

# Über Bernstein

## 5. Mitteilung

Von

L. SCHMID und W. HOSSE

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingegangen am 9. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 2. 1939)

Anschließend an die mit der Zerlegung des Harzes begonnene Arbeit über Bernstein<sup>1</sup> wird im folgenden von den alkohollöslichen Bestandteilen des Succinits berichtet; diese sind möglicherweise noch Zwischenstufen zwischen rezentem und fossilem Harz. Während in <sup>1</sup> nur eine erste, rohe Aufteilung beschrieben ist, haben diese und folgende Arbeiten die Reindarstellung einzelner Fraktionen zum Ziele. Zur Untersuchung kamen die Fraktionen I und IX; Fraktion I ist der durch Petroläther extrahierbare Teil des alkohollöslichen Anteils des Bernsteins, und zwar ein durch Methanol aus Petrolätherlösung fällbares Produkt. IX entstammt gleichfalls dem in Alkohol löslichen Bernsteinanteil; IX ist zum Unterschied von I in Petroläther unlöslich und bleibt als indifferente Fraktion im Äther gelöst, nachdem die Säuren durch Ammoncarbonat und Soda abgetrennt wurden. Vgl. dazu Tab. in <sup>1</sup>.

### Fraktion I.

Zur Entfernung eventuell anhaftender Säuren wurde die Ätherlösung von I mit Na-Bicarbonat ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung erfolgte chromatographisch; I ließ sich dabei trotz seines einheitlichen Aussehens in 2 Zonen, eine im Hg-Licht blau-, eine zweite grüngelb fluoreszierende und in ein Filtrat aufteilen. Zur Untersuchung kamen nur die 2 Zonen; beide waren schwer, aber doch erschöpfend durch Äther-Methanolmischung zu eluieren. Neben der unterschiedlichen Fluorescenz zeigten beide Zonen auch verschiedenes optisches Drehungsvermögen; beide gaben gleiche Analysen; die Verbrennungswerte waren im Mittel 77.66% für Kohlenstoff und 9.97% für Wasserstoff, also wesentlich verschieden von denen, die in <sup>1</sup>) für die

<sup>1</sup> L. SCHMID u. A. ERDÖS, Liebigs Ann. Chem. 503 (1933) 269.

Fraktion I angegeben sind und die an einem nicht chromatographisch gereinigten Produkt ausgeführt worden waren. Da die gelb fluoreszierende Zone mengenmäßig bedeutend überwog, so wurde die weitere Untersuchung nur damit ausgeführt. Der schließlich erreichbare Schmp. liegt bei 135—140° und war auch nach einem wiederholten Chromatogramm nicht weiter zu steigern. Freie OH-Gruppen sind nach ZEREWITINOFF nicht nachzuweisen. Von der Aufstellung einer Summenformel muß abgesehen werden, da die Verbrennungswerte allein dafür nicht ausreichend sind und besonders deshalb, weil keine funktionellen Derivate dargestellt werden konnten.

Eine erste Veränderung am Molekül gelang durch Einwirkung von Alkali; es entstanden dabei eine Harzsäure und ein Harzalkohol. Säure und Harzalkohol wurden durch Sodabehandlung voneinander getrennt und chromatographiert; die schließlich noch über das Na-Salz gereinigte Säure schmilzt bei 136—139°. Ihre Summenformel ist sehr wahrscheinlich  $C_{25}H_{40}O_4$ ; der mittels Diazomethans darstellbare Methylester gibt mit Dimethylsulfat kein höher methyliertes Produkt. Die Säure bildet ein basisches Kupfersalz. Sie ist eine Monocarbonsäure, die außer der COOH-Gruppe noch 2 Sauerstoffatome enthält; eines davon ist als OH vorhanden, da ZEREWITINOFF-Bestimmungen eindeutig 2 aktive Wasserstoffatome anzeigten, von denen eines der COOH-, das andere einer OH-Gruppe zukommen muß; das OH ist durch Acetylierung leicht nachzuweisen. Die Analysen des chromatographisch gereinigten Acetylderivates stützen die für die Säure vorgeschlagene Formel. Das 4. Sauerstoffatom ist gegen Carbonylreagentien indifferent.

