aus 5  $\text{cm}^3$  absolutem Äthylalkohol und 500 mg Natrium) im Einschlußrohr 19 Stunden auf  $190^{\circ}$  erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, mit Äther extrahiert und die Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Der gelbliche Rückstand (400 mg) der Ätherlösung wurde aus Methanol umkrystallisiert. Es konnten feine Nadeln vom Smp. 263—263,5 $^{\circ}$  erhalten werden. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei  $220^{\circ}$  sublimiert.

$$[\alpha]_D = -20,8^{\circ} \quad (c = 0,480)$$

3,802 mg Subst. gaben 11,376 mg  $\text{CO}_2$  und 3,728 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 17,295 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 3,910  $\text{cm}^3$  0,01-n. KOH  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$  Ber. C 81,76 H 10,98% Äqu.-Gew. 440,7  
 Gef. „ 81,65 „ 10,97% „ „ 442,3

Es liegt die Desoxo- $\alpha$ -elemolsäure vor.

Hydrierung. 200 mg Desoxosäure wurden mit 20 mg Platinoxyd in 50  $\text{cm}^3$  Eisessig hydriert. Nach kurzer Zeit war 1 Mol Wasserstoff verbraucht. Es wurde wie üblich aufgearbeitet und man erhielt bei 284—285 $^{\circ}$  schmelzende Krystallnadeln. Mit Tetranitromethan trat eine deutliche Gelbfärbung auf. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei  $230^{\circ}$  sublimiert.

$$[\alpha]_D = -51,7^{\circ} \quad (c = 0,454)$$

3,768 mg Subst. gaben 11,229 mg  $\text{CO}_2$  und 3,818 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$  Ber. C 81,39 H 11,39%  
 Gef. „ 81,33 „ 11,34%

Es liegt die Dihydro-desoxo- $\alpha$ -elemolsäure vor.

Methylester. 100 mg Dihydrosäure wurden mit Diazomethan verestert. Aus Methanol konnten schöne Krystallblättchen vom Smp. 118,5—119,5 $^{\circ}$  erhalten werden. Zur Analyse wurde 3 Tage im Hochvakuum bei  $90^{\circ}$  getrocknet.

$$[\alpha]_D = -56,0^{\circ} \quad (c = 0,704)$$

3,774 mg Subst. gaben 11,252 mg  $\text{CO}_2$  und 3,828 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$  Ber. C 81,52 H 11,48%  
 Gef. „ 81,36 „ 11,35%

### Oxydation der $\alpha$ -Elemolsäure und des $\alpha$ -Elemolsäure-methylesters mit Phthalmonopersäure.

a) Quantitativer Versuch. 267,7 mg  $\alpha$ -Elemolsäure wurden in Chloroform gelöst. Dazu gab man 20 cm<sup>3</sup> einer Phthalmonopersäurelösung, welche im cm<sup>3</sup> ca. 0,0015 g aktiven Sauerstoff enthält. Hierauf wurde mit Chloroform auf genau 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und im Dunkeln bei  $-10^{\circ}$  stehen gelassen. Gleichzeitig wurde ein entsprechender Blindversuch angesetzt. Nach 2 Tagen pipettierte man je 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösungen ab, versetzte sie mit 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. Kaliumjodidlösung und 5 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure und titrierte das ausgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärke als Indikator mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung. Die Differenz der beiden Titrationen betrug 1,56 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung. Es waren also 0,98 Atome Sauerstoff verbraucht worden. Nach 3, 4, 5, 7 und 30 Tagen wurden diese Titrationen in der gleichen Art wiederholt. Über die aufgenommenen Sauerstoffmengen orientiert folgende Tabelle:

Reaktionsdauer Tage	Lösung cm <sup>3</sup>	Differenz derverbrauchten 0,1-n. Thiosulfatlösung	Aufgenommene Menge Sauerstoff in Atomen
2	5	1,56	0,98
3	5	1,68	1,06
4	5	1,89	1,20
5	5	2,07	1,31
7	5	2,10	1,33
30	5	3,23	1,93

b) Präparativer Ansatz. 1,3 g  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester wurden in 15 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 50 cm<sup>3</sup> einer Phthalmonopersäurelösung versetzt. Nach 30 Tagen wurde an Hand eines gleichzeitig angesetzten Blindversuches durch Titration festgestellt, dass 1,90 Atome Sauerstoff aufgenommen waren. Die Chloroformlösung wurde abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhielt ein gelbes teilweise erstarrtes Öl (1,4 g). Dieses Produkt wurde in Petroläther-Benzol (10 : 1) gelöst und auf 50 g Aluminiumoxyd (standardisiert nach *Brockmann*) aufgezogen. Mit Petroläther-Benzol (5 : 1) liessen sich 930 mg farbloses Öl eluieren, mit Chloroform 400 mg farbloses Öl, das bald krystallisierte und einen Smp. von ungefähr  $185^{\circ}$  aufwies. Diese 400 mg wurden aus Methanol umkrystallisiert bis zum konstanten Smp. von  $203-204^{\circ}$ . Zur Analyse wurde 1 Tag im Hochvakuum bei  $90^{\circ}$  getrocknet.

