

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen II

Dehydrierung der Boswellinsäure

Von

Karl Beaucourt

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Jänner 1930)

In der ersten Abhandlung¹ habe ich mitgeteilt, daß aus der Boswellinsäure des Weihrauchharzes $C_{32}H_{52}O_4$ bei der Destillation im Hochvakuum ein kristallisiertes Triterpen $C_{30}H_{48}$ entsteht, und Versuche, durch Dehydrierung den aromatischen Grundkörper dieses Kohlenwasserstoffes zu finden, in Aussicht gestellt, über die nun berichtet werden soll.

Von den bis jetzt bekanntgewordenen Dehydrierungsmethoden kamen nur die katalytische und die mittels Schwefels bzw. Selens in Betracht, die sich, soweit die Erfahrungen darüber reichen, dadurch unterscheiden, daß bei dem ersteren Verfahren quartäre Ringkohlenstoffatome der Dehydrierung hinderlich sind², Ringgebilde mit einem solchen Kohlenstoffatom also nicht ins aromatische System übergeführt werden, während im zweiten Falle durch Eliminierung von Alkylgruppen als Merkaptan bzw. der entsprechenden Selenverbindung die Dehydrierung erzwungen werden kann³.

Ich führte die Dehydrierung nach beiden Methoden durch, da ein unterschiedlicher Verlauf in obigem Sinne einen Anhaltspunkt für einen Teileinblick in die Konstitution des Moleküls der Boswellinsäure bzw. des ihr zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ liefern hätte können. Als Ausgangsmaterial wählte ich die rohe Boswellinsäure, da die Bereitung des Triterpens verlustreich und in größeren Mengen umständlich ist und übrigens die Bildungsbedingungen des Kohlenwasserstoffes aus dieser — Zersetzung durch erhöhte Temperatur — bei beiden Dehydrierungsverfahren gegeben sind. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß ein qualitativer Unterschied in bezug auf die gewinnbaren Dehydrierungsprodukte zwischen den beiden Methoden nicht besteht; jedoch ist die Dehydrierung mit Selen⁴ der katalytischen bezüglich der Ausbeute weit überlegen.

¹ Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 897, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, Suppl., 1929, S. 897. ² N. Zelinsky, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1716. ³ K. A. Vesterberg, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4200; L. Ruzicka u. E. A. Rudolph, Helv. chim. Acta 10, 1927, S. 916. ⁴ Über den Vorteil der Verwendung von Selen gegenüber Schwefel vgl. O. Diels u. A. Karstens, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2323.

Die Aufarbeitung des Dehydrierungsproduktes geschah in allen Fällen durch Extraktion mit Äther und Benzol und Vakuumdestillation des nach Entfernung der Extraktionsmittel verbliebenen Rückstandes, wodurch die leichter flüchtigen Produkte abgetrennt wurden. So wurden bei 12—13 *mm* bis ca. 165° siedende Flüssigkeitsgemische erhalten und diese in mehrere Fraktionen zerlegt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann getrennt in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure zur Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Pikrinsäureadditionsverbindungen versetzt. Aus den bei 12 bis 13 *mm* bis ca. 120° übergegangenen Anteilen konnten keine Pikrate erhalten werden. Diese Fraktionen bestanden aus nicht dehydrierten Verbindungen von Terpen- bzw. Sesquiterpencharakter und verdankten ihre Entstehung wohl der Einwirkung der erhöhten Temperatur zu Beginn des Dehydrierungsvorganges. Die aus den höher siedenden Fraktionen gewonnenen Pikrate zeigten auch nach dem Umkristallisieren noch recht unscharfe Schmelzpunkte. Sie wurden alle wieder vereinigt und in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe übergeführt. Das so erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch war aber jedenfalls durch diese Operationen größtenteils von den ursprünglich beigemengten nicht aromatischen Produkten befreit und wurde weiterhin einer Fraktionierung über Natrium unterworfen. Bei 9 *mm* wurden folgende Fraktionen abgenommen:

Fraktion I 137—139°,
Fraktion II 141—143°,
Fraktion III 145—150°.

Aus jeder dieser Fraktionen wurden die Pikrate hergestellt und durch Umkristallisieren aus Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt gereinigt. Die jeweils reinsten Präparate wurden analysiert. Dabei ergab sich, daß Pikrat I, F. P. 128—129°, orange gefärbte Nadeln, ein Gemisch eines Trimethylnaphthalin- mit einem Tetramethylnaphthalin-pikrat (bzw. von Metameren) sein konnte; Pikrat II, F. P. 131—131·5°, orangerote Nadeln, einem Trimethylnaphthalin entsprach und Pikrat III, F. P. 132—133·5°, leuchtend rote Nadeln, in seiner prozentischen Zusammensetzung sehr nahe einem Tetramethylnaphthalin-pikrat kam.

O. Brunner⁵ hat bei der Dehydrierung des Amyringemenges $C_{30}H_{50}O$ mit Palladiumkohle einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Pikrat in reiner Form intensiv rot gefärbte verfilzte Nadelchen vom F. P. 131—132° darstellte. Das Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes stimmte auf die Formel $C_{13}H_{14}$, die Analyse lieferte im Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrige, im Wasserstoffgehalt um 1% zu hohe Werte. L. Ruzicka, H. W. Huysen, M. Pfeiffer und C. F.

⁵ Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 284, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 760.

Seidel⁶ hatten ein Jahr später bei der Zersetzung des Amyringemenges durch 1½—2stündiges Erhitzen auf 440 bis 460° im Kohlendioxydstrom (bei 380—400° begann die Zersetzung, ging bei dieser Temperatur aber nur langsam vor sich) neben 50% verkohlter Substanz 28.5% wasserfreies, leicht flüssiges Öl erhalten, wovon ein beträchtlicher Teil der ungefähren Zusammensetzung $C_{15}H_{26}$ entsprach. Bei der Dehydrierung mit Selen entstand ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus dem in sehr geringer Menge ein Naphthalinkohlenwasserstoff über das bei 127—128° schmelzende Pikrat abgeschieden werden konnte. Dieser Naphthalinkohlenwasserstoff bildete sich in besserer Ausbeute bei der direkten Dehydrierung des Amyringemisches mit Selen. Er konnte als Trimethylnaphthalin erkannt werden. Das Pikrat wird als hellorangerot gefärbte Nadelchen vom F.P. 127—128°, das Styphnat als wesentlich heller gefärbt und den F.P. 152—153° aufweisend beschrieben. Später sind L. Ruzicka und A. G. van Veen⁷ diesem Trimethylnaphthalin bei der Dehydrierung einer großen Zahl von Sapogeninen begegnet und haben es Sapotalin genannt. Die Identifizierung mit dem aus dem Amyrin gewonnenen Kohlenwasserstoff geschah durch Bestimmung des Schmelz- und Mischschmelzpunktes sowie durch Analyse von Pikrat und Styphnat.