Wenn wir für die Säure die Summenformel  $C_{26}H_{40}O_4$  in Vorschlag bringen, so muß gleichzeitig die Einschränkung gemacht werden, daß diese an einer amorphen Verbindung abgeleitet wurde. Ferner ist keine Aussage darüber möglich, welche Veränderung die Säure während der Laugeneinwirkung erfahren hat; der Hinweis darauf scheint begründet aus dem Verhalten der Succinoabietinolsäure des Bernsteins gegenüber Alkali, wovon in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll. Sicher ist jedenfalls, daß die Säure nicht mehr in der ursprünglichen Form vorliegt, wie sie in I präformiert war, da I kein aktives H erkennen läßt, während die Säure außer dem COOH noch ein freies OH aufweist. Merkwürdig ist das Ausbeuteverhältnis von Säure zu Harzalkohol mit 1:4 — gleichgültig, ob mit 1-, 3- oder 10% iger Lauge gearbeitet wurde, — wobei die Molekelgewichte

beider annähernd gleich sind. Auf diese Tatsache sei besonders hingewiesen, ohne dafür zunächst eine Deutung geben zu können.

Das zweite Reaktionsprodukt nach der Laugeneinwirkung auf I war ein Harzalkohol; er erwies sich bei wiederholten Chromatogrammen einheitlich und zeigte im Hg-Licht gleichmäßig gelbe Fluorescenz. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen machen eine Summenformel von  $C_{25}H_{36}O_2$  wahrscheinlich; sie unterscheidet sich von der Bruttoformel der Säure durch den Mindergehalt von  $2 H_2O$ . Nach ZEREWITINOFF sind 2 OH vorhanden; Essigsäure-Anhydrid-Behandlung führte zu einem Diacetylderivat, dessen Analysen die Formel bestätigten. Auch das Acetylderivat wurde chromatographisch auf seine Einheitlichkeit geprüft. Der Schmp. ist  $56^\circ$ . Der Harzalkohol und sein Acetylderivat sind rechtsdrehend.

Eine Selendehydrierung des Harzalkohols bei  $350^\circ$  führte zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, von denen 1, 2, 5-Trimethyl-naphthalin und 1, 7-Dimethyl-phenanthren als solche und in Form ihrer Pikrate erkannt werden konnten.

#### Fraktion IX.

Sie bleibt nach Abtrennung der Säuren des Bernsteins in Äther gelöst zurück. Dieser Rückstand läßt sich aus Benzollösung an  $Al_2O_3$  chromatographieren. Die Reinigung war sehr wirksam; ein Großteil ging beim Entwickeln des Chromatogramms in das Filtrat, während in der Hauptsache 2 im Hg-Licht verschieden fluorescierende Zonen haften blieben. Die obere, blau fluorescierende sei im folgenden „A“, die untere gelb leuchtende sei „B“ genannt. Eingehend untersucht wurden nur diese beiden Zonen, die mit einer Äther-Methanolmischung eluierbar sind.

#### Zone „A“.

Der Nachweis von wirksamem Wasserstoff nach ZEREWITINOFF deutete zunächst auf eine OH-hältige Verbindung. Die Einwirkung von Alkali ermöglichte eine Aufspaltung zu einer Säure und einem Harzalkohol. Ähnlich wie bei Fraktion I beobachtete man hier wieder das gleiche Ausbeuteverhältnis von Säure zu Alkohol mit 1 : 4. Daran änderte auch eine wiederholte Laugenbehandlung nichts.

Die Reinigung der durch Na-bicarbonat vom Alkohol getrennten Säure erfolgte über das Na-salz, dann durch Chromatographieren und schließlich durch Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser.

Die Säure ist rechtsdrehend; ihr Schmelzintervall liegt zwischen 130 und 135°. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff ist gleich wie in jener Säure, die aus Fraktion I durch Laugeneinwirkung erhalten wurde. Die Mischprobe damit zeigt jedoch geringe Depression. Auch lassen Mol. Gew. Bestimmungen nach Rast auf größere Teilchen schließen; doch erscheint das vorliegende Versuchsmaterial zur Aufstellung einer Summenformel nicht ausreichend, besonders auch deshalb, weil alle Analysen an nicht kristallisiertem Material ausgeführt werden mußten. Die Säure ist eine Monocarbonsäure; Methylierung mit Diazomethan und Dimethylsulfat führt zum gleichen Methylester. Die Säure enthält außer dem Sauerstoff der Carboxylgruppe noch Sauerstoff, der teilweise acetylierbar ist; die Verbindung verhält sich gegen Carbonylreagentien indifferent.

