

Im Bernstein vorkommende Säuren

(6. Mitteilung über Bernstein)

Von

LEOPOLD SCHMID

Aus dem 2. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingegangen am 16. 2. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 2. 1939)

In Fortsetzung der ersten Versuche, den Bernstein in möglichst reine, einheitliche Bestandteile zu zerlegen, ist im folgenden von den frei im Harzgemenge vorkommenden Säuren die Rede. Diese Fraktion gehört den alkohollöslichen Bestandteilen an und wurde gerade deshalb zur Untersuchung gewählt, weil diese Stoffe möglicherweise noch Zwischenprodukte zwischen rezentem und fossilem Harz sind.

Die erste rohe Abtrennung der Succoxyabietinsäure und Succinoabietinsäure genannten Fraktionen geschah nach den in ¹, ² beschriebenen Versuchen; also erschöpfende Alkoholextraktion und Zerlegung des Alkoholauszugs durch Petroläther; das in Petroläther Unlösliche wurde in Äther gelöst und die Ätherlösung zuerst mit Ammoncarbonat und dann mit Soda-lösung ausgeschüttelt. In dem dortigen Aufarbeitungsschema² sind diese Fraktionen als VII und VIII bezeichnet. VIII ist der Hauptvertreter und beträgt im ersten, rohen Sodaauszug 9% vom Bernstein. Bei der Succinoabietinsäure zeigt sich anschaulich, daß die Abtrennung durch Ausschütteln mit Soda bei weitem keine streng selektive war, ähnlich wie dies weiter unten für den Ammoncarbonatauszug gezeigt wird. Die gegenseitige Beeinflussung der Harzbestandteile bedingt solche Löslichkeitsverhältnisse, daß neben sauren auch indifferente Stoffe von der Ammoncarbonat- und Sodalösung aufgenommen werden. Damit sind auch die in ² angegebenen, abweichenden Analysenwerte zu erklären, ebenso wie auch der für VIII angeführte Zersetzungspunkt, der als Mischschmp. eines Gemenges zu deuten ist. Die Inhomogenität von VIII zeigt sich schon beim Lösen in Aceton, wobei die Säure leicht in Lösung geht und ein indifferenter Stoff

¹ A. TSCHIRCH, *Helv. chim. Acta* **VI** (1924) 214.

² L. SCHMID u. A. ERDÖS, *Liebigs Ann. Chem.* **503** (1933) 269–276.

ungelöst zurückbleibt. Aus der Acetonlösung fällt die Säure in gut filtrierbarer Form aus. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure wiederholt in Äther gelöst und mit Soda daraus ausgeschüttelt. Abwechselnd löste man sie in Aceton und fällte sie mit Wasser wieder aus. Die ersten Male blieb immer noch Sodaunlösliches im Äther.

Beim Aufnehmen in Äther war die merkwürdige Beobachtung zu machen, daß sich nicht alle Säure, die schon einmal ätherlöslich war, wieder in Äther löste; und zwar blieb umso mehr ätherunlöslich, je länger die Säure dem Luftzutritt ausgesetzt war; die Säure erscheint demnach sauerstoffempfindlich. Der Schmp. liegt in diesem Stadium der Aufarbeitung zwischen 123 und 132°. Man kann bei diesen Verbindungen nicht von scharfen Schmpn. sprechen; es ist immer jener Punkt angegeben, bei dem eine erste Veränderung der Substanz wahrzunehmen ist und dann wird solange weiter beobachtet, bis die Masse durchsichtig ist; Meniscusbildung tritt meist nicht ein.

Die weitere Reindarstellung erfolgte chromatographisch, und zwar aus Benzollösung auf Al_2O_3 . Zum Schutz vor Hg-Licht- und Luftwirkung wurde im CO_2 -Strom gearbeitet, die Säule mit Papier umwickelt und nur ein schmaler Streifen zur Belichtung frei gelassen. Im Hg-Licht war einheitliche Fluorescenz zu beobachten. Da die Säure durch organische Lösungsmittel nur recht schwer von der Zone abzulösen war, so wurde mit 1% iger Sodalösung eluiert, worin sie sich sofort auflöste. Nach Wiederholung des Chromatogramms und Umfällen aus Acetonlösung mit Wasser liegt das Schmelzintervall konstant zwischen 125 und 128°. Die Säure ist in Alkohol rechtsdrehend; kristallisiert ist sie auch nach dem Chromatogramm nicht zu erhalten.