Ein in langen orangeroten Nadelchen kristallisierendes Pikrat vom F.P. 138° erhielten L. Ruzicka und J. R. Hosking⁸ bei der Dehydrierung des amorphen ätherlöslichen Harzsäuregemisches des Kaurikopals mit Selen, das durch Mischschmelzpunkt mit dem durch Dehydrierung der Agathendisäure⁹ der Kopale erhaltenen identifiziert wurde, jedoch nach diesem Kriterium von dem gleichschmelzenden Pikrat des früher als Methyl-äthyl-naphthalin¹⁰ angesehenen Kohlenwasserstoffes, das von L. Ruzicka, R. Steiger und H. Schinz¹¹ bei der Dehydrierung der neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren mit Schwefel erstmalig beobachtet wurde und auch aus den Dehydrierungsprodukten des oben erwähnten amorphen Harzsäuregemisches des Kaurikopals gewonnen wurde, verschieden war. (Die Mischprobe schmolz bei 110—115°.)

Aus der bei 12 mm von 125—145° siedenden Fraktion der Dehydrierungsprodukte des Lupeols schieden L. Ruzicka und A. G. van Veen¹² ein rötliches Pikrat vom F.P. 134° ab, das nicht näher charakterisiert wurde, jedoch mit dem bei 138° schmelzenden Pikrat aus der Agathendisäure keine Schmelzpunktdepression gab.

⁶ Liebigs Ann. 471, 1929, S. 21, 34—38. ⁷ Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 1018; Z. physiol. Chem. 148, 1929, S. 69. ⁸ Liebigs Ann. 469, 1929, S. 173. ⁹ Vgl. Liebigs Ann. 469, 1929, S. 174, Anm. ¹⁰ Nach einer kurzen Notiz, Z. physiol. Chem. 184, 1929, S. 69, handelt es sich gleichfalls um ein Trimethylnaphthalin. ¹¹ Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 975. ¹² Z. physiol. Chem. 184, 1929, S. 69.

Im Hinblick auf die bisher in der Literatur beschriebenen und Kohlenwasserstoffen entsprechenden Pikrate, die durch Dehydrierung von Naturstoffen erhalten waren, die pflanzenphysiologische Herkunft¹³ und chemische Ähnlichkeit der aus den Amyrinen durch Wasserabspaltung entstehenden Amyrilenen mit dem Triterpen $C_{30}H_{48}$ aus der Boswellinsäure war im Auge zu behalten, ob die aus der Boswellinsäure durch Dehydrierung gewonnenen Pikrate I und II trotz des um 1° bzw. 4° höheren Schmelzpunktes nicht doch mit dem Sapotalinpikrat vom F.P. 127—128° identisch wären. Für das Pikrat III war auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung $C_{20}H_{19}O_7N_3$ an eine Identität mit einem der bei 138° schmelzenden Pikrate, die sich von Kohlenwasserstoffen $C_{13}H_{14}$ ableiten, nicht zu denken; nur das bei 134° schmelzende nicht analysierte Pikrat aus Lupeol, das aber andererseits mit dem Pikrat vom F.P. 138° aus Agathen-disäure keine Depression gab, käme dafür in Betracht.

Bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes von Pikrat I und II wurde keine Depression festgestellt (Mischschmelzpunkt 130—131°). Es war daher anzunehmen, daß Pikrat I nur etwas verunreinigtes Pikrat II sei. Daher wurden beide vereinigt und die Kohlenwasserstoffe in Freiheit gesetzt. Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde wieder über Natrium destilliert und bei 10 mm nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes zwei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion Ia K. P. 138—142°,

Fraktion IIa K. P. 142—144°.

Die Fraktion IIa entsprach nach Analyse, Molekularrefraktion und Analyse des Pikrates (Pikrat II) einem Naphthalinkohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$. Den Brechungsexponenten fand ich gegenüber dem für Sapotalin angegebenen etwas höher. Zur weiteren Klärung der Identitätsfrage stand die Bestimmung von Mischschmelzpunkten zur Verfügung. Da ich feststellte, daß Pikrat II und III, die sich außer in der Intensität der Farbe im Schmelzpunkt um allerdings nur 1—2° unterschieden, nach der Analyse aber sicher verschieden waren, keine Schmelzpunktdifferenz geben, war der Wert dieser von vornherein sehr zweifelhaft. Die Mischschmelzpunkte aller drei Pikrate lagen jeweils zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten, ebenso die von Sapotalinpikrat mit Pikrat I und vom Pikrat aus der Agathen-disäure vom F.P. 138° mit Pikrat III (sicher verschieden). Aus der Fraktion Ia wurde das Styphnat hergestellt. Es war gelb gefärbt und schmolz rein bei 157 bis 158°, gegenüber dem Sapotalinstyphnat also wieder um 4—5° höher. Die Analyse stimmt scharf auf Trimethylnaphthalinstyphnat (bzw. ein Metameres). Pikrat III wurde gleichfalls in das Styphnat übergeführt, welches nach zweimaligem Um-

¹³ Elemi- und Weihrauchharz gehören in die Gruppe der Bursereazeeharze.

kristallisieren¹⁴ ziegelrote Nadeln darstellte und bei 158—161° unter Zersetzung schmolz. Seine Analysenzahlen lieferten eine weitere Stütze für das Vorliegen eines Naphthalinkohlenwasserstoffes C₁₄H₁₆. Die Mischproben dieser beiden analysierten Styphnate gaben keine Schmelzpunktdepression.

