

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen I

Über die Boswellinsäure aus Olibanum (Weihrauchharz)

Von

Karl Beaucourt

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Das Olibanum wurde letztmalig von Tschirch und Halbey¹ im Zuge seiner umfassenden Untersuchungen über die Harze im Jahre 1898 studiert. Die Ergebnisse der Arbeiten früherer Forscher sind kaum von Bedeutung, so daß diesbezüglichen Angaben bei Tschirch und Halbey verwiesen sein mag.

Tschirch und Halbey stellten aus der Droge durch Extraktion mit Alkohol und Eingießen der alkoholischen Lösung in salzsäurehaltiges Wasser zunächst ein sogenanntes Reinharz her, das auf diese Weise von pflanzlichen Resten, Bitterstoff, Bassorin und Gummi befreit wurde. Dieses Reinharz ließ sich, nach Abblasen des ätherischen Öles mittels Wasserdampfes, durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit 1^o/₁₀₀iger Sodalösung in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegen.

Aus der Sodalösung wurde mit Säuren eine einheitliche Harzsäure in Form weißer Flocken abgeschieden, die Boswellinsäure genannt wurde. Sie kristallisierte nur schwer, u. zw. in Sphäriten, bildet ein kristallisierendes Natrium- und Bariumsalz und lieferte, über das Natriumsalz gereinigt, bei der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode Zahlen, die auf die Formel $C_{32}H_{52}O_4$ stimmten. Die Boswellinsäure ließ sich weder azetylieren noch benzoylieren und gab kein Oxim. Die Äquivalentgewichtsbestimmung durch Titration mit Alkali und die Natriumbestimmung im kristallisierten Natriumsalz gaben Werte, die auf das Vorhandensein nur einer Karboxylgruppe im Molekül zu schließen gestatten. Das durch Versetzen einer Lösung des boswellinsauren Natriums mit Bariumhydroxydlösung und Umkristallisieren des Niederschlages aus kochendem absolutem Alkohol in Nadeln erhaltbare Bariumsalz besitzt auf Grund der Bariumbestimmung die Zusammensetzung $(C_{32}H_{51}O_4)_2 Ba \cdot 2 (C_{32}H_{52}O_4)$, ein analog gewonnenes amorphes Kupfersalz $(C_{32}H_{51}O_4)_2 Cu \cdot 2 (C_{32}H_{52}O_4)$. Der Schmelzpunkt der Säure wird (nach beginnendem Sintern bei 142°) zu 150° angegeben.

¹ Tschirch und Halbey, Arch. Pharmaz. 1898, S. 487; Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig 1906, S. 411; Halbey, Inauguraldissertation, Bern 1898, über das Olibanum.

Der Rückstand der mit 1^o/₁₀₀iger Sodalösung erschöpften Reinharzlösung gab jedoch, ebenso wie das Olibanum selbst, eine Verseifungszahl. Es konnte auch nach zwölfstündigem Kochen mit 5%iger alkoholischer Kalilauge daraus eine geringe Menge einer Harzsäure zur Abscheidung gebracht werden, die sich nach Analyse als Boswellinsäure erwies (Schmelzpunkt 142°) und 1—2% des Olibanums beträgt. Der indifferente, an Alkalien nichts mehr abgebende Anteil stellte nach Umfällen aus alkoholischer Lösung eine gelbe, pulverige Masse dar, die bei 62° schmolz, nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und sich weder azetylieren noch benzoylieren ließ. Die Substanz wurde Olibanoresen genannt. Die Verbrennung lieferte Werte, die allerdings für die beigefügte Formel $(C_{14}H_{22}O)_n$ nicht sonderlich stimmen.

Aus der Arbeit von Tschirch und Halbey ergibt sich somit, fürs erste mit ziemlicher Sicherheit, daß im eigentlichen Harzkörper des Olibanums eine einbasische Säure $C_{32}H_{52}O_4$, Boswellinsäure genannt, in freiem Zustand enthalten ist. Für das Vorhandensein eines Esters und die Einheitlichkeit des Olibanoresens hingegen sind teils weniger stichhaltige, teils überhaupt keine Argumente erbracht worden. Bezüglich des Esters gibt dies Tschirch selbst zu.

Ich habe die neuerliche Untersuchung des eigentlichen Harzkörpers des Weihrauchharzes in Angriff genommen und mich vorerst mit der Boswellinsäure beschäftigt.

A. Aufarbeitung der Droge.

Zur Verwendung kam ein „Olibanum electum Ph. A. VIII.“ von tadelloser Beschaffenheit. Die Aufarbeitung wurde in Anlehnung an die Angaben von Tschirch und Halbey vorgenommen. Die Droge wurde mit 96%igem Alkohol extrahiert, die rotbraun gefärbte alkoholische Lösung filtriert und ihr Rückstand nach Abdestillieren des Alkohols der Wasserdampfdestillation zwecks Abtrennung des ätherischen Öles unterworfen. Selbst bei tagelangem Fortsetzen letzterer Operation war ein vollständiges Aufhören der Öldestillation nicht zu erreichen und es hatte den Anschein, als ob das Öl — wenigstens im letzten Stadium der Destillation — das Produkt einer allerdings geringfügigen Verseifung durch den Wasserdampf sei. Die Wasserdampfdestillation wurde daher zu einer Zeit unterbrochen, zu der die Menge des mit übergehenden ätherischen Öles nur mehr sehr gering und augenscheinlich konstant war. Das wässrige Destillat reagierte schwach sauer. Gegen Enden gingen auch äußerst geringe Mengen einer festen Substanz über. Die im Kolben über dem Harzkuchen stehende trübe Flüssigkeit gab schwach saure Reaktion. Sie wurde abgossen und vernachlässigt. Der Harzkuchen wurde oberflächlich mit Wasser gewaschen, sodann in Alkohol gelöst und die nicht zu konzentrierte