Die analytische Untersuchung ergab als Mittelwert einer Reihe von Verbrennungen 74.42 und 9.44% für Kohlenstoff und Wasserstoff; auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST, konduktometrischer und gewöhnlicher Titration ist das Molekulargewicht 582. Den Titrationen zufolge ist die Säure eine Monocarbonsäure. Ein lichtempfindliches Silbersalz wurde bereitet. ZEREWITINOFF-Bestimmungen lassen 2 wirksame Wasserstoffe erkennen; es ist also neben der Carboxylgruppe noch ein Hydroxyl enthalten, das jedoch durch Acetylierung nicht nachzuweisen ist. Gegen Carbonylreagenzien sind die Sauerstoffatome indifferent. Hydrierungsversuche mit Platinoxid in Eisessig zeigten keinen Wasserstoffverbrauch, woraus weiter zu folgern ist, daß auch keine Carbonylgruppe mit benachbarter Doppelbindung im

Molekül vorhanden ist³. Die Säure geht mit Diazomethan glatt in einen Monomethylester über; bemerkenswert ist, daß der Ester bei der Verseifung mit 5%iger methylalkoholischer Kalilauge und auch mit Jodwasserstoff nicht die ursprüngliche Säure zurückbildet, sondern neben indifferenten Stoffen eine neue Säure entstehen läßt, deren Kohlenstoffgehalt 71.88 und Wasserstoff = 9.37% beträgt. Ihr Schmp. ist 118—125°. Auf diese Beobachtung hin studierte man das Verhalten der Succinoabietinolsäure gegenüber NaOH. 1%ige Lauge läßt die Säure bei Wasserbadtemperatur unverändert; hingegen verwandelt sie 10%ige Lauge in eine Säure vom Schmp. 121—124° und von den innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Verbrennungswerten wie sie nach der Methyl-esterspaltung der Succinoabietinolsäure erhalten worden waren.

Faßt man nun diese analytischen Daten zwecks Ableitung einer Summenformel für die Succinoabietinolsäure zusammen, so erscheint $C_{36}H_{54}O_6$ bzw. $C_{36}H_{52}O_6$ am wahrscheinlichsten; diese Formulierung kann aber nur mit jenem Vorbehalt gemacht werden, der sich notwendigerweise aus den Analysen von amorphen Verbindungen so großen Molekülbaues ergibt; auch scheint der Hinweis notwendig, daß diese Formel aus dem Isoprenbauprinzip nicht ohne weiteres ableitbar ist.

Die Tatsache, daß die Succinoabietinolsäure nach Liegen bei Luftzutritt immer wieder Ätherunlösliches enthielt, trotzdem sie vorher ätherlöslich war, ließ eine Luftempfindlichkeit vermuten. Diese Empfindlichkeit ist nachweisbar vorhanden; in Parallelversuchen, bei denen die Säure unter CO_2 und daneben bei Luftzutritt gelagert war, zeigte sich das deutlich in der unterschiedlichen Löslichkeit. Die der Luft ausgesetzte Säure enthielt immer ätherunlösliche Teile, während die durch CO_2 geschützte vollständig ätherlöslich geblieben ist.

In einem anderen Versuch wurde die Säure zwischen 2 Quarzplatten gelegt und mit Hg-Licht bestrahlt; auch dabei hatte sich Ätherunlösliches gebildet. Gegenüber Tetranitromethan zeigt die ursprüngliche Säure deutliche Gelbfärbung, die in Äther unlöslich gewordene Verbindung hingegen verfärbt sich nicht. Die Analysen der in Äther unlöslichen Teile, die sonst nicht weiter untersucht wurden, zeigten wechselnden, aber in allen Fällen höheren Sauerstoff- und geringeren Kohlenstoffgehalt als die Succinoabietinolsäure.

³ L. RUZICKA, H. LEUENBERGER u. H. SCHELLENBERG, *Helv. chim. Acta* XX (1937) 1271.

Von einer Reihe von Abbauprobieren sei nur die Dehydrierung mit Selen erwähnt, die neben einer Reihe von nicht identifizierbaren Dehydrierungsprodukten 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin, Pimanthren und Bernsteinsäure ergab.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf Nebenprodukte hingewiesen, die sich im Gang der Aufarbeitung finden ließen:

Beim Aufnehmen von VIII mit Aceton blieb ein nicht saurer Teil zurück, der durch Chloroform in Lösung geht.

Auch nach Abtrennung dessen war VIII noch nicht einheitlich, denn beim Ausschütteln der aetherlosung mit Ammoncarbonat war in geringer Menge eine Saurefraktion abtrennbar, die für C 69'94 und für H 8'93 % gab.