Die Untersuchung der leichter flüchtigen Dehydrierungsprodukte ergab also, daß aus der Boswellinsäure durch Dehydrierung mit Selen in ca. 10—15%iger Ausbeute ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe entsteht, das größtenteils aus einem Naphthalinkohlenwasserstoff C₁₃H₁₄ besteht, der wahrscheinlich trotz der um 4—5° höher liegenden Schmelzpunkte von Pikrat und Styphnat mit Sapotalin identisch ist¹⁵. Der in untergeordneter Menge sich bildende Kohlenwasserstoff konnte infolge Substanzmangels nicht isoliert werden, ist aber auf Grund der Analyse seines Pikrates und Styphnates nach der Formel C₁₄H₁₆ (Tetramethylnaphthalin bzw. Metameres) zusammengesetzt. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind offenbar Dehydrierungsprodukte einer primär erfolgten Hitzezersetzung der Boswellinsäure in Sesquiterpene.

Weiters folgt aus den oben erwähnten Beobachtungen, daß bei Schlüssen über die Identität von Naphthalinkohlenwasserstoffen auf Grund der Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte von Pikraten und Styphnaten einige Vorsicht am Platze ist. In diesem Zusammenhang mag die von R. K r e m a n n¹⁶ gelegentlich der Aufnahme der Schmelzkurven von Naphthalin-Pikrinsäure gemachte Feststellung erwähnt werden, daß fremde Beimengungen auf den Schmelzpunkt von Pikraten stärker verändernd wirken als eine der beiden Komponenten, u. zw. stets erniedrigend.

Die von den leichter flüchtigen Anteilen befreiten Dehydrierungsprodukte wurden im Hochvakuum destilliert und die einzelnen Fraktionen auf kristallisierbare Körper untersucht.

In der Reihe der Koniferenharzsäuren hat die Dehydrierung zu Ergebnissen geführt, die es erlaubten, an die Aufstellung von Strukturformeln heranzutreten. Aus Abietinsäure¹⁷, Pinabietinsäure¹⁸ und Lävopimarsäure¹⁹ wurde Reten, aus Methylabietin²⁰ Methylreten bei der Schwefelhydrierung erhalten. Dextropimarsäure²¹ und die neutralen Zersetzungsprodukte der Manilakopalsäuren²² lieferten, auf die gleiche Weise dehydriert, ein Dimethylphenanthren, Pimanthren genannt, und ganz analog dem Methylabietin gab das Methyl-dextropimar²³ ein Methylpimanthren.

¹⁴ Weitere Reinigungsversuche verboten sich wegen Substanzmangels. ¹⁵ Der strenge Beweis der Identität durch Überführung in den Trimethylester steht noch aus. ¹⁶ Monatsh. Chem. 25, 1904, S. 1252, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 113, 1904, S. 1252. ¹⁷ K. A. Vesterberg, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 4200. ¹⁸ A. I. Virtanen, Liebigs Ann. 424, 1921, S. 199. ¹⁹ L. Ruzicka, Fr. Balas und Fr. Vilim, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 458. ²⁰ L. Ruzicka und J. Meyer, Helv. chim. Acta 5, 1922, S. 581. ²¹ L. Ruzicka, R. Steiger und H. Schinz, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 962. ²² L. Ruzicka und Fr. Balas, Helv. chim. Acta 6, 1923, S. 677. ²³ L. Ruzicka und Fr. Balas, Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 875.

Durch katalytische Dehydrierung von Cholesterin hatten O. Diels und W. Gädke²⁴ als Hauptbestandteil Chrysen, daneben einen um 180° schmelzenden, gegen Brom ungesättigten und in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff vom F.P. 324—325° erhalten. L. Schmidt und M. Zentner²⁵ hatten ebenso aus Sitosterin dieselben Verbindungen isoliert. H. Fischer und W. Treibs²⁶ konnten unter den Zersetzungsprodukten des Cholesterins am Glühdraht in geringer Menge Styrol und in erheblichem Betrage Naphthalin nachweisen. O. Diels und W. Gädke²⁷ befaßten sich auch mit der Frage, ob das Chrysen seine Bildung nicht einer sekundären Synthese aus niedrigeren Spaltstücken verdanke, halten diese Möglichkeit aber für wenig wahrscheinlich, weil die Temperatur bei der Dehydrierung verhältnismäßig niedrig ist und Chrysen und die anderen Kohlenwasserstoffe stets in gleichen Mengenverhältnissen entstanden und außerdem niemals niedrigere Zerfallsprodukte gewonnen wurden, die für eine sekundäre Bildung von Chrysen in Betracht kommen könnten. Diese Unsicherheit war auch der Anlaß, ein milder und bei niedriger Temperatur wirkendes Dehydrierungsmittel zu suchen, das im Selen gefunden wurde²⁸. Bei der Dehydrierung des Cholesterins und des Cholesterylchlorids mit Selen entstand als Hauptprodukt ein aromatischer Kohlenwasserstoff C₁₈H₁₆ (F.P. 127 bis 128°) und in wesentlich geringerer Menge ein viel schwerer löslicher Kohlenwasserstoff C₂₅H₂₄ (F.P. 219—220°). O. Diels, W. Gädke und P. Körding kamen bei dem Versuch, den Dehydrierungsvorgang auf Grund der Cholesterinformel zu deuten, zu dem Schluß, daß bei der Dehydrierung des Cholesterins und seiner Abkömmlinge Verbindungen auftreten, die durch Schließung eines neuen Ringes unter Mitwirkung der Seitenketten entstehen.

Es war also von vornherein möglich, daß die aus den schwer flüchtigen Dehydrierungsprodukten etwa abtrennbaren einheitlichen Kohlenwasserstoffe bereits ein verändertes Kohlenstoffgerüst besitzen. Mit Produkten, die durch eine Art Pyrosynthese aus niedrigeren Spaltstücken entstanden, war wohl weniger zu rechnen.