Lösung in sehr feinem Strahle oder noch besser tropfenweise in kräftig gerührtes destilliertes Wasser² einfließen gelassen. Die so gewonnene Harzmilch wurde einige Zeit gerührt, dann bei fortgesetztem Rühren vorsichtig mit verdünnter Salzsäure so lange versetzt, bis bei Sistierung des Rührens eine vollständige Koagulation festzustellen war. Auf diese Weise erhält man das ölfreie Reinharz in Form weißer voluminöser Flocken, die sich bald zu größeren Gebilden ballen, dabei eine schmutzig gelblich-weiße Farbe annehmen und sich teils am Boden des Gefäßes, teils an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer immer dichter werdenden Masse zusammenlagern. Die Flüssigkeit war schwach gelblich gefärbt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit höchstens 50° warmem Wasser chlorfrei gewaschen (ist das Waschwasser heißer, so kann es zum teilweisen Schmelzen der Substanz kommen, wodurch ein wirksames Waschen nicht mehr möglich ist) und an der Luft getrocknet. Durch das Umfällen aus Alkohol werden der Bitterstoff und lösliche Salze entfernt, wobei die kolloide Verteilung des Harzes in Form der Harzmilch dieses Reinigungsverfahren zu einem sehr wirkungsvollen gestaltet. Um diese Verteilung des Harzes zu erreichen, wurde das ätherische Öl vor der Fällung so weitgehend als irgend möglich entfernt, da sich im gegenteiligen Fall beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser teilweise klebrige gelbe Harzklümpchen abscheiden. Das Umfällen des Harzes wurde wiederholt, bis das Filtrat farblos war und nicht mehr bitter schmeckte (vollständige Entfernung des Bitterstoffes). Nach dem Trocknen der Substanz, erst an der Luft und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure, stellt diese eine fast farblose, leichte, pulverige Masse dar, die beim Reiben stark elektrisch wird, welche letztere Eigenschaft verhältnismäßig große Verluste beim Hantieren bedingt.

Zwecks Abtrennung der Boswellinsäure wurde das Reinharz in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit 1%iger Kalilauge bei jedesmaligem kräftigem und anhaltendem Schütteln erschöpfend behandelt. Tschirch und Halbey verwendeten zum Ausziehen der Säure 1 $\frac{0}{100}$ ige Sodalösung; nur durch Anwendung dieses überaus langwierigen Ausschüttlungsverfahrens konnten kaum trennbare Emulsionen hintangehalten werden. Sie trennten die Boswellinsäure übrigens auch durch wiederholtes Kochen des Reinharzes (bzw. des in Natronlauge Unlöslichen) mit 10%iger Natronlauge am Rückflußkühler, bis bei jedesmaligem nachfolgendem Behandeln des ungelösten harzartigen Anteiles mit viel Wasser kein Natriumsalz mehr in Lösung ging (Flocken beim Ansäuern), sowie durch Schütteln der ätherischen Reinharzlösung mit „ganz konzentrierter“ Natronlauge, was schließlich nach längerer Zeit zur Umwandlung der ätherischen Schicht in eine schwerflüssige kristalli-

² Bei Gegenwart von Elektrolyten findet teilweise Koagulation statt.

nische Masse führte. Die erste Ausschüttlung, seltener auch noch die zweite, bewirkte meist eine dicke Emulsion, die aber äußerst leicht durch sukzessive Zugabe von festem Ätzkali, bis nach tüchtigem Schütteln und kurzem Stehen eine rasche Scheidung der Schichten erfolgte, behoben werden konnte. Die alkalische Schichte war erst dunkelrotbraun gefärbt, wurde beim weiteren Ausschütteln immer heller, schließlich gelb und zuletzt farblos; in demselben Maße ging auch die ursprünglich rotbraune Farbe der ätherischen Lösung in ein reines Gelb über. Als die ätherische Lösung an die 1%ige Kalilauge nichts mehr abgab (Flocken beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit, Farblosigkeit derselben allein ist nicht maßgebend), wurde diese mit Wasser alkalifrei gewaschen und zur weiteren Aufarbeitung beiseite gestellt.

Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden nun ihrerseits behufs Entfernung mitgerissener neutraler Anteile mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser nicht mehr gefärbt war und nur einen unbedeutenden Verdunstungsrückstand hinterließ. Vor dem Ausfällen der Säure muß die Harzseifenlösung vom Äther vollständig befreit werden, um dabei die Entstehung klebriger, nur langsam festwerdender, harzartiger Massen zu verhindern, was zweckmäßig durch Stehenlassen in mäßiger Wärme unter langsamem Rühren geschieht, da Durchblasen von Gasen wegen des überaus starken Schäumens mit Unannehmlichkeiten verbunden ist. Nun wurde die Harzseifenlösung unter Rühren mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich die Boswellinsäure als schmutzigweiße, gallertartige Masse abschied; gleichzeitig war ein schwach saurer Geruch wahrzunehmen. Die Flüssigkeit samt dem Niederschlag wurde sodann unter zeitweiligem Rühren am Wasserbad erwärmt, wodurch sich dieser dichter lagerte und wohl infolgedessen auch gelblich färbte und eine leicht filtrier- und auswaschbare grobpulverige Beschaffenheit annahm. Die Säure wurde noch warm abgesaugt und mit Wasser chlorfrei gewaschen. Nach dem Trocknen war die so gewonnene rohe Boswellinsäure ein schwach gelbliches, leichtes amorphes Pulver, das nur einen kaum merkbaren Geruch aufwies. Sie schmolz bei 150–151° zu einer sehr viskosen, lichtbräunlichgelben Masse, nachdem schon bei 142° Sintern eintrat. Auf Grund der Verbrennungszahlen und der Äquivalentgewichtsbestimmung³ ergibt sich, daß die Rohsäure in geringem Maße, offenbar durch Oxydationsprodukte, verunreinigt war.

B. Hochvakuumdestillation der Rohsäure.

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$.

L. Ruzicka und Meyer⁴ hatten durch Hochvakuumdestillation des amerikanischen Kolophoniums zu 90% ein De-

³ Siehe im Experimentellen Teil.

⁴ Helv. chim. Acta 5, 1922, S. 315.

stillat erhalten, aus dem nach einigem Umkristallisieren die Hälfte an reiner kristallisierter Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ zu gewinnen war. Diese Autoren konnten auch feststellen, daß diese Abietinsäure als Diterpenderivat sehr leicht der Isomerisation durch Hitze und Einwirkung starker Mineralsäuren anheimfällt. Die auf obige Weise gewonnene rohe Boswellinsäure wurde nun auch durch Destillation im Hochvakuum zu reinigen versucht. Eine eventuelle analoge Isomerisierung durch die erhöhte Temperatur wäre dabei vorerst ohne Belang gewesen, wenn es nur gelungen wäre, eine einheitliche, wohldefinierbare und kristallisierte Säure zu gewinnen.