Der von der Säure getrennte Alkohol wurde chromatographisch weiter gereinigt. Er ist ein zweiwertiger Alkohol von der Formel  $C_{25}H_{36}O_2$ ; sein Schmp. ist gleich dem des aus Zone I erhaltenen Harzalkohols. Die Identität konnten wir durch Analyse, Schmp. und Mischprobe der Harzalkohole wie auch ihrer Acetylderivate erweisen.

#### Zone „B“.

Die Beschreibung von Zone B der Fraktion IX läßt sich knapp dahin zusammenfassen, daß diese auf ganz gleiche Weise aufgearbeitet wurde und zu denselben Ergebnissen führte wie Zone A; sie selbst ist in ihren Eigenschaften wie auch in denen ihrer Spaltstücke (Säure, Alkohol und deren Derivate) jeweils immer gleich mit den korrespondierenden Produkten der Zone A, wie Analysen, Schmp. und Mischproben erkennen ließen. Der alleinige nachweisbare Unterschied liegt in der verschiedenen Fluorescenz und einem unterschiedlichen optischen Drehungsvermögen von A und B.

Nach Abschluß der analytischen Untersuchung wurde „B“ mit Selen dehydriert; unter den Reaktionsprodukten waren Agathalin, Pimanthren und Reten nachzuweisen. Bemerkenswert ist das Auftreten von Reten, das unter den Dehydrierungsprodukten anderer Bernsteinfraktionen bis jetzt noch nicht gefunden wurde.

Die Arbeiten über diese beiden Fraktionen wurden damit unterbrochen; es zeigte sich nämlich inzwischen bei der Untersuchung einer anderen Bernsteinfraktion, der Succinoabietinolsäure, daß

diese Verbindung sauerstoffempfindlich ist; im Verlauf der vorliegenden Arbeit waren zwar keine Anzeichen für eine Luftempfindlichkeit der hier beschriebenen Verbindungen gegeben, doch wäre bei der langdauernden vorhergegangenen Alkohol-extraktion immerhin mit einer Veränderung zu rechnen, so daß die hier beschriebenen Stoffe I und IX vielleicht schon Denaturierungsprodukte sind. Es soll in einer späteren Mitteilung über Versuche an schonender, unter Luftausschluß aufgearbeitetem Bernstein berichtet werden.

### Experimenteller Teil.

5 kg Bernstein (Succinit) Grus von Merck kamen zur Extraktion. Die Zerlegung in Fraktionen geschah nach<sup>1</sup>.

#### Fraktion I.

20 g wurden in abs. Äther gelöst, filtriert und mit 2%iger Sodalösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit NaCl und Verdampfen des Äthers wurde in etwa 50 cm<sup>3</sup> Benzol aufgenommen und auf aktiviertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegossen; Höhe der Säule 20, Breite 4·5 cm. Zur Entwicklung des Chromatogramms wurde mit Benzol so lange nachgewaschen, bis das abfließende Filtrat im Hg-Licht kaum mehr fluorescierte. Inzwischen hatten sich auf der Säule eine im Hg-Licht blau und eine zweite gelb fluoreszierende Zone gebildet. Es wurde trocken gesaugt, die Säule zerschnitten und mit Benzol gewaschen. Eluiert wurde mit einer Mischung gleicher Teile Methanol-Äther, was tagelang dauerte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umfällen aus stark verdünnter Acetonlösung mit Wasser; dabei ist zu beachten, daß die Acetonlösung nur tropfenweise und unter Rühren in das Wasser eingetragen wird und nicht umgekehrt; vorteilhaft ist Kühlung durch Eis. Der Schmp. der blau fluoreszierenden Substanz ist 134°.

Das Eluat aus der gelb fluoreszierenden Zone schmilzt bei 140°, wiederholtes Chromatogramm ändert Schmp. und Drehung nicht mehr. Das Präparat ist mikrokristallin; 0·0200 g Sbst. in 2 cm<sup>3</sup> Benzol 10 cm Rohr;  $\alpha_D^{175} = 0\cdot58^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{175} = +58^\circ$ .