Es gelang, aus den im Hochvakuum am schwersten flüchtigen Fraktionen zwei kristallisierte Kohlenwasserstoffe herauszuarbeiten. Die Bildung des einen wurde nur bei einer verhältnismäßig kurz dauernden Selendehydrierung (30 Stunden) in der kärglichen Ausbeute von 0.5% beobachtet. Er schmolz bei 216—218°; seine Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lieferten auf die Formel C₃₀H₃₄ stimmende Werte. Der andere, bei 306—307° (korr., Berlblock) schmelzende entstand

²⁴ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1231; 60, 1927, S. 140. ²⁵ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 47, 49, 1928, S. 92, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 47; 137, 1928, S. 92. ²⁶ Liebigs Ann. 446, 1926, S. 241. ²⁷ Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 141. ²⁸ Liebigs Ann. 459, 1927, S. 1; Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 2323.

bei 60 Stunden während Seleneinwirkung in ca. 1½%iger Ausbeute und zeichnete sich durch enorme Schwerlöslichkeit aus. Ihm kommt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}$ zu. Infolge der verschiedenen vorgenommenen Reinigungsversuche blieb schließlich nur so wenig Substanz, daß weitere Versuche mit einiger Aussicht auf Erfolg nicht angestellt werden konnten.

Über den Mechanismus der Bildung dieser beiden Kohlenwasserstoffe aus der Boswellinsäure kann aus dem vorliegenden Versuchsmaterial kein Schluß gezogen werden. Jedoch darf auf Grund der Tatsache, daß bei kürzerem Dehydrieren nur der Körper $C_{30}H_{34}$, bei längerem Dehydrieren nur der Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{22}$ gefunden wurde, angenommen werden, daß die Verbindung $C_{30}H_{34}$ Zwischenprodukt bei der Bildung des anderen Kohlenwasserstoffes ist.

Der Reaktionsverlauf über ein Sesquiterpen ist wenig wahrscheinlich, da ein Naphthalinkohlenwasserstoff $C_{15}H_{18}$, aus dem durch Kondensation mittels Selen ein Dinaphthylderivat analog der Diphenylbildung entstehen könnte, unter den leichter flüchtigen Dehydrierungsprodukten nicht gefunden wurde. Die Schwerlöslichkeit des Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{22}$ und seine analytische Zusammensetzung lassen vermuten, daß in ihm ein hochkondensiertes System vorliegt, das sich durch Schließung neuer Ringe unter Mithilfe der Seitenketten aus dem Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{34}$ gebildet haben mag. Inwieweit diese hypothetischen Erwägungen zu Recht bestehen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die ich jedoch mit den amorphen Zersetzungsprodukten der Boswellinsäure und dem kristallisierten Triterpen $C_{30}H_{48}$ getrennt vorzunehmen gedenke.

L. Ruzicka und A. G. van Veen²⁹ haben die Ergebnisse der Dehydrierungen einer Unzahl von hydroaromatischen Naturstoffen für die Zusammenfassung derselben in größere ähnlich konstituierte Gruppen verwertet. Es läßt sich sagen, daß die Boswellinsäure $C_{32}H_{52}O_4$ und das Triterpen $C_{30}H_{48}$ der bei der Dehydrierung Trimethylnaphthaline liefernden Gruppe angehört, zu der höhere Terpene und eine große Zahl von Sapogeninen zugezählt werden, die von der Gruppe der Sterine und Gallensäuren streng verschieden ist.

Experimenteller Teil.

I. Dehydrierung der Boswellinsäure mit Selen nach Diels und Mitarbeiter.

40 g Boswellinsäure wurden mit 60 g Selen, die in vier Anteilen zugegeben wurden, in einem Kolben insgesamt 36 Stunden auf 300–360° erhitzt. Die entweichenden Gase wurden erst mittels eines 60 cm langen Steigrohres über Natron-

²⁹ l. c.

lauge, dann durch zwei Waschflaschen mit Kupfersulfat und schließlich in den Abzug geleitet. Diese Versuchsanordnung hatte sich aber nicht bewährt, da der Beginn und der Fortgang der Selenwasserstoffentwicklung so nicht kontrolliert werden konnte.

Zur Aufarbeitung wurde die Schmelze mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung war tief rotbraun gefärbt und zeigte intensiv grüne Fluoreszenz. Ungelöst blieben 47 g Selen. Der nach Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert und bei ca. 0·03 mm folgende Fraktionen aufgefangen.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I	170—253°	52—120°	0·56 flüssig
II	260°	bis 195°	3·45 halbfest (Geruch nach Zedernholz)
III	260°	„ 203°	4·47 weich, gelb, bläuliche Fluoreszenz
IV	260°	„ 212°	4·41 fest, bläuliche Fluoreszenz
V	260°	„ 221°	2·85 fest, grüne Fluoreszenz
VI	280°	„ 235°	5·61 „ „ „
VII	300°	„ 245°	1·67 „ „ „
VIII	315°	„ 260°	1·24 „ „ „

Die Fraktionen VI—VIII waren dunkler, schließlich dunkelrotbraun gefärbt und stellten spröde, amorphe Massen dar.

Insgesamt wurden 22 g Destillat gesammelt, d. s. 55% der angewandten Menge Boswellinsäure.

Fraktion I besaß einen widerlichen Geruch, der wahrscheinlich von flüchtigen Selenverbindungen herrührte. Die Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst, feste Pikrinsäure zugefügt und am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich leuchtend rote Nadeln eines Pikrates ab. Sie wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Durch Erwärmen mit Lauge wurde das Pikrat zerlegt und der Kohlenwasserstoff mit Äther der Flüssigkeit entzogen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb der Kohlenwasserstoff als fast farbloses Öl zurück. Er wurde wieder ins Pikrat übergeführt, welches nach Umkristallisieren aus Alkohol dunkelrote Nadeln vom F. P. 133·5 bis 134° bildete. Die Menge war jedoch sehr gering, ca. 0·01 g.