Es ergab sich jedoch, daß auch durch Anwendung des Hochvakuums der Siedepunkt nicht unter den Zersetzungspunkt der Substanz gedrückt werden konnte. Das braungelbe Destillat besaß den typischen Geruch nach verbrennendem Weihrauch und bestand neben einem sauren Anteil überwiegend aus einem Gemenge indifferenten Substanzen. Aus der Lösung der letzteren in Äther-Alkohol 1:1 konnte ein Rohkristalliat abgeschieden werden, das nach einmaligem Umkristallisieren rein weiß war und dessen Menge 34% der angewandten Boswellinsäure betrug. Nach Reinigung durch wiederholtes Umfällen der ätherischen Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol schmolz der Körper, der nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach der Formel $C_{30}H_{48}$ zusammengesetzt ist, bei 126–127°. Die Mutterlauge vom Rohkristalliat gab aus Äther-Alkohol nur mehr harzige, gelb bis braun gefärbte Massen, aus denen sich durch Auskochen mit Alkohol und Abkühlen der Lösung, nach Abtrennung einer Zwischenfraktion, zwei weitere Fraktionen mit Fp. 53–55°, C = 86.95%, H = 11.40% und mit Fp. 59–63°, C = 84.72%, H = 10.91% herausarbeiten ließen, die nicht kristallisierten. Die nächstfolgenden Fraktionen waren schon gelb gefärbt, schließlich bräunlich und hatten einen schwachen terpenartigen Geruch. Es liegen in allen diesen Präparaten zweifellos kaum trennbare Gemische von sauerstoffhaltigen Substanzen vor, welche daher vernachlässigt wurden.

Der saure Anteil, der sich in einer Ausbeute von etwas mehr als 5% der angewandten Menge Rohsäure im Destillat fand, gab, nach Reinigung über das schwer lösliche Bariumsalz, eine amorphe, nicht zur Kristallisation neigende Harzsäure vom Fp. 95–98°, welche bei der Verbrennung Werte lieferte, die scharf auf die Formel der Boswellinsäure stimmen. Auf diese Substanz wird in einer späteren Abhandlung noch zurückzukommen sein.

Im Ausfriergefäß, das während der Destillation auf –70 bis –80° gehalten wurde, fanden sich eine stark saure wässerige und über dieser eine ölige, terpenartig und zugleich brenzlich riechende Flüssigkeit. Die Säure wurde als Essigsäure identifiziert.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ ⁵, nach seiner empirischen Zusammensetzung zu den Triterpenen gehörig, ist ein neuer Vertreter dieser Reihe. In der Literatur sind bis jetzt nur vier feste Verbindungen $C_{30}H_{48}$ beschrieben. *d*- α -Amyren⁶, nach einem Vorschlag von Zinke⁷ wohl besser als *d*- α -Amyren benannt, aus dem α -Amyrin $C_{30}H_{40}.OH$ des Elemiharzes durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten, Fp. 134—135° und $[\alpha]_D = +109.48^\circ$ (in 4%iger Benzollösung), β -Amyren⁶, analog aus β -Amyrin gewonnen, Fp. 175—178° und $[\alpha]_D = +112.19^\circ$ (in ca. 1½%iger Benzollösung), *l*- α -Amyren⁶, aus α -Amyrin durch Wasserabspaltung mittels Phosphorpenoxyds entstanden, Fp. 193—194° und $[\alpha]_D = -104.9^\circ$ (in ca. 1%iger Benzollösung) und endlich Lupeylen⁸, aus Lupeol $C_{30}H_{40}.OH$ (neben α - und β -Amyrin im Bresk enthalten) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid gebildet, Fp. 173—174° und $[\alpha]_D = +27.5^\circ$ (2.46 g in 25 cm³ Chloroform). Zinke und Unterkreuter⁹ konnte aus dem β -Dammaroresen Tschirchs¹⁰ durch Extraktion mit Äther in der Kälte und Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol einen kristallinen Körper $C_{30}H_{48}$ zur Abscheidung bringen, der unscharf bei 150° schmolz (Sintern bei 165°) und nach diesen Autoren möglicherweise ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe, jedenfalls aber kein Individuum war.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure des Weihrauchharzes vom Fp. 126—127° kommt bezüglich dieses Kennpunktes dem *d*- α -Amyren Vesterbergs mit Fp. 134 bis 135° nahe und es konnte trotz der Konstanz des Schmelzpunktes meines Produktes die Möglichkeit der Identität der beiden Substanzen namentlich deshalb nicht ohneweiters von der Hand gewiesen werden, da die Schmelzpunkte höhermolekularer Harzbestandteile gegen nur geringfügige Verunreinigungen im weitestgehendem Maße empfindlich sind und eine Entfernung letzterer oft nur durch wiederholtes Umkristallisieren erreicht werden kann, was naturgemäß mit sehr bedeutenden Materialverlusten verbunden ist. Die Bestimmung des optischen Drehvermögens, die für meine Substanz $[\alpha]_D^{18.5} = +183^\circ$ in ca. 4%iger Benzollösung und $[\alpha]_D^{18.5} = +225.2^\circ$ in ca. 1.7%iger Chloroformlösung ergab, sowie die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchung¹¹, die über Veranlassung des Herrn Pro-

⁵ Diese Formel ist sehr wahrscheinlich, jedoch nicht eindeutig bewiesen, da der zugehörige Alkohol bzw. ein analysenreines Derivat bis jetzt nicht bekannt sind, deren Analysenzahlen eine einwandfreie Ausschaltung der immerhin auch möglichen Formel $C_{30}H_{46}$ gestatten würde.

⁶ Vesterberg, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 3334; 20, 1887, S. 1244; 23, 1890, S. 3186; vgl. auch Matthes und Rohdich, Ber. D. ch. G. 41, 1903, S. 19.¹

⁷ Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 130, 1921, S. 439.

⁸ Vesterberg und Nöjd, Ber. D. ch. G. 49, 1926, S. 669; Nöjd, Arch. Pharm. und Ber. D. pharm. G. 265, 1927, S. 381; Chem. Centr. 1927, II, S. 441.

⁹ Monatsh. Chem. 39, 1918, S. 675, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 127, 1918, S. 676.

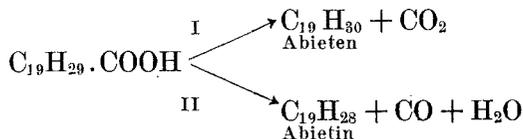
¹⁰ Tschirch und Glimmann, Arch. Pharmaz., 34, 1896, S. 535.

¹¹ Siehe im Experimentellen Teil.

fessor Dr. Alfred Himmelbauer Herr cand. phil. Alfred Schinner vom Mineralogischen Institut der Universität Wien auszuführen. die Liebenswürdigkeit hatte, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle Dank sagen möchte, schließen eine Identität dieser beiden Substanzen einwandfrei aus.