3·635, 3·650, 3·143 mg Sbst.: CO, 10·315, 10·420, 8·943, H<sub>2</sub>O 3·310, 3·320, 2·737.  
Gef. C 77·39, 77·86, 77·60, H 10·19, 10·18, 9·74.

#### Spaltung mit KOH.

15 g der gelb fluoreszierenden Substanz wurden mit 500 cm<sup>3</sup> 10%iger Methanol-Kalilauge 24 Stunden am Wasserbad erhitzt,

hierauf der Methylalkohol unter allmählichem Wasserzusatz im Vakuum abgedampft, mit HCl angesäuert und ein gelartiger Niederschlag in Äther aufgenommen. Durch Ausschütteln der Ätherlösung mit Soda erhält man einen sauren und einen indifferenten Teil.

### Harzsäure.

Die braun gefärbte Sodalösung gibt beim Ansäuern mit HCl eine weiße Fällung, die leicht in Äther geht. Nach Verdampfen des Äthers wird der harzige Rückstand in Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise in Wasser eingetragen, wobei sich die Säure in Flocken abscheidet. Ausbeute 3 g. Schmp. 136—139°. Die Sodaausschüttlung und Umfällung mit Wasser wurde noch zweimal wiederholt. Nun wurden 3 g Säure in 15 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, auf aktiviertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Höhe 10 cm, Breite 2 cm) gegossen und durch Nachwaschen mit Benzol das Chromatogramm entwickelt, wobei die Säure als einheitliche gelb fluoreszierende Zone haftet. Die Eluierung gelang mit Alkohol. Nach Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. 136—139°.

3·725, 2·148 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 10·140, 5·873 mg, H<sub>2</sub>O 3·231, 1·892 mg. — 0·0881 g Sbst.: CH<sub>4</sub> 9·60 cm<sup>3</sup> (19°, 748 mm). — 0·1203, 0·1324 g Sbst. verbrauchen 3·240, 3·425 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH. — 0·0230 g Sbst. in 2 cm<sup>3</sup> Benzol: 10 cm Rohr;  $\alpha_D^{17^\circ} = +0·336^\circ$ .

C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74·20, H 9·97, 2 OH, Äquiv.-Gew. 404·32, Mol.-Gew. 404·32.  
Gef. C 74·24, 74·57, H 9·71, 9·86, OH 1·77, Äquiv.-Gew. 371·3,  
386·6, Mol.-Gew. nach RAST 392·7,  $[\alpha]_D^{17^\circ} = +29^\circ$ .

### Methylester der Säure.

0·2 g Säure, in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äthers gelöst, blieben mit einer Diazomethanlösung 12 Stunden stehen; nach Verdampfen des Äthers, Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther liegt der Schmp. des Esters bei 125—127°.

0·16 g Säure wurden in 4 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat gelöst, mit der äquivalenten Menge 20% iger KOH allmählich versetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt. Der ausgefallene Ester wurde wieder in 4 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat gelöst und nachmethyliert. Das harzige Reaktionsprodukt geht leicht in Äther; der Ätherrückstand scheidet sich beim Eingießen der Acetonlösung in Wasser ab.

4'578, 5'803, 3'893 *mg* Sbst.: AgJ 2'610, 3'118, 2'195.

$C_{26}H_{42}O_4$ . Ber.  $CH_3O$  7'41.

Gef. „ 7'53, 7'10, 7'45.

### Acetylierung der Säure.

0'218 *g* Säure wurden mit 4'5 *g* Essigsäure-Anhydrid, 13 *g* Pyridin und 0'3 *g* wasserfreiem Na-Acetat 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen und von braunen Flocken filtriert; nach Umfällen aus Aceton-Wasser ist der Schmp. 95—96°. Beim Chromatogramm aus Essigesterlösung an  $Al_2O_3$  geht das Acetylprodukt ins Filtrat; nach wiederholtem Umfällen aus Aceton mit Wasser schmilzt es bei 96—98°.

3'214 *mg* Sbst.:  $CO_2$  8'496,  $H_2O$  2'734. — 8'734, 7'618 *mg* Sbst.: 2'42, 1'94 *cm*<sup>3</sup> n/10 NaOH.