$$[\alpha]_D = -6,0^{\circ} \quad (c = 1,0)$$

3,680; 3,630 mg Subst. gaben 9,994; 9,862 mg CO<sub>2</sub> und 3,353; 3,259 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 74,06 H 10,02%  
 Gef. „ 74,11; 74,14 „ 10,20; 10,05%

Es liegt das Dioxyd des  $\alpha$ -Elemolsäure-methylesters vor, welches mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gibt.

Die Petrolätherfraktion konnte nicht krystallin erhalten werden. Es wurden deshalb 600 mg davon mit Pyridin und Acetanhydrid acetyliert. Das erhaltene Produkt wurde in Petroläther aufgenommen und durch eine Säule von 12 g Aluminiumoxyd filtriert. Mit Petroläther liess sich die ganze Menge als Öl eluieren, das nach vielen Versuchen nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

#### Negative Versuche zur hydrolytischen Spaltung des oben beschriebenen Dioxyds.

a) Neutrale Spaltung. 50 mg Dioxyd wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan und 5 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum blieben 50 mg eines festen Produktes zurück, das mit Petroläther durch eine Säule von 5 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Mit Petroläther-Benzol (10:1) wurden 40 mg einer Substanz vom Smp. bei ungefähr 192° eluiert. Mit Äther wurden weitere 5 mg gelbes Öl erhalten. Der Smp. stieg nach zweimaligem Umkrystallisieren von 192° auf 203°. Nach Analyse und Mischprobe handelt es sich um das Ausgangsmaterial.

Zur Analyse wurde 1 Tag am Hochvakuum bei 90° getrocknet.

4,149 mg Subst. gaben 11,25 mg CO<sub>2</sub> und 3,65 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>31</sub> H <sub>50</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 74,06	H 10,02%
	Gef. „ 74,00	„ 9,84%

b) Saure Spaltung. 50 mg Dioxyd wurden in 25 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit 2,5 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, mit Äther ausgezogen, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es blieb ein weisser öligler Schaum zurück. Er wurde in Petroläther aufgenommen und durch Aluminiumoxyd filtriert, wobei man zwei ölige Fraktionen abtrennte, welche auch nach der Acetylierung nicht krystallisierten.

c) Alkalische Spaltung. 50 mg Dioxyd wurden in 5 cm<sup>3</sup> 1-n. methanolischer Kalilauge gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Es konnten wieder keine krystallinen Produkte gefasst werden.

Die gleichen Spaltungsversuche wurden mit dem flüssigen Produkt, welches bei der Oxydation mit Phthalmonopersäure anfiel, ausgeführt. Auch hier konnten keine krystallinen Produkte gefasst werden.

#### Oxydation des Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methyl-esters mit Selendioxyd in Dioxanlösung bei 230°.

500 mg Ester wurden in 20 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Selendioxyd in wenig Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 24 Stunden im Einschlussrohr auf 230° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung von dem abgeschiedenen Selen abfiltriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Es blieb ein roter öligler Rückstand von 550 mg. Zur weiteren Reinigung der Substanz von Selenspuren wurde sie in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und durch eine Säule von 15 g Aluminiumoxyd filtriert.

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. Eluat: mit 200 cm <sup>3</sup> Petroläther              | Spuren           |
| 2. Eluat: mit 800 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) | 290 mg Krystalle |
| 3. Eluat: mit 600 cm <sup>3</sup> Benzol                   | 210 mg Öl        |

Durch Anreiben mit kaltem Methanol krystallisierte das Eluat 2 sofort aus und wies nach dreimaligem Umlösen aus Methanol einen konstanten Smp. von 126—127° auf. Eluat 3 stellte ein schwach gelbliches Öl dar, das nicht krystallisierte. Es wurde daher auf übliche Weise acetyliert und konnte nachher in krystalliner Form erhalten werden. Durch Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 126—127°. Beim Mischen der beiden Proben trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Auch gemischt mit dem Ausgangsmaterial tritt sonderbarerweise keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf. Zur Analyse wurde 4 Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

$$[\alpha]_D = -89,0^{\circ} \quad (c = 1,045)$$

3,751; 3,726 mg Subst. gaben 10,623; 10,540 mg CO<sub>2</sub> und 3,428; 3,447 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>33</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 77,29	H 10,22%
	Gef. „ 77,29; 77,20	„ 10,23; 10,35%

Absorptionsspektrum im U. V.:  $\lambda_{\max}$ . 238 m $\mu$ , log  $\epsilon = 3,9$ .