Fraktion II. Nachdem die Bildung eines Pikrates nicht festgestellt werden konnte, wurde die Fraktion in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich ölige Massen ab. Es wurde daher eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung hergestellt, die grüne Fluoreszenz zeigte. Beim Eingießen in Wasser entstand eine Emulsion und klebrige Massen schieden sich ab, offenbar durch den Gehalt eines flüssigen Produktes verursacht. Es konnte durch Wasserdampfdestillation auch ein Öl in sehr geringer Menge erhalten werden, das kein Pikrat gab und Zedernholzgeruch besaß. Der harzartige Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zur weiteren Dehydrierung beiseite gestellt.

Fraktion III gab kein Pikrat. Sie wurde nicht weiter verarbeitet.

Fraktion IV wurde in ätherischer Lösung (in Äther auffallend schwer löslich) mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte mit Salzsäure eine Säure vom Aussehen der Boswellinsäure abgeschieden werden. Sie wurde nicht weiter untersucht. Die gelb gefärbte, schwach blau fluoreszierende ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit. Mit dem Rückstand wurde nach verschiedenen Versuchen kein Anhaltspunkt für die Bildung eines Pikrates erhalten. Nach Entfernung des Alkohols und der Pikrinsäure wurde die Abscheidung eines einheitlichen Körpers mit Essigsäure versucht, aber weder durch Abkühlen der heiß gesättigten Lösung noch durch Eingießen der kalt gesättigten Eisessiglösung in Wasser konnte ein festes Produkt gewonnen werden. Es wurde daher der neutrale Anteil der Fraktion IV zur weiteren Dehydrierung aufbewahrt.

Aus den Fraktionen V, VI und VII konnte durch Anrühren mit Äther die Abtrennung eines festen Körpers, der beim Reiben kristallinische Beschaffenheit annahm, bewirkt werden. Dieser wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, worin die Substanz schwer löslich war, wurden stark verfilzte Nadelchen erhalten.

Ausbeuten: aus Fraktion	V	0·10 g	vom F.P.	216—218°
"	"	VI	0·05 g	" " 216—218°
"	"	VII	0·02 g	" " 215—217°

Fraktion VIII. Beim Anrühren mit Äther blieb nur eine äußerst geringe Menge eines festen Körpers ungelöst. Er wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die lichtgelbe Substanz wurde aus siedendem Alkohol zweimal umkristallisiert und stellte dann gelbe Kristallschuppen dar, die bei 248—250° unter vorhergehender Bräunung zu einer dunkelbraunschwarzen, sehr viskosen Flüssigkeit anscheinend unter Zersetzung schmolzen. Infolge Materialmangels konnte der Frage, ob es sich nicht doch um verunreinigtes Chrysen handelte, in keiner Weise nähergetreten werden. Die ätherische Mutterlauge fluoreszierte stark grün. Ihr Rückstand wurde — gleich den entsprechenden aus den Fraktionen V—VII — zur nochmaligen Dehydrierung bereitgehalten.

Die Reste der Fraktionen II—VIII, insgesamt ca. 20 g, wurden mit 26 g Selen vermengt und in einem Kolben mit angeschmolzenem Steigrohr einer neuerlichen Dehydrierung durch 30stündiges Erhitzen auf 350—360° unterworfen, nach welcher Zeit die Selenwasserstoffentwicklung nachließ. Der entweichende Selenwasserstoff kam in einer Bunsenflamme zur Verbrennung.

Die Schmelze wurde nach Pulvern mit Äther im Soxhletapparat extrahiert, bis dieser nur mehr wenig gelb gefärbt ablief. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum (13 mm) destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen:

- I. Bis 100°: 0·74 g, gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit,
- II. 100—140°: 1·22 g, gelb, flüssig,
- III. 140—145°: 0·65 g, gelb, flüssig.

Aus den Fraktionen II und III wurden Pikrate erhalten. Sie wurden vereinigt und schmolzen auch nach dem Umkristallisieren noch sehr unscharf: 0.58 g, F.P. 116—122°; 0.24 g, F.P. 112—117°; 0.30 g, F.P. 111—115°; zusammen 1.12 g.

Die mit Äther nahezu vollständig extrahierte Schmelze wurde weiterhin mit Benzol erschöpft. Die Extraktion dauerte sehr lange. Ebenso wurde mit dem mit Äther extrahierten Rückstand der ersten Dehydrierung verfahren, wobei jedoch nur sehr geringe Mengen in Lösung gingen. Die benzolischen Lösungen waren dunkelbraun gefärbt und fluoreszierten stark grün. Die Menge des Extraktes war jedoch gering. Er wurde mit dem Rückstand der Destillation bei 13 mm vereinigt und im Hochvakuum fraktioniert. Dazu wurde der von O. Diels und D. Riley³⁰ angegebene, außerdem mit einem kleinen Kugeldephlegmator versehene Apparat verwendet. Bei zirka 0.03 mm wurden folgende Fraktionen abgenommen.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I.	250° (Ölbad)	70—120°	0.20 flüssig,
II.	200—220° (Luftbad)	170°	1.30 viskoses Öl,
III.	220—260°	220°	2.54 fest,
IV.	260—360°	310°	1.60 Destillat erstarrt teilweise kristallinisch.

Aus Fraktion I und II bildete sich wohl ein Pikrat in geringer Menge, dessen Abscheidung in reiner Form durch gleichzeitige Bildung eines öligen Körpers sehr erschwert wurde. Es wurde daher, zumal aus den entsprechenden Fraktionen bereits bei der ersten Dehydrierung ein Pikrat abgeschieden und durch den Schmelzpunkt charakterisiert wurde, vernachlässigt.

Aus Fraktion III konnte durch Behandlung mit Äther kein fester Körper abgeschieden werden.

Fraktion IV ließ beim Anrühren mit Äther einen amorphen Körper ungelöst, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde und dann, wahrscheinlich durch geringe Mengen Selen, licht rötlich gefärbt war. In heißem Alkohol war die Substanz sehr schwer, in siedendem Eisessig etwas besser löslich. Aus letzterem Mittel wurden 0.25 g noch unreiner Substanz gewonnen, die bei 280° noch nicht geschmolzen war, aus der der essigsauren Mutterlauge nach Zusatz von viel Wasser noch 0.05 g von gelber Farbe. Diese Substanzen wurden vorläufig getrennt aufbewahrt. Die Bildung des Körpers vom F.P. 216—218° wurde nicht beobachtet.