$C_{27}H_{42}O_5$ . Ber. C 72'59, H 9'49,  $COCH_3$  9'64.

Gef. „ 72'10, „ 9'52, „ 12'00, 11'03.

### Harzalkohol.

Die Ätherlösung, aus der durch Sodaausschüttelung die Säure entfernt war, wurde zur Trockene gebracht, der braune harzige Rückstand in Aceton gelöst und durch Eintragen in Eiswasser ausgefällt. Nach dreimaligem Umfällen war der Schmp. 117°. Ausbeute 11 *g*.

2 *g* Alkohol wurden in 15 *cm*<sup>3</sup> Essigester gelöst und auf eine 15 *cm* hohe und 2 *cm* breite Säule aktivierten Aluminiumoxyds aufgegossen; der Alkohol blieb als eine im UV-Licht gelb fluoreszierende Zone am  $Al_2O_3$  haften. Nach Herauslösen mit heißem Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. 111—116°.

3'080, 3'414 *mg* Sbst.:  $CO_2$  9'130, 10'188 *mg*,  $H_2O$  2'830, 3'164 *mg*.

$C_{25}H_{38}O_4$ . Ber. C 81'46, H 9'85, Mol. Gew. 368'29.

Gef. „ 80'84, 81'39, H 10'28, 10'37.

Mol. Gew. nach RAST: 362'5, 369, 357.

0'0210 *g* Sbst. in 2 *cm*<sup>3</sup> Benzol: 10 *cm* Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'48$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +45'7^\circ$ .

Mit Tetranitromethan tritt nach einige Minuten langem Stehen schwache Gelbfärbung auf.

### Acetylierung des Alkohols.

0'1 *g* Alkohol wurde mit 2 *g* Essigsäure-Anhydrid, 6 *g* Pyridin und 0'2 *g* Na-Acetat 6 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann

auf Eis gegossen, filtriert und aus Aceton-Wasser umgefällt. Beim Chromatographieren der Essigesterlösung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  blieb das Acetylprodukt nicht haften, sondern ging quantitativ ins Filtrat. Der Abdampfrückstand schmilzt nach Umfällen aus Aceton-Wasser bei  $55\text{--}56^\circ$ .

0'0230 g Sbst. in 2 cm<sup>3</sup> Aceton: 10 cm Rohr;  $\alpha = +0'65^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +56^\circ$ . —  
2'653 mg Sbst.:  $\text{CO}_2$  7'464,  $\text{H}_2\text{O}$  1'785. — 6'724, 5'874 mg Sbst.: 3'24, 2'86 cm<sup>3</sup>  
n/10 KOH (PREGL).

$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . Ber. C 76'94, H 8'91,  $\text{COCH}_3$  19'47.

Gef. „ 76'73, „ 7'53, „ 20'87, 21'09.

### Dehydrierung des Harzalkohols.

15 g Harzalkohol und 23 g rotes Selen erhitzte man in einem Metallbad 4 Stunden auf  $260\text{--}280^\circ$  und 26 Stunden auf  $350^\circ$ . Das Reaktionsgemisch wurde zuerst in Äther und dann in warmem Benzol aufgenommen. Die rotbraune Ätherlösung zeigte starke, grüne Fluorescenz. Die Lösungen wurden mit Soda ausgeschüttelt. Nach Verdampfen von Äther und Benzol destillieren bei 0'2 mm die Fraktionen a)  $70\text{--}75^\circ$ , b)  $95\text{--}115^\circ$ , c)  $130\text{--}160^\circ$  und d)  $180\text{--}210^\circ$ .

a) gibt mit warm gesättigter methylalkoholischer Pikrinsäure orangefarbene Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei  $138^\circ$  schmelzen. Mischprobe mit 1, 2, 5-Trimethyl-Naphthalin-Pikrat  $138^\circ$ .

2'194 mg Sbst.:  $\text{CO}_2$  4'588,  $\text{H}_2\text{O}$  0'887.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. C 57'12, H 4'26.

Gef. „ 57'03, „ 4'52.

b) war durch mehrfaches Destillieren in zwei Teile zu zerlegen, von denen der Vorlauf zu a), der Nachlauf zu c) kam.

c) gab nach wiederholter Destillation und dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Kristalle vom Schmp.  $86^\circ$ ; Mischschmp. mit Pimanthren  $86^\circ$ .