Es handelt sich hier um einen isomeren Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester.

Ein Versuch zur Hydrierung dieses Dien-esters mit Platinoxid in Eisessig blieb ohne Erfolg.

#### Oxydation des isomeren Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure methylesters mit Chromsäure.

500 mg des isomeren Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig bei 100° unter Rühren gelöst und dazu im Laufe einer Stunde eine Lösung von 250 mg Chromsäure in 30 cm<sup>3</sup> 80-proz. Eisessig zugetropft. Nach zwei Stunden liess man auf Zimmertemperatur abkühlen und noch 15 Stunden stehen. Es wurden hierauf 20 cm<sup>3</sup> Methanol zugefügt, 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und in 150 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure gegossen. Der flockige Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, verdünnter Lauge und wieder mit Wasser gewaschen. Aus der getrockneten Ätherlösung wurden nach dem Eindampfen 480 mg eines gelblichen Öles erhalten. Es wurde in 70 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und an 13 g aktivem Aluminiumoxyd adsorbiert. Mit Petroläther-Benzol (1 : 1) liessen sich 450 mg einer gelben, krystallisierenden Substanz gewinnen. Diese wurde dreimal aus Methanol umkrystallisiert, wobei sich schöne gelbe Prismen vom Smp. 144,5—145,5° abschieden. Zur Analyse wurde 4 Tage bei 90° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -26,9^{\circ} \quad (c = 1,493)$$

3,860; 3,737 mg Subst. gaben 10,311; 9,956 mg CO<sub>2</sub> und 3,256; 3,054 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>33</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 73,30	H 8,95%
C <sub>33</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	Ber. „ 73,03	„ 9,29%
	Gef. „ 72,90; 72,71	„ 9,44; 9,14%

Absorptionsspektrum im U. V.:  $\lambda_{\max}$ . 270 m $\mu$ , log  $\epsilon = 4,05$ .

Es liegt ein Diketo-acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vor.

Oxydation des Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Chromsäure.

1 g Acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester löste man in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig und liess bei 70° innerhalb 1 Stunde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 700 mg Chromtrioxyd, gelöst in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig, zutropfen. Nach 12-stündigem Stehenlassen wurden 10 cm<sup>3</sup> Methanol zugesetzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum auf 20 cm<sup>3</sup> eingengt. Dann goss man in 200 cm<sup>3</sup> Wasser, nahm in Äther auf und wusch die Lösung mit Wasser, verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser. Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es blieb ein gelbes Öl zurück (960 mg), das nach Zusatz von wenig Methanol nach längerem Stehen krystallisierte. Durch weiteres Umkrystallisieren konnten 500 mg gelbe Prismen vom Smp. 146,5–147,5° erhalten werden. Zur Analyse wurde 3 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -26,0^{\circ} \quad (c = 0,980)$$

3,756 mg Subst. gaben 10,048 mg CO<sub>2</sub> und 3,104 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>33</sub> H <sub>50</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C	73,03	H	9,29%
	Gef. „	73,01	„	9,25%

Absorptionsspektrum im U. V.:  $\lambda_{\max}$ . 273 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,65.

Es liegt ein Diketo-acetyl-dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester vor. Nach Mischschmelzpunkt, spez. Drehung und Absorptionsspektrum ist diese Substanz mit dem bei der Oxydation des isomeren Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters erhaltenen gelben Diketo-Produkt identisch.

Oxydation der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Chromsäure.

Zu einer Lösung von 3 g  $\alpha$ -Elemolsäure in 70 cm<sup>3</sup> Eisessig liess man unter gutem Rühren eine Lösung von 1 g Chromtrioxyd in wenig Wasser innerhalb einer Stunde zutropfen. Nachdem die Lösung 12 Stunden stehen geblieben war, wurden 10 cm<sup>3</sup> Methanol zugesetzt, im Vakuum auf 30 cm<sup>3</sup> eingengt und dann in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen. Die dabei ausgefallenen Oxydationsprodukte wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand, 3 g eines gelbgrünen Öles, wurde in Eisessig-Alkohol aufgenommen und eingengt. Es fielen dabei 1,25 g lange, filzige Nadeln aus mit einem Smp. von 255–258°. Oftmaliges Umlösen aus Alkohol erhöhte den Smp. auf 286,5°. Zur Analyse wurde bei 220° im Hochvakuum sublimiert.