Über den Chemismus der Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ kann an Hand der bis jetzt ermittelten Tatsachen kaum etwas Sicheres ausgesagt werden. Beim Vergleich der empirischen Formel ergibt sich für den Kohlenwasserstoff ein Verlust von $C_2H_4O_4$. Ob die Entstehung der Essigsäure in diese Reaktionsrichtung gehört oder Produkt einer Nebenreaktion ist, muß dahingestellt bleiben, obwohl sie unter der Annahme, daß ein Mol Boswellinsäure ein Mol Essigsäure abspaltet, in annähernd 40%iger Ausbeute d. Th. gefunden wurde, was mit der ermittelten Ausbeute von 42% d. Th. an rohem Kohlenwasserstoff gut übereinstimmen würde.

Die Bildung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß erhöhter Temperatur aus Harzsäuren ist schon öfters beobachtet worden. Aus Abietinsäure¹² (ebenso aus den aus isomeren Säuren $C_{20}H_{30}O_2$ bestehenden amerikanischen Kolophonium¹³) entstehen so durch Dekarboxylierung Abieten $C_{19}H_{30}$ und Abietin $C_{19}H_{28}$ (bzw. Gemische von Isomeren). Ruzicka und Schinz¹⁴ konnten feststellen, daß beim Erhitzen ihrer Abietinsäure auf 300° während 8 Stunden 30% Neutralkörper entstehen und daß von den gleichzeitig auftretenden gasförmigen (bzw. dampfförmigen) Zersetzungsprodukten Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Wasser, Methan und Wasserstoff die Menge der beiden ersteren 0·27 Mole beträgt. Aus den gefundenen Zahlen folgerten diese Autoren, daß die Umwandlung nicht nach dem einfachen Schema von Levy¹⁵ für Kolophonium bzw. Virtanen¹⁶ für



die Pinabietinsäure, für welche bloß Gleichung II in Betracht gezogen wird, vor sich gehen kann. Den dabei ermittelten Mengen von Kohlendioxyd (Maß für die Abietenbildung

¹² Ruzicka und Meyer, *Helv. chim. Acta* 5, 1922, S. 315.

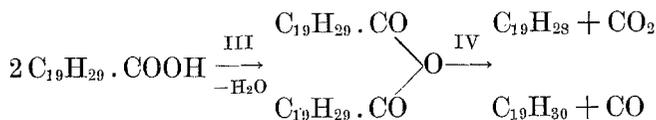
¹³ Bischoff und Nastvogel, *Ber. D. ch. G.* 23, 1890, S. 1919; Easterfield und Bagley, *Journ. Chem. Soc. London* 85, 1904, S. 1238; Levy, *Z. ang. Chem.* 18, 1905, S. 1739; *Ber. D. ch. G.* 39, 1906, S. 3043; 40, 1907, S. 3653; Schwalbe, *Z. ang. Chem.* 18, 1905, S. 1852; Henze, *Ber. D. ch. G.* 49, 1916, S. 1622.

¹⁴ *Helv. chim. Acta* 6, 1923, S. 893.

¹⁵ *Ber. D. ch. G.* 39, 1906, S. 3043.

¹⁶ *Liebigs Ann.* 424, 1921, S. 166.

nach I) bzw. Kohlenmonoxyd und Wasser (Maß für die Abietinbildung nach II) wird nachstehende Reaktionsfolge mehr gerecht:



Aus Lävopimarsäure¹⁷ bildet sich beim Erhitzen das gleiche Gemisch von Abieten und Abietin wie aus der Abietinsäure aus amerikanischem Kolophonium, da der Dekarboxylierung Isomerisierung der Lävopimarsäure zu Säuren der Abietinsäuregruppe vorausgeht. Dextropimarsäure¹⁸ zersetzt sich bei 300° langsamer als Abietinsäure, wobei — im Gegensatz zur Abietinsäure — vorwiegend Dextropimar C₁₉H₂₈ entsteht, das auch bei der Destillation des entsprechenden Säurechlorides im Vakuum auftritt.

Diese Dekarboxylierungskohlenwasserstoffe Abieten bzw. Abietin und Dextropimar sind nach Ruzicka und Mitarbeiter gegen Brom in Schwefelkohlenstoff und Kaliumpermanganat in Azeton stark ungesättigt und die Molekularrefraktion zeigte 2 bzw. 3 Doppelbindungen an.

Aus der Pinabietinsäure Aschans¹⁹ hat Virtanen²⁰ durch Vakuumdestillation des Säurechlorids gemäß der Gleichung V



den Kohlenwasserstoff Pinabietin erhalten, der auch durch direktes Erhitzen der Pinabietinsäure selbst nach (II) entsteht und gegen Kaliumpermanganat in Sodalösung und Brom in Chloroform bei ca. —15° vollkommen gesättigt ist. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom auf Pinabietin substituierend, was neben anderen Kriterien (Sulfurierung, Nitrierung) zur Annahme führte, daß in dieser Verbindung ein aromatischer Ring enthalten sei.

Die Reaktionsfolge V konnte von Ruzicka und Schinz²¹ auch für das Abietinsäurechlorid verwirklicht werden. Unter den Destillationsprodukten fehlte Abieten C₁₉H₃₀ vollständig.

Schließlich wurde von Ruzicka, Steiger und von Schinz²² auch bei den amorphen Säuren des Manilakopals

¹⁷ Ruzicka, Balas und Vilim, *Helv. chim. Acta* 7, 1924, S. 458.

¹⁸ Ruzicka und Balas, *Helv. chim. Acta* 7, 1924, S. 875; vgl. auch Ruzicka und Schinz, *Helv. chim. Acta* 6, 1923, S. 833.

¹⁹ Liebigs Ann. 424, 1921, S. 117.

²⁰ Liebigs Ann. 424, 1921, S. 150.

²¹ l. c.

²² *Helv. chim. Acta* 9, 1926, S. 962.

und von Ruzicka und Hosking²³ bei der kristallisierten Agathendisäure $C_{20}H_{30}O_4$ des Kauri- und Manilakopals Decarboxylierung (vielleicht auch schon teilweise Dehydrierung) unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Monokarbonsäuren beim höheren Erhitzen beobachtet.

An Hand des hier angeführten Tatsachenmaterials wäre die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ durch Abspaltung von je 2 Molekülen Kohlenmonoxyd und Wasser glatt ableitbar. Da nun aber die Boswellinsäure nach Tschirch und Halbey eine Monokarbonsäure ist, was mit meinen Titrationen der Rohsäure übereinstimmt, darf diese Annahme nicht gemacht werden.