2'843 mg Sbst.:  $\text{CO}_2$  9'707,  $\text{H}_2\text{O}$  1'766.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ . Ber. C 93'20, H 6'80.

Gef. „ 93'12, „ 6'95.

d) bestand aus nur 0'03 g; d gibt kein Pikrat; nach Umkristallisieren aus Alkohol in der Kapillare unter Druck liegt der unscharfe Schmp. bei  $150^\circ$ .



## Fraktion IX.

Die Abtrennung der Fraktion IX aus dem Berustein erfolgte wie in 1) beschrieben. Ausbeute 63 g; diese Menge wurde in 200 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst, auf aktiv. Aluminiumoxyd aufgegossen und zur Entwicklung des Chromatogramms mit Benzol nachgewaschen. 33·8 g gingen ins Filtrat; in der Säule (Höhe 35 cm, Breite 8 cm) hatten sich ganz oben eine schmale, nicht weiter untersuchte und anschließend zwei breite Zonen ausgebildet; die obere, im folgenden A genannt, fluoresciert im Hg-Licht blau, die untere B gelb. Zur Untersuchung kamen nur A und B. Das Eluieren mit einer Methanol-Äthermischung 1:1 mußte tagelang fortgesetzt werden, da immer nur kleine Mengen in Lösung gingen. Rascher eluiert Aceton, dem etwas Methanol-Salzsäure zugesetzt ist. Ausbeute an A 6·5 g, an B 22·1 g. Durch Auflösen in Aceton und Eingießen in ein mit HCl schwach angesäuertes und eisgekühltes Wasser erhielt man eine weiße, gut filtrierbare Fällung. Von einem Schmp. kann man nicht reden, sondern nur von Schmelzintervallen, die sich auf 20° erstrecken; das reinste Präparat zeigt ein solches von 110—130°.

3·765, 3·300, 5·370 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 10·460, 9·075, 9·307, H<sub>2</sub>O 3·449, 2·970, 2·852.  
— 0·0785 g Sbst.: CH<sub>4</sub> 3·84 cm<sup>3</sup> (19°, 752 mm).

Gef. C 75·77, 75·00, 75·32, H 10·25, 10·07, 9·47.

0·0213 g A in 2 cm<sup>3</sup> Benzol; 10 cm Rohr;  $\alpha_D^{18} = 0·37^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +34·7^\circ$ .

## Dehydrierung.

10 g B wurden mit 15 g Selen unter den gleichen Bedingungen wie auf S. 297 beschrieben, dehydriert und aufgearbeitet. Es destillieren bei 0·2 mm die Fraktionen a) 90—115°, b) 130 bis 150°, ein zu Kristallen erstarrendes Öl, c) 160—190° zu Kristallen erstarrend, d) 190—210° und e) bis 260°.

a) gibt mit heiß gesättigter methylalkoholischer Pikrinsäure hellrote Kristalle, die nach 12maligem Umlösen aus Methanol konstant bei 138·5° schmelzen. Mischprobe mit Agathalinpikrat 138·5°.

b) wurde mit einer warm ges. Lösung von Pikrinsäure in Methanol versetzt; beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln ab, die nach 15maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 131° schmelzen und mit Pimanthrenpikrat keine Depression geben.

2·475 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 5·479, H<sub>2</sub>O 0·889.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 60·69, H 3·91.

Gef. „ 60·37, „ 4·02.

e) wurde wie a) und b) in ein Pikrat verwandelt; nach 8maligem Umlösen aus Methanol schmelzen die Kristalle bei 124—125°. Das Pikrat wird mit NaOH zersetzt, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Der Ätherrückstand gibt bei 0·25 mm und 160° Badtemperatur Kristalle vom Schmp. 98°. Nach Rückverwandlung in das Pikrat Schmp. 124°; Mischprobe mit Retenpikrat 124°.

3·948 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 8·956, H<sub>2</sub>O 1·574.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62·18, H 4·57.

Gef. „ 61·87, „ 4·46.

Von einer Beschreibung der Destillate d) und e) wird abgesehen, da diese zu keinen definierbaren Produkten führten.