$$[\alpha]_D = -76,0^{\circ} \quad (c = 0,375)$$

3,692; 3,802 mg Subst. gaben 10,701; 11,037 mg CO<sub>2</sub> und 3,371; 3,466 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	79,24	H	10,20%
	Gef. „	79,10; 79,22	„	10,22; 10,20%

Oxim. 100 mg der so bereiteten  $\alpha$ -Elemolsäure wurden mit einer Lösung von Hydroxylaminacetat (aus 300 mg Hydroxylaminhydrochlorid und 500 mg Kaliumacetat bereitet) in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol 4 Stunden gekocht und nach Zusatz von einigen

Tropfen Wasser über Nacht stehen gelassen. Es krystallisierten feine, farblose Nadeln vom Smp. 220—222° aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol blieb der Smp. bei 228° (unter Zersetzung) konstant. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 110° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -84,4^{\circ} \quad (c = 0,869)$$

3,757 mg Subst. gaben 10,563 mg CO<sub>2</sub> und 3,405 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>N    Ber. C 76,71    H 10,09%

Gef. „ 76,73    „ 10,14%

Methylester. 100 mg der oben erhaltenen  $\alpha$ -Elemonsäure wurden auf übliche Weise mit Diazomethan verestert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol wurde der konstante Smp. von 161—162° erreicht. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -90,2^{\circ} \quad (c = 1,085)$$

3,760; 3,843 mg Subst. gaben 10,944; 11,170 mg CO<sub>2</sub> und 3,443; 3,569 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>    Ber. C 79,43    H 10,30%

Gef. „ 79,43; 79,31    „ 10,25; 10,38%

Aus den Mutterlaugen der  $\alpha$ -Elemonsäure konnte eine in kurzen, festen Nadeln krystallisierende Substanz (1,3 g) isoliert werden, deren Smp. bis auf 225° erhöht werden konnte. Mit  $\alpha$ -Elemolsäure (Smp. 225°) trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 12° ein. Mit  $\beta$ -Elemonsäure dagegen konnte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes während der Mischprobe festgestellt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr veränderte, konnte eine Säure erhalten werden, welche auf Grund der spez. Drehung und der Analysenresultate mit der  $\beta$ -Elemonsäure übereinstimmte. Der C-Gehalt wird offenbar durch eine nur sehr schwer abzutrennende, sauerstoffreichere Verunreinigung ein wenig herabgedrückt. Die Analysenpräparate wurden im Hochvakuum bei 190° sublimiert.

$$[\alpha]_D = +43,2^{\circ} \quad (c = 0,688)$$

3,754; 3,790 mg Subst. gaben 10,847; 10,956 mg CO<sub>2</sub> und 3,388; 3,407 mg H<sub>2</sub>O

(C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>)    Ber. C 79,24    H 10,20%

Gef. „ 78,85; 78,89    „ 10,10; 10,06%

Methylester. 100 mg dieser  $\beta$ -Elemonsäure wurden mit Diazomethan verestert. Der erhaltene Methylester wies einen konstanten Smp. von 103—104° auf und zeigte mit  $\beta$ -Elemonsäure-methylester gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Zur Analyse wurde 4 Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

$$[\alpha]_D = +34,5^{\circ} \quad (c = 1,435)$$

3,748 mg Subst. gaben 10,912 CO<sub>2</sub> mg und 3,502 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>    Ber. C 79,43    H 10,30%

Gef. „ 79,45    „ 10,45%

### Reduktion der $\alpha$ -Elemonsäure mit Natrium und Äthylalkohol.

1,5 g reine  $\alpha$ -Elemonsäure wurden in 300 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol gelöst und portionenweise mit 15 g Natrium versetzt. Es wurde hierauf am Rückfluss so lange erwärmt, bis sich alles Natrium

vollständig gelöst hatte. Das Reaktionsgemisch wurde nun in 500 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt und mit Äther extrahiert. Mit verdünnter Sodalösung (vgl. über den Auszug mit Natronlauge weiter unten) konnten aus der ätherischen Lösung 1,16 g farblose, nicht krystallisierende saure Bestandteile ausgezogen werden, welche mit Diazomethan verestert und nachher auf eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd aufgezogen wurden. Mit 700 cm<sup>3</sup> Benzol liessen sich 600 mg und mit Benzol-Äther (1:1) noch weitere 260 mg weisse, gallertige Substanz eluieren. Diese beiden Fraktionen erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser als identisch. Es konnte ein konstanter Smp. von 141,5<sup>0</sup> erreicht werden. Die Mischprobe mit  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester ergab eine Erniedrigung von 23<sup>0</sup>. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 100<sup>0</sup> im Hochvakuum getrocknet.

$$[\alpha]_D = -49,2^0 \quad (c = 0,96)$$

3,848 mg Subst. gaben 11,159 mg CO<sub>2</sub> und 3,698 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>    Ber. C 79,07    H 10,71%

Gef. „ 79,14    „ 10,75%

Es liegt hier der *epi- $\alpha$ -Elemolsäure-methylester* vor.