Ich habe mich vorerst bemüht, den Sättigungszustand des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure, der sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt, gegen Kaliumpermanganat in Azeton jedoch sehr beständig erwies, festzustellen. Aus allen diesbezüglich angestellten Versuchen ergab sich, daß in dessen Molekül bloß eine Doppelbindung nachweisbar ist. Der Kohlenwasserstoff nahm in Amylätherlösung²⁴ bei Gegenwart von Platinschwarz selbst bei ca. 60° und nach Aktivieren des Katalysators nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz²⁵ nur ein Mol Wasserstoff auf. Auch mit Platinoxyd nach Adams²⁶ in warmer Amylätherlösung konnte nur die einer Doppelbindung entsprechende Wasserstoffaufnahme bewirkt werden und die Titration mit Benzopersäure nach Nametkin und Mitarbeiter²⁷ läßt auch nur eine Doppelbindung erkennen.

Damit im Einklang steht das Ergebnis der Bromtitration in Schwefelkohlenstofflösung bei -5° . Es wurde bis zum allerdings verhältnismäßig kurzen Bestehenbleiben der Gelbfärbung nur um ein geringes weniger an Brom verbraucht als die Theorie verlangt, obwohl schon bedeutend früher Bromwasserstoffentwicklung erfolgte. Nach dem Verschwinden der Gelbfärbung konnte ein weiterer Bromverbrauch unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung festgestellt werden. Offenbar folgt der Bromaddition an die Doppelbindung Bromwasserstoffabspaltung in solchen Richtungen, daß weitere Bromanlagerung aus konstitutiven Gründen nicht mehr so leicht erfolgt. Möglicherweise findet auch Substitution statt. Die Reaktionslösung wurde im zerstreuten Tageslicht verdunsten gelassen. Am nächsten Tag war eine amorphe, violette und durchscheinende Masse entstanden. Beim Anreiben derselben mit Alkohol, worin

²³ Liebigs Ann. 469, 1929, S. 147.

²⁴ Eisessig, der sich bei der katalytischen Hydrierung als zweckmäßigstes Lösungsmittel erwies, konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz in diesem Mittel nicht verwendet werden.

²⁵ Ber. D. ch. G. 54, 1921, S. 113.

²⁶ Adams und Shriner, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 1923, S. 2171.

²⁷ J. prakt. Chem. [2] 112, 1925, S. 169, und 115, 1927, S. 63.

sie schwer löslich war, trat Umwandlung in eine gelb bis gelb-orange gefärbte Substanz ein; gleichzeitig ging langsam Bromwasserstoff weg. Aus dieser Substanz wurden aus Äther-Alkohol zwei gelbbraun gefärbte, amorphe Fraktionen gewonnen, deren unscharfe Schmelzpunkte und Bromgehalte auf das Vorliegen eines Gemenges schließen lassen. In einer Brom-Bromwasserstoffatmosphäre nahmen sie eine dunkelviolette Farbe an, um beim Verweilen an Luft und Licht unter Bromwasserstoffentwicklung in Produkte vom früheren Aussehen überzugehen. Dieses Farbenspiel darf wohl als Halochromieerscheinung gedeutet werden. Weitere Versuche zur Isolierung eines Bromadditionsproduktes verliefen gleichfalls negativ. Zinke und Mitarbeiter²⁸ hatten durch pyrogene Destillation des Amyrinbenzoates unter Abspaltung von Benzoesäure die Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ beobachtet, der sich zwar nicht rein isolieren ließ, indessen aber durch ein schön kristallisiertes Dibromid charakterisiert werden konnte. Vesterberg²⁹ hatte aus den Amyrinazetaten durch Bromeinwirkung nur Monobromsubstitutionsprodukte erhalten und deshalb die Ansicht ausgesprochen, daß den Amyrinen $C_{30}H_{49} \cdot OH$, im Gegensatz zu den Terpenen und Cholesterin, jedenfalls keine hervortretenden ungesättigten Eigenschaften zukommen. Daraus würde folgen, daß für die Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$, die mit den Amyrinen in konstitutivem Zusammenhang stehen, nur eine Doppelbindung zu erwarten ist.

Vor ganz kurzer Zeit veröffentlichten jedoch Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und Seidel³⁰ sehr bemerkenswerte Ergebnisse von Versuchen über den Sättigungszustand der Amyrine und des Lupeols. Bei den Amyrinen $C_{30}H_{49} \cdot OH$ konnte unter sehr energischen Bedingungen bei Gegenwart von Platinoxyd keine Wasserstoffaufnahme festgestellt werden und auch bei der Einwirkung von Benzopersäure war nur ein Verbrauch von weniger als einem halben Atom Sauerstoff erfolgt, was für eine hexazyklische Struktur dieser Verbindungen sprechen würde. Bei der Bestimmung der Molekularrefraktion, die an einem analysenreinen Gemenge der Amyrene $C_{30}H_{48}$ (aus dem Gemisch von α - und β -Amyrin bei der Wasserabspaltung gewonnen) bei 38° durchgeführt werden konnte, wurden Werte gefunden, die auf dreifach ungesättigte und daher tetrazyklische Verbindungen schließen lassen. Auch die Gelbfärbung der Amyrine in Chloroformlösung mit Tetrannitromethan weist auf deren ungesättigte Natur hin. Damit wollen diese Autoren die Frage, ob in den Amyrinen zwei oder vielleicht nur eine Doppelbindung zugegen sind, einstweilen allerdings noch offenlassen. Das Lupeol, das in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxyd ein Mol

²⁸ Monatsh. Chem. 42, 1921, S. 439, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 130, 1921, S. 439.

²⁹ Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 3186.

³⁰ Liebigs Ann. 471, Juni 1929, S. 21.

Wasserstoff unter Bildung von Dihydro-lupeol aufnahm, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr gab, wird vorläufig als pentazyklisch einfach ungesättigte Verbindung angesehen.

Im Anschluß an diese Arbeit habe ich das Dihydroprodukt³¹ des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure auf sein Verhalten gegen Tetranitromethan geprüft. In der Tat trat in Chloroformlösung auch hier Gelbbraunfärbung ein.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure kann auch im Hinblick auf die neuesten Angaben von R u z i c k a und Mitarbeiter über die Amyrine bezüglich seines Verhaltens bei Reaktionen auf ungesättigte Verbindungen mit den Amyrenen in Parallele gestellt werden.