Nun noch einige Bemerkungen über die Succoxyabietinsaure genannte Fraktion VII. Wenn die gestellte Aufgabe, diese durch Ammoncarbonat abtrennbare Fraktion rein darzustellen, zwar nicht gelang, so scheinen doch einige Beobachtungen von dem zahlreichen Versuchsmaterial mitteilenswert. VII ist nicht einheitlich; schon beim erneuten Aufnehmen in Ammoncarbonat bleibt ein Groteilm ungelöst; auch wiederholtes Umfällen gibt keine einheitliche Verbindung. Dies zeigt eine chromatographische Untersuchung aus Essigester an Al_2O_3 . VII erwies sich dabei als ein Gemenge von sauren und nicht sauren Bestandteilen; die Löslichkeitsverhältnisse bei den Harzsäuren sind derart, daß die wässerige Lösung des Ammonsalzes noch neutrale Harzbestandteile aufzunehmen vermag. VII besteht also nicht aus einer einzigen Säure, sondern aus einem Gemisch; anschaulich ist beim Chromatogramm das selektive Adsorptionsvermögen des Al_2O_3 zu sehen; je sauerstoffreicher ein Anteil ist, desto langsamer wird er vom Al_2O_3 abgegeben. Da indifferente Lösungsmittel nur sehr wenig von dem Adsorbat aufnehmen und erst durch Soda bzw. methylalkoholische HCl ein Eluieren möglich war, so ist an eine sehr starke Bindung der Carboxylgruppe an das Al_2O_3 zu denken. Es ist daher fraglich, ob vermöge dieses Verhaltens ein Gemisch ähnlicher Säuren überhaupt durch ein Chromatogramm aufzuteilen ist. Zur Abschwächung dieser Wirkung der COOH-Gruppe wurde methyliert, um an einem Chromatogramm der Methylester eine Trennung der Säuren herbeizuführen. Ein Verfahren zur Reindarstellung der Saurefraktion VII durch Chromatographieren der Methylester scheidet jedoch daran, daß die Methylierung weiter geht und sich nicht nur auf das COOH beschränkt. Eine weitere Schwierigkeit liegt da-

rin, daß die Rückverseifung langes Erhitzen mit starker Lauge erfordert, wobei auch eine Reihe von Nebenprodukten auftritt, die auf eine tiefgehende Veränderung der Säure schließen lassen.

Einen Anhaltspunkt über zugrundeliegende Ringverhältnisse im Säuregemisch VII ermöglichte eine Selendehydrierung. Es traten neben nicht identifizierbaren Fraktionen reichlich Bernsteinsäure und 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin auf; das sonst bei der Dehydrierung anderer Bernsteinfraktionen anfallende Pimanthren war nicht nachzuweisen.

Betrachtet man nun das experimentelle Tatsachenmaterial der vorliegenden ^{1, 2, 4} Arbeiten über Bernstein, so ist ihnen allen die monatelange Extraktion mit heißem Alkohol bei Luftzutritt gemeinsam. Nach den Beobachtungen an der Succinoabietinolsäure bedingt Sauerstoff eine langsame, nachweisbare Veränderung dieser Substanz. Zufolge dieser Erfahrung muß man begründeten Zweifel daran haben, daß die verschiedenen aus Bernstein isolierten Verbindungen auch im unzerlegten Harz enthalten sind, so lange das nicht an einem schonend aufgearbeiteten Ausgangsmaterial bestätigt wird. Diese Mannigfaltigkeit kann ebenso durch allmähliche Veränderung einiger weniger Harzbestandteile veranlaßt sein. Es wurden daher nach Erkenntnis der Sauerstoffempfindlichkeit die Untersuchungen der Alkoholauszüge abgebrochen und für weitere Bernsteinstudien ein viel schonenderes Aufarbeitsverfahren gewählt. Über die darüber laufende Untersuchung soll später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Teilweise mitbearbeitet von T. LENZER und E. BLEM.

Die Aufarbeitung von 2 kg Bernstein (Succinit) Grus MERCK mittels Alkoholextraktion und Abtrennung der Fraktionen VII und VIII erfolgte wie in ² beschrieben.

Untersuchung von VIII.

Rohausbeute 102 g eines gelbbraunen Pulvers. Beim Erhitzen erste Veränderung bei 145°, Klarwerden bei 155°. 0.0415 g Sbst. in 2 cm³ Alkohol $[\alpha]_D^{17} = +23.57^\circ$. VIII ist unlöslich in Wasser und Petroläther, vollständig lösl. in Alkohol, teilweise in Aceton, Essigester, Benzol. Beim Lösen von 73 g VIII in

⁴ L. SCHMID u. W. HOSSE, Mh. Chem. 72 (1939) 290, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), 147 (1939) 366.