Acetylierung. 150 mg dieses Esters wurden mit Acetanhydrid und Pyridin acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 150 mg farbloses Öl, das auf keine Art in krystalline Form gebracht werden konnte.

Hydrierung. 150 mg des eben beschriebenen öligen *epi-Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters* wurden mit 15 mg vorhydriertem Platinoxid in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Nach der Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Das vom Katalysator abfiltrierte und im Vakuum vom Eisessig befreite Produkt konnte nicht krystallisiert werden. Es wurde daher mit 20 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge während 5 Stunden auf dem Wasserbad verseift. Das neutrale Produkt krystallisierte hierauf leicht aus Methanol in derben Nadeln, die viel Krystall-Lösungsmittel enthielten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte die Substanz einen unscharfen Schmelzpunkt bei ungefähr 100<sup>0</sup>, bei 130—140<sup>0</sup> erstarrte sie wieder, um dann bei 151—152<sup>0</sup> scharf und konstant zu schmelzen. Zur Analyse wurde 2 Tage im Hochvakuum bei 90<sup>0</sup> getrocknet.

$$[\alpha]_D = -50,3^0 \quad (c = 1,632)$$

3,852 mg Subst. gaben 11,106 mg CO<sub>2</sub> und 3,864 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub>    Ber. C 78,76    H 11,09%

Gef. „ 78,68    „ 11,22%

Mit Tetranitromethan ergibt dieser *epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester* Gelbfärbung.

Mit verdünnter Natronlauge liessen sich aus der oben schon mit Sodalösung geschüttelten ätherischen Lösung noch 380 mg eines gut krystallisierenden farblosen Produktes ausziehen, das nach drei-

maligem Umkrystallisieren einen Smp. von 282—283° aufwies. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt erfolgte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$$[\alpha]_D = -74,1^\circ \text{ (c = 0,335)}$$

#### Oxydation des epi- $\alpha$ -Elemolsäure-methylesters mit Chromsäure.

200 mg epi- $\alpha$ -Elemolsäure-methylester wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und unter gutem Rühren bei 90° während 15 Minuten mit einer Lösung von 70 mg Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> 80-proz. Eisessig versetzt. Nach 5-stündiger Reaktionsdauer wurden 5 cm<sup>3</sup> Methanol zugegeben, kurz erwärmt und in 100 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure gegossen. Der flockige Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, die Ätherlösung getrocknet und verdampft. Es konnten 150 mg neutrales Produkt gefasst werden, das, dreimal aus Methanol umkrystallisiert, 70 mg weisse Krystallplättchen vom konstanten Smp. 161—162° ergab.

$$[\alpha]_D = -89,0^\circ \text{ (c = 0,960)}$$

Der Mischschmelzpunkt mit  $\alpha$ -Elemolsäure-methylester ergab keine Erniedrigung.

#### Katalytische Hydrierung der $\alpha$ -Elemolsäure mit Platinoxid.

a) 300 mg  $\alpha$ -Elemolsäure wurden in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig mit 50 mg Platinoxid bei 100° hydriert. Nach Aufnahme von ca. 1,2 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Es wurde nun vom Katalysator abfiltriert, das Hydrierungsprodukt zur Trockene verdampft und 5 Stunden mit 30 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge gekocht. Man goss darauf in 150 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure, nahm in Äther auf, wusch mit Wasser neutral und trocknete mit Natriumsulfat. Durch Verdampfen des Äthers erhielt man 300 mg weisse, feste Substanz. Aus Methanol krystallisierten 210 mg sehr schwer lösliche Nadelchen vom Smp. 290—293°. Oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte den Smp. auf 310°. Der Mischschmelzpunkt mit Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure, hergestellt aus Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure durch Oxydation mit Chromsäure, ergab keine Erniedrigung. Mit Tetranitromethan trat Gelbfärbung ein.

$$[\alpha]_D = -97,0^\circ \text{ (c = 0,329)}$$

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation ergab beim Eindampfen 90 mg farblose Gallerte, die nicht krystallisiert werden konnte. Durch dreimaliges Sublimieren im Hochvakuum bei 220°

konnte ein konstanter Smp. von 265–265,5<sup>o</sup> erreicht werden. Mit Tetranitromethan trat Gelbfärbung ein.

$$[\alpha]_D = -60,0^{\circ} \quad (c = 0,335)$$

3,800 mg Subst. gaben 10,944 mg CO<sub>2</sub> und 3,715 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 78,55	H 10,99%
	Gef. „ 78,60	„ 10,94%