### Spaltung von A mit KOH.

6·5 g wurden mit 500 cm<sup>3</sup> 10% iger methylalkoholischer KOH 24 Stunden am Wasserbad erhitzt und dann das Methanol unter allmählichem Wasserzusatz im Vakuum abdestilliert. Beim Ansäuern mit HCl fiel ein hellgelber Niederschlag aus; dieser und seine Mutterlauge wurden zweimal mit Äther, dann die dunkelgelbe Ätherlösung mit gesättigter Na-bicarbonat- und Sodalösung erschöpfend ausgeschüttelt.

### Untersuchung der Säure.

Die rotgefärbte Sodalösung wurde mit 2 n HCl angesäuert, der dabei auftretende Niederschlag in Äther aufgenommen und nach Verdampfen des Äthers aus verdünnter Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Er schmilzt zwischen 125 und 135°. Die Säure wurde wieder in Äther gelöst, dem Äther durch 5%ige Soda entzogen und mit HCl abgeschieden; nach Ausfällen aus verd. Acetonlösung mit Wasser schmilzt sie zwischen 130 und 135°.

Beim Chromatogramm einer Lösung von 1 g Säure in 35 cm<sup>3</sup> Essigester auf 100 g aktivierten Aluminiumoxyds bildete sich eine im Hg-Licht einheitlich gelb fluoreszierende Zone aus. Nach Eluieren mit Äthylalkohol fällte man aus Acetonlösung mit Wasser. Schmp. 130—135°. Die Mischprobe mit der aus Bernsteinfraktion I erhaltenen Säure gibt Depression.

0'0204 *g* in 2 *cm*<sup>3</sup> Benzol: 1-*dm* Rohr;  $\alpha_D^{190} = +0'482^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{190} = +47'2^\circ$ .  
 2'912, 2'098 *mg* Sbst.: CO<sub>2</sub> 7'969, 5'731, H<sub>2</sub>O 2'446, 1'822. — 0'1273, 0'1561 *g*  
 Säure verbrauchen 2'671, 3'224 *cm*<sup>3</sup> *n*/10 NaOH.

Gef. C 74'63, 74'49, H 9'40, 9'72. Äquivalent-Gew. 477, 484.

Mol. Gew. nach RAST: 498, 504, 493, 487.

### Methylester.

0'218 *g* Säure in 30 *cm*<sup>3</sup> abs. Äthers gelöst, wurden mit einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt und 5 Stunden stehen gelassen; nach Abdestillieren des Äthers und Umfällen aus Benzollösung mit Petroläther ist der Schmp. 120°.

5'614, 6'143 *mg* Sbst.: AgJ 2'861, 3'083.

Gef. OCH<sub>3</sub> 6'73, 6'63.

0'193 *g* Säure wurden in 5 *cm*<sup>3</sup> Dimethylsulfat unter Erwärmen gelöst, allmählich mit der äquivalenten Menge 20%iger KOH versetzt und 1 Stunde am Wasserbad erhitzt; der ausgefallene Methylester wurde noch zweimal auf gleiche Art behandelt. Nach Ausschütteln mit Äther, Aufnehmen des Ätherrückstandes in Benzol und Ausfällen mit Petroläther liegt der Schmp. zwischen 118 und 121°.

4'975, 3'829 *mg* Sbst.: AgJ 2'369, 1'887.

Gef. OCH<sub>3</sub> 6'29, 6'51.

### Acetylierung.

0'22 *g* Säure, 4'5 *g* Essigsäure-Anhydrid, 13 *g* Pyridin, 3 *g* Na-Acetat wurden 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Nach Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser wurde aus Essigesterlösung auf Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei das Acetylprodukt an der Säule nicht festgehalten wurde. Nach Umlösen aus Aceton-Wasser liegt der Schmp. bei 98°.

0'0212 *g* in 2 *cm*<sup>3</sup> Aceton: 1-*dm* Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'56^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +52'8^\circ$ .

3'143 *mg* Sbst.: CO<sub>2</sub> 8'231, H<sub>2</sub>O 2'716. — 5'708, 7'436 *mg* Sbst.: 2'17, 2'668 *cm*<sup>3</sup> *n*/10 NaOH.

Gef. C 71'42, H 9'67. COCH<sub>3</sub> (nach PREGL) 16'40, 15'44.