Die weiter vorzunehmenden Untersuchungen werden vorerst darauf gerichtet sein müssen, den aromatischen Grundkörper des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ durch Dehydrierung zu finden und die Boswellinsäure näher zu charakterisieren, namentlich deren Basizität nochmals einwandfrei festzustellen und Aufschluß über die Natur der restlichen zwei Sauerstoffatome zu gewinnen. Die Reindarstellung der Säure in größerer Menge, namentlich in kristallisiertem Zustand, scheint nach diesbezüglich unternommenen, nur orientierenden Versuchen nicht so leicht zu erreichen zu sein, wie es nach den Ausführungen von T s c h i r c h und H a l b e y zu erwarten wäre. Um Erfahrungen über die Leistungsfähigkeit bekannter Methoden zur Konstitutionsermittlung an Kohlenwasserstoffen der Triterpenreihe an leichter zugänglicherem Material zu gewinnen, wurden auch die Amyrene in Untersuchung genommen; damit im Zusammenhang soll auch das Verhalten der kristallisierten (Elemolsäure³²) und amorphen Säuren des Elemiharzes bei erhöhter Temperatur und deren Dehydrierung studiert werden. Ich bitte, mir diesen Gegenstand für einige Zeit überlassen zu wollen.

Experimenteller Teil.

R o h s ä u r e.

Die nach dem unter A) näher beschriebenen Verfahren gewonnene Rohsäure besaß Fp. 150—151° (beginnendes Sintern bei 142°).

3·293 mg Substanz gaben 2·93 mg H_2O , 9·18 mg CO_2
 3·207 mg „ „ 2·86 mg H_2O , 8·97 mg CO_2 .
 Ber. für $C_{30}H_{52}O_4$: H 10·04, C 76·80%.
 Gef.: H 9·96, 9·98, C 76·03, 76·28%.

³¹ Nach der katalytischen Hydrierung aus der Reaktionslösung isoliert. Durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol konnte es jedoch nur auf einen sehr unscharfen, jedoch konstanten Fp. von 112—120° (beginnendes Schmelzen bzw. vollständige Klärung der Schmelze) gebracht werden und dürfte daher ein Gemisch Isomerer vorstellen.

³² Lieb und Schwarzel, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 51, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 133, 1924, S. 51.

Titration 0·3233 g Substanz (100 cm^3 neutralisierter Alkohol, Phenolphthalein), 0·2832 g (Alkaliblauf 6 B) verbrauchten 6·42, 5·66 cm^3 Säure, 1 $cm^3 = 0\cdot1003$ mg H·.

Molekulargewicht, berechnet für $C_{31}H_{51}O_2 \cdot COOH$: 500·6.

Gef. für eine einbasische Säure: 506, 503.

Hochvakuumdestillation.

Die Substanz, die als leichtes Pulver beim Evakuieren verstäubte, wurde anfangs in Pastillen gepreßt in den Destillationskolben eingebracht, später aber vorerst bei gewöhnlichem Druck ca. 1 Stunde im Ölbad auf 160° bis zur Bildung einer viskosen Schmelze erhitzt, wobei etwas Wasser abgespalten wurde und erst dann der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Die siedende Flüssigkeit warf sehr große Blasen, so daß durch einen kleinen eingebauten Glasperlendeplegmator die Gefahr des Überspritzens abgewendet werden mußte. Bei 175° und 0·02 mm Hg trat das erste Destillat in Form von Tropfen auf. Das Vakuum in der Apparatur wurde mit steigender Temperatur nach und nach schlechter, um bei 245° Badtemperatur, wo Nebelbildung und reichliche Gasentwicklung erfolgte, einen konstanten Wert anzunehmen (0·2 mm Hg). Auf 245° wurde zunächst erhalten, bis die Erscheinung der Nebelbildung abgeklungen war, und erst dann zwecks Erreichung einer besseren Destillationsgeschwindigkeit die Temperatur auf 260° gesteigert. Der Druck ging nun auch bei dieser Temperatur schließlich auf den ursprünglichen Wert zurück. Es konnte die Erfahrung gewonnen werden, daß die Ausbeute an dem kristallisierten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$ besser wird, wenn die Temperatur des Luftbades nicht über 260° gesteigert wird; dafür wird aber im Destillat auch weniger Säure gefunden. In dem auf — 80° gekühlten Ausfriergefäß setzte sich eine weiße, kristallinische Masse ab, die bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch-brenzlich riechende Tröpfchen darstellte. Die Destillation von 28 g Rohsäure dauerte so z. B. 5½ Stunden. Das Destillat wurde nun mit Äther aus der Vorlage herausgelöst, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zwecks Abtrennung des ätherischen Öls der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat besaß auch den typischen Geruch des Weihrauches, enthielt aber sehr wenig Öl, so daß auf eine Untersuchung verzichtet werden mußte. Der Rückstand wurde in ätherischer Lösung mit 10%iger Kalilauge erschöpfend ausgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem nach Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand ließ sich durch Lösen desselben in der eben ausreichenden Menge Äther-Alkohol 1:1 in der Hitze und nachherigem Abkühlen und teilweisem Verdunsten des Äthers eine in haarfeinen Nadelchen kristallisierende Substanz gewinnen, die nach Wiederholung dieser Operationen den Fp. 118—119° aufwies. Aus 28 g Rohsäure

wurden so 9.6 g dieses Körpers erhalten, das sind 34% der angewandten Säure und nach der Gleichung



42% d. Th. Die Substanz fällt aus ätherischer Lösung durch Zufügen des gleichen Volumens Alkohols alsbald in kristallisierter Form aus. Nach etlichem Umfällen lag der Schmelzpunkt bei 126—127°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Außer Äther-Alkohol wurde noch in heißem Eisessig ein Mittel gefunden, aus dem der Körper sich kristallinisch abscheidet. Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig und leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.464 mg Substanz (Fp. 124)	gaben	4.60 mg H ₂ O,	14.50 mg CO ₂
3.650 mg " (Fp. 124)	"	3.65 mg H ₂ O,	11.42 mg CO ₂
3.445 mg " (Fp. 126)	"	3.65 mg H ₂ O,	11.14 mg CO ₂
3.428 mg " (Fp. 126)	"	3.61 mg H ₂ O,	11.085 mg CO ₂ .

Ber. für C₃₀H₄₈: H 11.85, C 88.15 %.

" " C₃₀H₄₆: H 11.40, C 88.60 %.

Gef.: H 11.54, 11.60, 11.85, 11.78 %.

" C 88.59, 88.45, 88.22, 88.27 %.

Molekulargewicht nach Rast. 0.422 mg, 0.376 mg Substanz (Fp. 126°):
4.080 mg, 3.600 mg Kampher: $\Delta t = 13.0^\circ, 12.8^\circ$.