³⁰ Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 901. Der Apparat gestattet das Auswechseln der Vorlage nur nach Unterbrechung der Destillation. Die jeweils nachfolgende „Fraktion“ besteht daher aus einem Destillat des von der vorhergehenden „Fraktion“ befreiten Kolbeninhaltes bis zur angegebenen Siedegrenze.

II. Dehydrierung der Boswellinsäure mit Palladiumkohle nach Diels und W. Gädke.

40 g Boswellinsäure wurden mit 10 g 15%iger Palladiumkohle innig vermenget und in einem Kolben mit angeschmolzenem 70 cm langem Steigrohr nach und nach auf 270° erhitzt. Auf dieser Temperatur wurde ca. 7 Stunden erhalten, sodann auf 300°, im letzten Drittel des 100 Stunden währenden Erhitzens auf 350° gesteigert. Gegen Schluß erfüllten gelblich-weiße Dämpfe den Kolben. Während der ganzen Dauer des Erhitzens war stets Rückfluß einer Flüssigkeit, allerdings in beschränktem Maße, zu bemerken.

Die Schmelze wurde mit Äther extrahiert, bis dieser fast farblos ablief. Die ätherische Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und von dem Rückstand die leichter flüchtigen Bestandteile durch Destillation bei 13 mm abgetrennt. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

- I. Bis 120°: 0·42 g, schwach gelbes Öl,
- II. 120—140°: 1·77 g, gelbes, trübes Öl,
- III. 140—155°: 2·07 g, gelbes Öl, und
- IV. über 155°: 0·98 g, gelbes, viskoses Öl.

Alle Fraktionen wurden in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, die gewonnenen Pikrate gewaschen und getrocknet. Auch aus den Mutterlaugen wurden noch Pikrate mit annähernd denselben Schmelzpunkten erhalten.

- Fraktion I: gab kein Pikrat,
- Fraktion II: orange gefärbte Nadeln, F.P. 124°,
- Fraktion III: rotorange gefärbte Nadeln, F.P. 130°,
- Fraktion IV: rote Nadeln, F.P. 129—134°.

Die mit Äther erschöpfte Schmelze wurde weiterhin mit Benzol ausgezogen. Die dunkelbraune benzolische Lösung fluoreszierte grün. Ihr Rückstand wurde mit dem von der Destillation bei 13 mm vereinigt und im Hochvakuum bei ca. 0·03 mm destilliert.

	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I.	180°	bis 150°	1·81 gelbes, leicht bewegliches Öl,
II.	235°	„ 195°	3·05 sehr viskose Flüssigkeit,
III.	270°	„ 225°	1·77 rötlich, glasig erstarrend,
IV.	315°	„ 270°	1·87 rote amorphe Masse.

Aus 40 g Boswellinsäure wurden auf diese Weise zusammen ca. 14 g, d. s. 35% der angewandten Menge, gewonnen.

Fraktion I erstarrte in Eis nicht. Die Gegenwart eines aromatischen Kohlenwasserstoffes ergab sich aus der Bildung eines Pikrates, das infolge der geringen Menge und öligen Beschaffenheit nicht untersucht werden konnte.

Fraktion IV ließ beim Anrühren mit absolutem Äther eine pulverige Substanz ungelöst. Nach längerem Verweilen

in einer Kältemischung wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. So wurden 0.05 *g* einer zitronengelben Masse erhalten.

Fraktion III gab bei der gleichen Behandlung nur eine Spur in Äther unlöslicher Substanz.

III. Auf Grund der durch obige Versuche gewonnenen Erfahrungen wurde die Dehydrierung mit Selen unter Beobachtung der von Ruzicka und Mitarbeiter³¹ empfohlenen Maßnahme, für die kontinuierliche Entfernung der entstehenden flüchtigen Dehydrierungsprodukte Vorsorge zu treffen, an dem noch vorhandenen Material wiederholt.

68 *g* Boswellinsäure wurden mit 90 *g* Selen vermengt und in einen Fraktionierkolben gebracht. Als Vorlage diente eine weite Epruvette, durch deren doppelt durchbohrten Korkstopfen (Gummistopfen sind ungeeignet) das Destillationsrohr und ein Steigrohr, welches mittels einer Tonröhre in eine Bunsenflamme mündete, führten. Die Selenwasserstoffabspaltung begann bei 305° Badtemperatur. Die Temperatur wurde schließlich zwischen 320—350° gehalten. Als nach 60 Stunden die Selenwasserstoffabspaltung nachließ, wurde das Erhitzen nicht mehr fortgesetzt. Zu Beginn der Dehydrierung sammelten sich in der Vorlage Wasser und ein lichtgelbes Öl, späterhin nahm bloß die spezifisch leichtere Flüssigkeit zu, deren Farbe rötlichbraun war.

Die Flüssigkeitsschichten in der Vorlage wurden getrennt; die untere wässrige Schicht wog ca. 6 *g*, d. s. 8.7% der angewandten Boswellinsäure, und besaß sauren, stechenden Geruch, die obere betrug ca. 26 *g*, d. s. 38% der ursprünglichen Harzsäure. Das Öl wurde in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Kalilauge ausgeschüttelt und so auch von gelöstem Selenwasserstoff befreit. Sie wurde dann alkalifrei gewaschen, getrocknet und nach dem Filtrieren der Äther abgedampft. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum bei 12 *mm* fraktioniert.

Fraktion I: Bis 120°, 4.54 *g*,
 Fraktion II: 120—135°, 4.07 *g*,
 Fraktion III: 135—150°, 5.03 *g*,
 Fraktion IV: 150—165°, 5.59 *g*.
 Rückstand: 2.85 *g*.

Zusammen 22.08 *g*, d. s. 32% des Ausgangsmaterials.

Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt in die Pikrate übergeführt, die folgende Schmelzpunkte besaßen:

Fraktion I: gab kein Pikrat,
 Fraktion II: orange gefärbte Nadeln, F. P. 120—123°,
 Fraktion III: orangerote Nadeln, F. P. 124—127°,
 Fraktion IV: rote Nadeln, F. P. 127—129°.