Es liegt die epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure vor.

b) 20 mg Platinoxid wurden in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig vorhydriert. Dazu gab man eine Lösung von 150 mg  $\alpha$ -Elemolsäure in 60 cm<sup>3</sup> Eisessig und schüttelte mit Wasserstoff bei Zimmertemperatur. Nachdem ca. 1 Mol Wasserstoff aufgenommen worden war, begannen im Hydriergefäß feine Krystallnadeln auszufallen (wahrscheinlich Didydro- $\alpha$ -elemolsäure). Bei einer Aufnahme von 1,5 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Durch Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> Eisessig und Erwärmen wurden die ausgefallenen Krystalle wieder in Lösung gebracht; es wurde 20 mg frisches Platinoxid zugesetzt und in der Wärme weiter hydriert. Nachdem die Hydrierung wiederum zum Stillstand gekommen war, wurde vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene verdampft. Man erhielt dabei 150 mg farblose Gallerte. Durch zweimalige Sublimation am Hochvakuum bei 220<sup>o</sup> konnte ein konstanter Smp. von 265–266<sup>o</sup> erreicht werden.

$$[\alpha]_D = -59,5^{\circ} \quad (c = 0,875)$$

Der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure ergab keine Erniedrigung.

Methylester. 50 mg epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure wurden auf die übliche Weise mit Diazomethan verestert. Man erhielt dabei grosse Krystallnadeln, die im eigenen Krystall-Lösungsmittel bei ca. 100<sup>o</sup> schmolzen, darauf wieder fest wurden und bei 151-152<sup>o</sup> einen scharfen Schmelzpunkt aufwiesen. Der Mischschmelzpunkt mit dem epi-Dihydro- $\alpha$ -elemolsäure-methylester, hergestellt durch Reduktion der  $\alpha$ -Elemolsäure mit Natrium und Alkohol und nachherige Hydrierung mit Platinoxid, ergab keine Erniedrigung.

#### Oxydation des Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylesters mit Chromsäure.

900 mg Acetyl- $\alpha$ -elemolsäure-methylester wurden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig (über Chromsäure destilliert) gelöst und bei 50<sup>o</sup> mit einer Lösung von 210 mg Chromtrioxyd (1,2 Mol) in 80-proz. Eisessig unter kräftigem Rühren tropfenweise versetzt. Man liess über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nachher fügte man 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol hinzu, erwärmte 15 Minuten auf dem Wasserbade und verdampfte im Vakuum zur Trockene. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge in saure und neutrale Bestandteile getrennt. Saurer Anteil. Erhalten wurden 70 mg gelbliches Öl, das erst nach dem Verestern mit Diazomethan krystallisiert werden konnte. Nach chromatographischer Reinigung erhielt man 50 mg sehr leicht lösliche Nadeln vom konstanten Smp. 133-135<sup>o</sup>.

Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert und 2 Tage im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,744 mg Subst. gaben 9,877 mg CO<sub>2</sub> und 3,189 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C 72,06	H 9,36%
	Gef. „ 71,99	„ 9,53%

Es liegt der Tris-nor-acetyl- $\alpha$ -tritelemonol-disäure-dimethylester vor.

Neutraler Anteil. Durch chromatographische Reinigung konnten daraus 800 mg Ausgangsmaterial gewonnen werden.

#### Ozonisation des $\alpha$ -Elemensäure-methylesters.

1 g  $\alpha$ -Elemensäure-methylester wurden in 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff bei 0° so lange ozonisiert, bis eine herausgenommene Probe eine Bromlösung nicht mehr entfärbte. Das Lösungsmittel wurde hierauf bei Zimmertemperatur im Vakuum verdampft. Man erhielt so das rohe Ozonid als feste, farblose Substanz. Zur Spaltung des Ozonids setzte man 70 cm<sup>3</sup> Wasser zu und erhitzte unter Rückflusskühlung 1 Stunde auf dem Wasserbad. Die schwer flüchtigen Bestandteile der Ozonidspaltung wurden in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt.