Ber. für C₃₀H₄₈: 408.5

" " C₃₀H₄₆: 406.5.

Gef.: 396, 406.

Molekulargewicht ebullioskopisch in Benzol. 0.2651 g Substanz (Fp. 126°),
K = 32;

	<i>cm</i> ³	Δt	M gefunden
1.	5.38	0.382°	413
2.	6.05	0.344°	408
3.	6.38	0.328°	406
4.	6.78	0.303°	414
5.	7.08	0.289°	415

Aus der Mutterlauge des Rohkristallisates schieden sich beim weiteren Verdunsten der Lösung nur mehr ölige, harzartig erstarrende Massen ab. Beim langsamen Verdunsten bzw. raschen Abkühlen der kalt bzw. heiß gesättigten alkoholischen Lösung gelang es, feste nicht kristallisierende Substanzen fraktionsweise zu isolieren, die aber nicht einheitlich waren.

Die aus dem Destillat isolierte Rohsäure begann bei 72° zu sintern und schmolz sehr unscharf zwischen 78 und 84°. Sie wurde zwecks Reinigung in 1%iger Natronlauge gelöst und in der Hitze mit Barytwasser versetzt, bis keine Vermehrung des dabei auftretenden Niederschlages mehr erfolgte. Nach dem Abkühlen wurde das Bariumsalz gewaschen, abgesaugt und getrocknet. Die fein gepulverte Substanz wurde zur Gewinnung der freien Säure in Alkohol suspendiert und mit Salzsäure behandelt, die alkoholische Lösung in Wasser gegossen und dieser

Vorgang einmal wiederholt. Zur Analyse wurde noch einmal aus Alkohol umgefällt. Nach dem Trocknen schmolz die Substanz zwischen 95 und 98°, nachdem schon bei 80° Sintern erfolgte.

3·998 mg Substanz gaben 3·59 mg H₂O, 11·27 mg CO₂.

Ber. für C₃₂H₅₂O₄: H 10·04, C 76·80%.

Gef.: H 10·05, C 76·88%.

Die im Ausfriergefäß enthaltene inhomogene Flüssigkeit wurde unter Zuhilfenahme von Wasser und Azeton in einen Kolben gespült, mit Bariumkarbonat neutralisiert und die flüchtigen neutralen Anteile mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat besaß terpenartigen Geruch, enthielt aber nur sehr wenig Öl und wurde daher vernachlässigt. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde von überschüssigem Bariumkarbonat und geringen Mengen harziger Substanz durch Filtration getrennt. Das etwas gelblich gefärbte Filtrat war nach zweimaligem Ausschütteln mit Äther farblos; nach Entfernung des gelösten Äthers wurde es auf 250 cm³ gebracht. In 25 cm³ wurde der Bariumgehalt zu 0·1552 g Barium ermittelt; es wurden daher insgesamt 1·552 g Barium zur Salzbildung verbraucht. Beim Ansäuern trat saurer, etwas ätherischer Geruch auf, jedoch keine Spur einer Trübung: wasserunlösliche Säuren sind daher ausgeschlossen. 200 cm³ der Bariumsalzlösung wurden am Wasserbad bis zur Kristallisation eingeengt. Die Kristalle wurden umkristallisiert, getrocknet und analysiert.

0·1937 g Substanz gaben 0·1767 g BaSO₄.

Ber. für (CH₃COO)₂Ba: Ba 53·78; (HCOO)₂Ba: Ba 60·41%.

Gef.: Ba 53·68%.

Aus dem aus der Mutterlauge gewonnenen Bariumsalz wurde mittels Phosphorsäure die Säure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit titrierter Lauge neutralisiert und zur Trockene verdampft. Aus dem Laugenverbrauch waren für essigsäures Natrium 0·708 g zu erwarten und der Abdampfrückstand wog 0·70 g. Er wurde in 17½ cm³ heißem 96%igem Alkohol gelöst, die aus dieser Lösung gewonnenen Kristalle mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

3·103 mg Substanz gaben 2·703 mg Na₂SO₄

5·391 mg " " 4·681 mg Na₂SO₄.

Ber. für CH₃·COONa: Na 28·04%.

" " H·COONa: Na 33·82%.

Gef.: Na 28·20, 28·12%.

Aus dem Gesamtbariumgehalt der Lösung von 1·552 g Barium würde sich, unter der Annahme, daß ein Mol Boswellinsäure ein Mol Essigsäure bei der Destillation abspaltet, eine Ausbeute an Essigsäure von 40·4% der Theorie berechnen.

Der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$.

Optisches Drehvermögen. $[\alpha]_D^{18.5}$ in zirka 4%iger Benzollösung = + 183°.
 0.03875 g Substanz, 1.0340 g Benzol $\alpha_D^{18.5} = + 6.06^\circ$, $d = 0.88226$, $l = 1 \text{ dm}$,
 $[\alpha]_D^{18.5} = + 183^\circ$.

0.04124 g Substanz, 0.97586 g Benzol $\alpha_D^{18.5} = + 6.83^\circ$, $d = 0.88297$, $l = 1 \text{ dm}$,
 $[\alpha]_D^{18.5} = + 183^\circ$.

$[\alpha]_D^{22}$ in zirka 1.7%iger Chloroformlösung = + 225.2°.

0.03309 g Substanz, 1.8449 g Chloroform $\alpha_D^{22} = + 5.91^\circ$, $d = 1.4631$, $l = 1 \text{ dm}$,
 $[\alpha]_D^{22} = + 225.2^\circ$.

Kristallographischer Befund. „Die vorgelegten Kristalle entsprechen wahrscheinlich der Symmetrie der Stufe V des monoklinen Kristallsystems (prismatische Klasse nach Groth). Sie sind dünn tafelig entwickelt und durchwegs in der Richtung der *b*-Achse gestreckt, wobei das Endflächenpaar (001) bei weitem über das verkümmerte Querflächenpaar (100) überwiegt.

Beobachtete Flächen: (001), (100), (110), $(10\bar{1})$ und die dazugehörigen Gegenflächen.