³¹ Liebigs Ann. 471, 1929, S. 31.

Aus den Mutterlaugen ließen sich nach weiterer Zugabe von Pikrinsäure noch beträchtliche Mengen an Pikraten gewinnen, deren Schmelzpunkte jeweils um 1—2 Grade tiefer lagen als die der ersten Kristallisate. Das sukzessive Zufügen von Pikrinsäure zur Mutterlauge wurde so lange wiederholt, bis das erhaltene Pikrat mit der am Aussehen ihrer Kristalle leicht kenntlichen Pikrinsäure verunreinigt war. Einschließlich der Mutterlaugenpräparate wurden an Pikraten gewonnen: aus Fraktion II 1·20 g, aus Fraktion III 4·11 g, aus Fraktion IV 6·50 g, zusammen 11·80 g.

Der Kolbeninhalt wurde mit Äther und Benzol erschöpfend ausgezogen. Die Lösungen waren dunkelbraun gefärbt und zeigten namentlich in verdünnten Lösungen stark grüne Fluoreszenz. Zu dem nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbliebenen Rückstand wurde der Rückstand von der Vakuumdestillation hinzugefügt und der Destillation bei 12 mm unterworfen.

Fraktion I: Bis 150°, 0·26 g,
Fraktion II: 150—155°, 0·67 g,
Fraktion III: 155—160°, 1·04 g.

Aus Fraktion I wurden 0·20 g eines Pikrates von sehr scharfem Schmelzpunkt, ca. 115°, erhalten.

Fraktion II und III zusammen lieferten 1·13 g Pikrat vom F. P. 127—130°, die Mutterlauge nur mehr 0·17 g vom F. P. 122 bis 125°.

Insgesamt wurden aus 68 g Boswellinsäure 13·3 g Pikrate erhalten.

Der Rückstand von der Destillation bei 12 mm wurde nun im Hochvakuum destilliert (ca. 0·03 mm):

Fraktion	Badtemperatur	Thermometer im Kolbenhals	g
I	180°	bis 160°	2·63 flüssig
II	220°	„ 180°	2·68 Öl
III	240°	„ 193°	3·41 salbenartig
IV	255°	„ 212°	3·78 fest
V	270°	„ 221°	3·15 „
VI	290°	„ 235°	1·95 „
VII	330°	„ 260°	2·91 deutlich kristallinisch

Durch Anrühren der Fraktion VII mit absolutem Äther wurden 0·91 g einer fast farblosen Substanz erhalten, die sich um 240° bräunte und bei 275° noch nicht geschmolzen war. Aus Fraktion VI wurden auf die gleiche Weise 0·04 g desselben Körpers erhalten. Der bei 216—218° schmelzende Körper wurde auch diesmal nicht gefunden.

Insgesamt wurden durch die geschilderte Aufarbeitung der Schmelze 42 g wieder gewonnen, d. s. ca. 62% der zur Dehydrierung verwendeten Menge Boswellinsäure.

Bei den vorstehend genauer beschriebenen Dehydrierungsversuchen der Boswellinsäure wurden also erhalten:

A. ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch von aromatischem Charakter, das durch Vakuumdestillation, Überführung in die Pikrate und Umkristallisieren derselben einer rohen Fraktionierung zugeführt wurde;

B. eine Substanz vom F.P. 216—218°, die nur bei Versuch I entstanden war und

C. ein Körper, der bei 275° noch nicht geschmolzen war und als Rohprodukt aus den Versuchen II und III gewonnen wurde.

A. Flüssige Kohlenwasserstoffe.

Bezüglich der Bildung dieser lagen die Verhältnisse bei allen drei Versuchen sehr ähnlich. Die gesammelten Pikrate, insgesamt 18 g, wurden nun, da eine getrennte Aufarbeitung zu verlustreich schien, wieder vereinigt und durch Behandlung mit Natronlauge am Wasserbad zerlegt. Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet und durch Abdestillieren des Äthers das Kohlenwasserstoffgemisch als lichtgelbe Flüssigkeit von eigenartig süßlichem, an Naphthalin erinnerndem Geruch erhalten. Sie wurde der Destillation über Natrium bei 9 mm unterworfen. Nach Abtrennung eines Vorlaufes wurden folgende Fraktionen abgenommen:

- I. K. P. 137—139°, 2.33 g, fast farblose Flüssigkeit,
 II. K. P. 141—143°, 2.64 g, farblos,
 III. K. P. 145—150°, 1.36 g, farblos.

Benennungstabelle.

K.W.St. I	→	Pikrat I (128—129)	} →	K.W.St. Ia	→	Styphnat Ia (157—158)
K.W.St. II	→	Pikrat II (131—131.5)		K.W.St. IIa	→	Styphnat IIa (156—157.5)
K.W.St. III	→	Pikrat III (132—132.5)		→		Styphnat III (158—161)

Das aus Fraktion I dargestellte Pikrat schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthyl- und Methylalkohol konstant bei 128—129° und bildete orange gefärbte Nadeln.

4.636, 4.489, 5.053 mg Substanz gaben 1.84, 1.74, 2.04 mg H₂O, 9.80, 9.46, 10.60 mg CO₂.

Gef.: H 4.44, 4.34, 4.52, C 57.65, 57.57, 57.21%.

Ber. für C₁₃H₁₇O₃N₃ (Trimethylnaphthalinipikrat): H 4.28, C 57.12%.

Das Mutterlaugenpräparat schmolz bei 127—128°.

Aus der Fraktion II wurde ein Pikrat in Form von Nadeln (die etwas röter als die aus Fraktion I waren) mit dem konstanten Schmelzpunkt von 131—131.5° gewonnen.

5.809, 4.085 mg Substanz gaben 2.17, 1.51 mg H₂O, 12.18, 8.56 mg CO₂.

4.710, 5.049 mg Substanz gaben 0.437 (21°, 734 mm), 0.464 (20°, 734 mm) cm³ N.

Gef.: H 4·18, 4·14, C 57·18, 57·15, N 10·40, 10·34%.

Ber. für $C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$: H 4·28, C 57·12, N 10·52%.

Die Mutterlaugenpräparate schmolzen bei 131—132° bzw. 128—129°.