Saurer Anteil. Die erhaltenen 350 mg schwach gelblicher Substanz konnten nicht krystallisiert werden und wurden daher mit Diazomethan verestert und, gelöst in Petroläther-Benzol (1:1), auf 20 g Aluminiumoxyd aufgezogen. Mit Benzol-Äther (1:1) liessen sich 100 mg eines sehr leicht löslichen krystallinen Stoffes eluieren, welcher aus Methanol umkrystallisiert wurde bis zum konstanten Smp. von 161–161,5°. Die Substanz krystallisierte in Form von seidenglänzenden, dünnen Blättchen. Zur Analyse wurde 2 Tage bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D = -146,0^0$  (c = 0,730)

3,860 mg Subst. gaben 10,423 mg CO<sub>2</sub> und 3,202 mg H<sub>2</sub>O

18,502 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 0,393 cm<sup>3</sup> 0,1-n. KOH

C <sub>29</sub> H <sub>44</sub> O <sub>5</sub>	Ber. C 73,69	H 9,38%	Äqu.-Gew. 472,6
	Gef. „ 73,69	„ 9,23%	„ „ 470,8

Es liegt der Tris-nor- $\alpha$ -tritelemonol-disäure-dimethylester vor.

Neutraler Anteil. 360 mg gelbliches Öl, das nicht krystallisiert werden konnte.

#### Ozonisation der $\alpha$ -Elemölsäure.

5 g  $\alpha$ -Elemölsäure wurden in 100 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur ozonisiert, bis eine herausgenommene Probe Bromlösung nicht mehr entfärbte (Reaktionsdauer 2 Stunden). Nachher goss man die Lösung in 400 cm<sup>3</sup> Wasser, wobei das Ozonid ausfiel. Um die leichtflüchtigen Spaltungsprodukte zu isolieren, destillierte man 450 cm<sup>3</sup> der Lösung in eine Vorlage ab, welche mit

2 g p-Nitro-phenylhydrazin (gelöst in 50 cm<sup>3</sup> 1-n. Salzsäure) beschickt war. Das Destillat wurde nun mit verdünnter Sodalösung bis zu schwach kongosaurer Reaktion versetzt. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich 970 mg feine gelbe Nadelchen vom Smp. 145° abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol erhöhte sich der Smp. auf 148—149°. Die Mischprobe mit Aceton-p-nitrophenylhydrazon zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,780 mg Subst. gaben 7,772 mg CO<sub>2</sub> und 1,915 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_9H_{11}O_2N_3$  Ber. C 55,95 H 5,74%  
 Gef. „ 56,11 „ 5,67%

Die Untersuchung des schwerflüchtigen Spaltproduktes ist noch nicht abgeschlossen.

### Dehydrierung von $\alpha$ -Elemolsäure mit Selen.

25 g reine  $\alpha$ -Elemolsäure wurden mit 37 g Selen bei 350° Badtemperatur dehydriert. Nach 48 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, der Kolben zerschlagen, das erstarrte Dehydrierungsgemisch vom Selenregulung befreit, fein zerrieben und mit heissem Benzol extrahiert. Durch Destillation wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

Frakt.	Temperatur im Destillationskolben	Druck	Destillat
1	bis 140°	0,06 mm	400 mg gelbes Öl
2	bis 170°	0,02 mm	1,17 g gelbes Öl mit Kryst. durchsetzt
3	bis 270°	0,02 mm	1,68 g erstarrt

Fraktion 1. Die 400 mg wurden in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung von 400 mg Pikrinsäure versetzt. Nach dem Erkalten wurden die schmierigen Krystalle abfiltriert, auf Ton abgepresst und in Petroläther aufgenommen. Beim Filtrieren durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd konnten 300 mg fast farblose Kohlenwasserstoffe regeneriert werden. Das auf diese Weise vorgereinigte Kohlenwasserstoff-Gemisch wurde ins Trinitro-benzolat übergeführt und einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Es konnten dabei zwei vielleicht einheitliche Krystallisate mit konstantem Smp. 145—146° und 159—160° isoliert werden. Die Analysenresultate dieser Produkte weisen auf Trinitro-benzolate von Phenanthrenhomologen hin. Zur Analyse wurden diese Präparate 5 Tage über Phosphorpentoxyd bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

Trinitro-benzolat vom Smp. 145—146°

3,770 mg Subst. gaben 8,717 mg CO<sub>2</sub> und 1,353 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{17}O_6N_3$  Ber. C 63,00 H 4,09%  
 Gef. „ 63,10 „ 4,02%

Trinitro-benzolat vom Smp. 159–160°  
 3,780; 3,800 mg Subst. gaben 8,786; 8,839 mg CO<sub>2</sub> und 1,309; 1,369 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 63,00	H 4,09%
C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Ber. „ 63,73	„ 4,42%
	Gef. „ 63,43; 63,48	„ 3,88; 4,03%

Fraktion 2. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf Ton abgepresst, in Äther gelöst und mit 2-n. Natronlauge gewaschen. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen blieben 950 mg gelbes Öl zurück, das in Petroläther aufgenommen und durch eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd filtriert wurde. Es konnten mit Petroläther 900 mg schwach gelbes Öl eluiert werden, welches auf Zusatz von kaltem Methanol krystallisierte. Durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation und abwechslungsweise Sublimieren im Hochvakuum konnte daraus ein Produkt vom Smp. 146–147° isoliert werden, das mit 1,7,8-Trimethyl-phenanthren vom gleichen Smp. gemischt, keine Erniedrigung zeigte. Der Smp. dieses Produktes blieb auch nach mehrmaligem Sublimieren bei 90° und 0,005 mm konstant.