### Harzalkohol.

Nach Abtrennung der Säure wurde die schwachgelbe Ätherlösung mit NaCl getrocknet und der Ätherrückstand dreimal aus Aceton mit Wasser umgefällt. Schmelzintervall 107—115°. Um

eine vollständige Spaltung zu gewährleisten, wurde mit 10% iger Methanol-KOH bei 100° 20 Stunden im Druckrohr erhitzt; dadurch waren noch 2% eines sauren Bestandteils abzuspalten. Der Schmp. des Alkohols war jetzt 110—115°. Zur weiteren Reinigung wurde der Harzalkohol wie S. 296 beschrieben, chromatographiert und dann aus verd. Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Schmp. 113—115°. Mischprobe mit dem Harzalkohol aus Bernsteinfraktion I gibt keine Depression.

0'0210 g in 2 cm<sup>3</sup> Benzol: 1-dm Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'48^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19} = +45'7^\circ$ . — 3'367 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 9'953, H<sub>2</sub>O 3'110.

C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81'46, H 9'85.

Gef. „ 80'62, „ 10'34.

Mol. Gew. nach RAST: 367, 360, 363, 352.

Mit Tetranitromethan ist nach 2 Minuten langem Stehen deutliche Gelbfärbung zu beobachten.

#### Acetylierung des Alkohols.

0'1726 g wurden mit 3 g Essigsäure-Anhydrid, 7'5 g Pyridin und 0'2 g wasserfreiem Na-Acetat 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, filtriert und aus Acetonlösung durch Wasser ausgefällt. Schmp. 56—58°; Mischprobe mit dem acetylierten Harzalkohol aus der Bernsteinfraktion I 57—58°. Zur Analyse kam ein, wie auf S. 296 beschrieben, chromatographisch gereinigtes Produkt.

0'0198 g in 2 cm<sup>3</sup> Aceton: 1-dm Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'62^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +62'6^\circ$ . — 2'478 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 7'023, H<sub>2</sub>O 2'022. — 4'385, 2'995 mg Sbst.: 2'19, 1'57 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH.

C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76'94, H 8'91, COCH<sub>3</sub> 19'47.

Gef. „ 77'29, „ 9'13, „ 21'49, 22'55.

#### Spaltung von B mit KOH.

Diese verlief unter ganz gleichen Bedingungen und Erscheinungen wie es für A beschrieben ist; da auch dieselben Spaltprodukte und deren Derivate faßbar waren wie bei A, so seien im folgenden nur die Analysen erwähnt.  $[\alpha]_D$  in Benzol = +26'7.

#### Harzsäure.

0'0233 g in 2 cm<sup>3</sup> Aceton: 1-dm Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'52^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +44'6^\circ$ . — 4'378 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 11'932, H<sub>2</sub>O 3'670. — 0'1364, 0'1514 g Sbst.: 2'787, 3'046 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH.

Gef. C 74'35, H 9'38.

Äquival. Gew. 489, 497. — Mol. Gew. nach RAST: 499, 487, 494.

## Harzsäuremethylester.

5'718, 3'876, 6'418, 4'982 *mg* Sbst.:  $\text{AgJ}$  2'692, 1'889, 3'235, 2'353.  
 Gef.  $\text{OCH}_3$  6'22, 6'44, 6'67, 6'24.

## Acetylderivat der Säure.

8'214 *mg* Sbst.: 2'85 *cm*<sup>3</sup> *n*/10  $\text{NaOH}$  (PREGL).  
 Gef.  $\text{COCH}_3$  14'97.

## Harzalkohol.

0'0213 *g* in 2 *cm*<sup>3</sup> Benzol: 1-*dm* Rohr;  $\alpha_D^{18} = +0'51^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} = +18^\circ$ . — 2'908 *mg*  
 Sbst.:  $\text{CO}_2$  8'580,  $\text{H}_2\text{O}$  2'750.  
 Gef. C 80'47, H 10'58.  
 Mol. Gew. nach RAST: 362, 350, 354.

## Acetyl-Alkohol.

7'243 *mg* Sbst.: 3'47 *cm*<sup>3</sup> *n*/10  $\text{NaOH}$  (PREGL).  
 Gef.  $\text{COCH}_3$  20'61.