Beobachtete Winkel (Mittel aus 10 Messungen):

	von	bis
(100) : (001)	82° 12'	81° 26' 82° 54'
(100) : $(10\bar{1})$	52° 1'	50° 52' 53° 4'
(100) : (110)	65° 28'	— —
(110) : $(\bar{1}10)$	49° 4'	48° 16' 49° 56'

Aus diesen Messungen ergibt sich ein mittleres Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1.4037 : 1 : 2.4816,$$

$$\beta = 97^\circ 48' :$$

Die Kristalle sind optisch positiv und stark doppelbrechend, entsprechend den am Pulfriichschen Totalrefraktometer bestimmten Brechungsquotienten für monochromatisches Natriumlicht.

$$\alpha_{Na} = 1.5586 ; \gamma_{Na} = 1.6111.$$

Die Doppelbrechung $\gamma - \alpha$ ist daher 0.0548. Der mittlere Brechungsquotient β konnte am Totalrefraktometer nicht bestimmt werden; jedoch gelang es durch Einbetten in verdünntes Kaliumquecksilberjodid einen mittleren Brechungsquotienten $\beta = 1.5868$ zu bestimmen, der auch mit den in Annäherung berechneten (Annahme: $2V = 90^\circ$) recht gut übereinstimmt ($\beta = 1.5860$). Der Achsenwinkel ist sehr groß, gegen 90° , wobei die Achsenebene zur Symmetrieebene senkrecht steht und mit der Endfläche (001) einen Winkel von rund 16° einschließt.

Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich, daß die untersuchte Substanz durchaus keine kristallographische Ähnlichkeit mit den von H. Bäckström³³ beschriebenen Kristallen von *α*-Amyrilen aufweist.“

Bestimmung des Sättigungszustandes.

Die Substanz erwies sich gegen Brom in Schwefelkohlenstoff ungesättigt, gegen Kaliumpermanganat in Azetonlösung jedoch weitgehend beständig.

Die quantitative Bestimmung der Doppelbindungen mit Benzopersäure ergab das Vorhandensein einer Äthylenbindung im Molekül. Die Benzopersäurelösung wurde nach Hibbert und Burt³⁴ hergestellt, die Ausführung der Bestimmung nach Namitkin und Mitarbeiter vorgenommen.

0·4112 g Substanz verbrauchten in 40 Stunden bei 15° eine 16·15 cm³ Natriumthiosulfatlösung (1 cm³ = 0·0008089 g O) entsprechende Menge Benzopersäure.
0·2857 g, 0·3045 g Substanz verbrauchten in 50 Stunden bei 9—10° eine 16·33, 17·44 cm³ Natriumthiosulfatlösung (1 cm³ = 0·0008073 g O) entsprechende Menge Benzopersäure.

Ber. für C₃₀H₄₈ 1 $\bar{\text{f}}$: 16 g aktiver Sauerstoff pro Mol.

Gef.: 12·98 g aktiver Sauerstoff pro Mol., 18·85 g 18·89 aktiver Sauerstoff pro Mol.

Katalytische Hydrierung nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz.

1·3223 g Substanz nahmen, in 50 cm³ Amyläther gelöst, bei Gegenwart von 0·2 g Platinmohr in 8 Stunden nach zweimaligem Aktivieren des Katalysators 72·2 cm³ Wasserstoff bei 0° und 760 mm Hg auf. Berechnet für C₃₀H₄₈ 1 $\bar{\text{f}}$: 72·5 cm³. Neuerliches Aktivieren und Erwärmen der Lösung auf ca. 60° hatte keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr zur Folge.

Abgelesenes Volumen: 82 cm³, feucht, $t = 22^{\circ}$, $p = 746 \text{ mm}$ (21°).

0·9179 g Substanz nahmen, in 35 cm³ Amyläther gelöst, bei Gegenwart von 0·5 g Platinmohr in ca. 6 Stunden nach zweimaligem Aktivieren des Katalysators 52·5 cm³ Wasserstoff bei Normalbedingungen auf. Berechnet für C₃₀H₄₈ 1 $\bar{\text{f}}$: 50·4 cm³.

Abgelesenes Volumen: 60 cm³, feucht, $t = 24\text{--}5^{\circ}$, $p = 751\text{--}3 \text{ mm}$ (23·5°).

Katalytische Hydrierung mit Platinoxid nach Adams.

0·9082 g Substanz nahmen, in 50 cm³ Amyläther gelöst, bei ca. 60° in Gegenwart von 0·3037 g Platinoxid in ca. 3 Stunden 100·7 cm³ Wasserstoff bei 0° und 760 mm Hg auf.

Abgelesenes Volumen: 115 cm³, feucht, $t = 24\text{--}5^{\circ}$, $p = 750\text{--}8 \text{ mm}$ (22°).

Im Kontrollversuch verbrauchten 0·3038 g desselben Katalysators 52·6 cm³ bei 0° und 760 mm Hg.

Abgelesenes Volumen: 60 cm³, feucht, $t = 24^{\circ}$, $p = 750\text{--}3 \text{ mm Hg}$ (22·5°).

Für die Hydrierung wurden daher 100·7 — 52·6 = 48·1 cm³ Wasserstoff bei 0° und 760 mm Hg verbraucht.

Berechnet für C₃₀H₄₈ 1 $\bar{\text{f}}$: 49·82 cm³.

³³ Z. Krystallogr. 14, 1888, S. 545.

³⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1925, S. 2242.

Bromtitration: 1.2978 g Substanz wurden in 70 cm³ gereinigtem und trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung auf —5° abgekühlt und mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, die im cm³ 0.1453 g Brom enthielt, titriert. Bis zum Eintritt der Gelbfärbung wurden 3.45 cm³ Bromlösung verbraucht. Gegen Schluß der Titration trat Bromwasserstoffentwicklung ein.

Ber. für C₃₀H₄₈ 1 \bar{m} : 0.5078 g Br.
Gef.: 0.5015 g Br.

Die Reaktionslösung wurde im zerstreuten Tageslicht verdunsten gelassen. Dabei entstand eine amorphe dunkelviolette Masse, die sich beim Anreiben mit Alkohol unter Bromwasserstoffabspaltung in eine gelb bis gelborange gefärbte pulverige Substanz verwandelte. Sie wurde dann in siedendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich war, aufgenommen. Die beim Abkühlen und Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Substanz wurde aus Äther-Alkohol fraktioniert, zu kristallisieren versucht, wobei jedoch nur amorphe, nicht einheitliche Massen erhalten werden.

Fraktion I: Bräunlichgelb gefärbt, Fp. zirka 66°.

0.1946 g Substanz gaben 0.0474 g AgBr.

Gef.: Br 10.37%.

Fraktion II: Hellgelb gefärbt, Fp. zirka 60°.

0.1966 g Substanz gaben 0.0346 g AgBr.

Gef.: Br 7.49%.

Die Mutterlauge von Fraktion II gab beim Verdunsten lackartige Massen.

Auch durch Auskochen des Bromierungsproduktes mit Alkohol und Behandlung des dabei Ungelösten mit Essigester konnte kein kristallisiertes Produkt gewonnen werden.