Die Fraktion III gab ein Pikrat, das in leuchtend roten Nadeln vom F. P. 132—133·5° kristallisierte.

3·784, 3·500 mg Substanz gaben 1·65, 1·53 mg H_2O , 8·03, 7·40 mg CO_2 .

Gef.: H 4·88, 4·89, C 57·87, 57·66%.

Ber. für $C_{20}H_{19}O_7N_3$: H 4·64, C 58·09%.

Aus dem analysierten Pikrat III wurde der Kohlenwasserstoff in Freiheit gesetzt und dieser dann ins Styphnat übergeführt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol ziegelrote Nadeln vom F. P. 158—161° (schmilzt unter Zersetzung zu einer dunkelroten undurchsichtigen Masse) bildete.

4·932, 4·837 mg Substanz gaben 1·74, 1·73 mg H_2O , 10·11, 9·91 mg CO_2 .

Gef.: H 3·95, 4·00, C 55·91, 55·87%.

Ber. für $C_{20}H_{19}O_8N_3$: H 4·46, C 55·92%.

Die Pikrate I, II und III gaben untereinander bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depressionen. Der Mischschmelzpunkt von Pikrat I (F. P. 126°) mit Sapotalin-pikrat (F. P. 127°) lag bei 126°, jener von Pikrat III (F. P. 134°) mit dem Pikrat aus der Agathen-disäure (F. P. 138°) bei 135°³².

Die Pikrate I und II wurden vereinigt (zusammen 6·7 g), der Kohlenwasserstoff abgeschieden und dieser nochmals über Natrium bei 10 mm fraktioniert.

Vorlauf gering, Ia K. P. 138—142°, 0·43 g, IIa K. P. 142 bis 144°, 2 g, Rückstand gering.

Aus Fraktion Ia wurde ein gelbes Styphnat gewonnen, das nach dreimaligem Umkristallisieren und Abtrennen von viel Mutterlauge den konstanten F. P. 157—158° besaß (Styphnat Ia).

2·934, 3·275 mg Substanz gaben 1·07, 1·19 mg H_2O , 5·90, 6·59 mg CO_2 .

Gef.: H 4·08, 4·07, C 54·84, 54·84, 54·88%.

Ber. für $C_{19}H_{17}O_3N_3$: H 4·02, C 54·99%.

Fraktion IIa entspricht der Fraktion K. P. 141—143° bei 9 mm der ersten Destillation. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos und besitzt einen äußerst schwachen süßlichen, an Naphthalin erinnernden Geruch.

6·067, 4·752 mg Substanz gaben 4·33, 3·49 mg H_2O , 20·43, 16·04 mg CO_2 .

Gef.: H 7·99, 8·22, C 91·84, 92·05%.

Ber. für $C_{13}H_{14}$: H 8·29, C 91·71%.

d_4^{20} 1·0087, n_D^{20} 1·60967.

M_D gef.: 58·21.

³² In liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. L. Ruzicka-Zürich ausgeführt.

Das Styphnat war gelb gefärbt und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 156—157.5° (Styphnat IIa).

Der Mischschmelzpunkt von dem analysierten Styphnat aus der Fraktion Ia (F. P. 157—158°) mit dem aus dem analysierten Kohlenwasserstoff (Styphnat IIa, F. P. 156—157.5°) wurde bei 157°, jener von dem Styphnat aus der Fraktion Ia (F. P. 157—158°) mit dem analysierten Styphnat aus dem Pikrat III (Styphnat III, F. P. 158—161°), die nach ihrem Aussehen und der Analyse verschieden sind, bei 155—159° gefunden. Die Mischproben von Styphnat Ia (F. P. 157—158°) und Styphnat IIa (F. P. 156—157°) mit Sapotalinstyphnat (F. P. 152—153°) gaben keine Depressionen. Die Mischschmelzpunkte lagen bei 155—156° bzw. 154—155°³³⁾.

B. Die aus Versuch I auf die dort beschriebene Weise isolierten, prächtig kristallisierenden Substanzen mit den Schmelzpunkten um 216° wurden weiterhin aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 216—218° umkristallisiert. Die Substanz stellte dann zarte, stark verfilzte, rein weiße und stark glänzende Nadelchen dar.

4.544, 3.955 mg Substanz gaben 3.49, 3.10 mg H₂O und 15.18, 13.19 mg CO₂.

Gef.: H 8.60, 8.77, C 91.10, 90.95%.

Ber. für C₃₀H₃₄: H 8.69, C 91.31, M = 394.

0.333, 0.389 mg, 3.342, 3.154 mg Kampher, Δ t = 12°, 15°.

M = gef.: 413, 409.

C. Die aus den Versuchen II und III stammenden hochschmelzenden Rohprodukte, zusammen 1.2 g, wurden vereinigt und bei za. 0.03 mm und 200° der Sublimation unterworfen. Es gelang so, die färbenden Verunreinigungen in Form eines roten bzw. gelblich-weißen Sublimates zu entfernen. Der Rückstand von der Hochvakuumsublimation wurde aus siedendem Benzol umkristallisiert (ca. 0.003molare Lösung). Die benzolische Lösung fluoreszierte schwach blau. Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt konstant und lag bei 306—307° (korrigiert, Berlbloek). Der Körper bildete farblose, fettglänzende Blättchen und löste sich in reinem Zustand in Benzol vollkommen farblos, unrein mit gelber Farbe.

4.465, 4.823 mg Substanz gaben 2.30, 2.50 mg H₂O und 15.42, 16.65 mg CO₂, 0.156 mg, 3.946 mg Kampher, Δ t = 5°.

Gef.: H 5.76, 5.80, C 94.19, 94.15%. M = 394.

Ber. für C₃₀H₂₂: H 5.80, C 94.19, M = 382.

Der Kohlenwasserstoff war nicht nur in Benzol und Eisessig in der Siedehitze schwer löslich, sondern auch in Äther und Alkohol fast unlöslich. Selbst in Kampfer ließen sich nur ca. 5%ige Lösungen herstellen.

³³⁾ In liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. L. Ruzicka-Zürich ausgeführt.