3,682 mg Subst. gaben 12,495 mg CO<sub>2</sub> und 2,382 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>17</sub> H <sub>16</sub>	Ber. C 92,68	H 7,32%
	Gef. „ 92,61	„ 7,24%

Trinitrobenzol. 15 mg dieses Kohlenwasserstoffes wurden auf übliche Weise ins Trinitro-benzolat verwandelt, welches schon nach zweimaligem Umkrystallisieren in gelben Nadeln vom konstanten Smp. 192–192,5° erhalten wurde. Zur Analyse wurde 6 Tage über Phosphorpentoxyd bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,776 mg Subst. gaben 8,817 mg CO<sub>2</sub> und 1,472 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 63,73	H 4,42%
	Gef. „ 63,72	„ 4,36%

Die Mutterlaugen dieser Fraktion 2, aus denen keine gut krystallisierenden Produkte mehr erhalten werden konnten, wurden in Trinitro-benzolate übergeführt, woraus durch oftmaliges Umkrystallisieren schliesslich eine konstant bei 159–160° schmelzende, in orangen Nadeln krystallisierende Substanz erhalten werden konnte. Zur Analyse wurde 8 Tage über Phosphorpentoxyd bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,742 mg Subst. gaben 8,649 mg CO<sub>2</sub> und 1,340 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Ber. C 63,00	H 4,09%
	Gef. „ 63,08	„ 4,01%

Es liegt das Trinitro-benzolat von 1,7-Dimethyl-phenanthren (Pimanthren) vor<sup>1)</sup>. Der Mischschmelzpunkt mit einem synthetischen Präparat zeigte keine Erniedrigung.

Pikrat. Aus dem oben beschriebenen Trinitro-benzolat wurde der Kohlenwasserstoff regeneriert. Er wurde ins Pikrat übergeführt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 130–131° konstant

<sup>1)</sup> Helv. 23, 130 (1940).

schmolz. Gemischt mit einem Pikrat aus synthetischem 1,7-Dimethyl-phenanthren trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Zur Analyse wurde 8 Tage über Phosphorpentoxyd bei 20° im Hochvakuum getrocknet.

3,728 mg Subst. gaben 8,288 mg CO<sub>2</sub> und 1,301 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 60,69 H 3,94%  
 Gef. „ 60,67 „ 3,91%

Fraktion 3. Die 1,68 g wurden in 200 cm<sup>3</sup> Petroläther-Benzol gelöst und auf eine Säule von 35 g Aluminiumoxyd aufgezogen und chromatographiert.

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. Eluat: mit 800 cm <sup>3</sup> Petroläther-Benzol (1:1) | 900 mg festes Öl |
| 2. Eluat: mit 400 cm <sup>3</sup> Benzol                   | Spuren           |
| 3. Eluat: mit 400 cm <sup>3</sup> Methanol                 | 250 mg rotes Öl  |

Eluat 1 wurde in Benzol gelöst und mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der Benzollösung mit Wasser, Trocknen und Eindampfen blieb ein gelbes Pulver zurück. Dieses wurde je zweimal mit 40 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge während 25 Stunden behandelt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen blieben gelbe Krystalle vom Smp. 280—282° zurück. Durch abwechselungsweise Umkrystallisieren aus Butylacetat und Pyridin und durch mehrfaches Sublimieren konnten weisse Blättchen vom konstanten Smp. 345—346° erhalten werden.

3,575 mg Subst. gaben 12,349 mg CO<sub>2</sub> und 1,844 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 94,08 H 5,92%  
 Gef. „ 94,27 „ 5,78%

Das Absorptionsspektrum im U. V. weist auf ein homologes Picen hin. (Fig. A, Kurve 3).

Das Eluat 3 wurde der gleichen Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge unterworfen. Durch vielfaches Umkrystallisieren aus Pyridin, Alkohol und Butylacetat-Alkohol konnte der Smp. auf 240—243° erhöht werden. Die Substanz stellte ein gelbes, sehr schlecht krystallisierendes Pulver dar, welches auch durch Kochen in Pyridin mit Aktivkohle und durch weitere chromatographische Reinigung nicht farblos erhalten werden konnte. Die weitere Identifizierung dieser Substanz musste wegen Materialmangel unterlassen werden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser* und *W. Manser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.