150 cm^3 Aceton blieben 20.7 g ungelöst. Die Acetonlösung wurde in 1500 cm^3 Wasser, dem 10 cm^3 konz. HCl zugesetzt waren, tropfenweise unter Rühren und Eiskühlung eingetragen. Nach Stehen über Nacht, Absaugen und Trocknen ist die Ausbeute 50.8 g; Schmp. 124–128°.

Nach Vorversuchen mit kleinen Mengen, von denen nicht berichtet wird, bewährt sich folgende Weiterverarbeitung. Man löst 26 g in 500 cm^3 Äther, filtriert von wenig Unlöslichem und schüttelt mit 1% iger Sodalösung fünfmal aus. Das Gesamtvolum der Sodalösung ist 1800 cm^3 ; die Ätherlösung bleibt noch gelb gefärbt. Die Sodaauszüge befreit man im Vakuum vom gelösten Äther und versetzt dann unter Eiskühlung und Rühren mit soviel 2-norm. Salzsäure, bis die Reaktion nach vollständigem Ausfällen schwach sauer war. Der schwach gefärbte Niederschlag wurde nach Stehen über Nacht abgesaugt und bei 60° über P_2O_5 im Vakuum unter langsamem Durchstreichen von CO_2 getrocknet. Die Säure wurde nun in 80 cm^3 Aceton gelöst und wie oben in 1500 cm^3 Wasser eingetragen, einige Stunden absitzen gelassen, abgesaugt und getrocknet. Schmp. 119–123°, Ausbeute 21.5 g.

16.5 g Säure wurden in 500 cm^3 Äther aufgenommen, wobei 0.87 g ungelöst blieben. Das Unlösliche zersetzt sich zwischen 170 und 175°; Menge und Zersetzungsintervall des Unlöslichen waren fallweise, je nach der Dauer zwischen einem erneuten Aufnehmen in Äther, wechselnd. Die Ätherlösung wurde zweimal mit je 250 cm^3 einer 1% igen $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung und dann erschöpfend mit 1% iger Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung (2000 cm^3) wurde mit 2-norm. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, die ausgefallene Harzsäure in Äther aufgenommen und der Äther verdampft. Ein nach dem Verdampfen des Äthers verbleibender Harzrückstand löst sich leicht und vollständig in Aceton und fällt in weißen Flocken beim Eintropfen in eisgekühltes schwach angesäuertes Wasser aus. Nach wiederholtem Umfällen aus Aceton und Wasser schmilzt die Säure zwischen 123 und 132°. Ausbeute 13 g. 1.5 g waren aus der Ätherlösung nicht in die Soda gegangen.

Chromatogramm.

0.38 g Säure wurden in Benzol gelöst und auf eine 2 cm breite und 10 cm hohe Säule von nicht aktiviertem Al_2O_3 gegossen; zur Hintanhaltung der Einwirkung des Lichtes der Hg-

Lampe war der Glaszylinder mit schwarzem Papier umwickelt und nur ein schmaler Längsstreifen zur Beobachtung freigelassen; auf die Flüssigkeitsoberfläche wurde CO_2 geleitet. An der Säule ist bei zweistündigem Nachwaschen mit Benzol keine Aufteilung in Zonen, sondern einheitlich blaue Fluoreszenz zu beobachten. Es gingen nur Spuren ins Filtrat. Auch Alkohol löste nur ganz wenig; glatt ging die Säure in 1%ige Sodalösung, aus der nach Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern die Säure zu gewinnen war. Nach Umfällen des Ätherrückstandes aus Acetonlösung mit Wasser ist der Schmp. $125-128^\circ$; Ausbeute 0'361 g. Schließlich wurde die Säure nochmals in Äther gelöst, filtriert und der Ätherrückstand aus Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Die Analysenpräparate waren bei 70° und 0'2 mm getrocknet.

0'0241 g Sbst.: in 2 cm^3 absol. Alkohol $[\alpha]_D^{19} = +26'34^\circ$ im 1-dm-Rohr. Die Alkohollösung ist gelb gefärbt.

3'782, 3'560, 3'231, 3'480 mg Sbst.: 10'347, 9'715, 8'790, 9'480 mg CO_2 ; 3'192, 3'016, 2'710, 2'975 mg H_2O .

Gef. C 74'60, 74'44, 74'22, 74'29; H 9'44, 9'47, 9'38, 9'57.

1'292 mg Sbst. in 19'139 mg Kampfer, $\Delta = 4'60$; Mol. Gew. gef. 587'5. Konduktometrische Titration: 0'01064, 0'00916 g Sbst. in 10 cm^3 verdünntem Alkohol verbrauchen 0'036, 0'032 cm^3 $n/2$ NaOH.

Äquivalentgew.: Gef. 591, 572.

Titration mit Naphtholphthalein als Indikator: 0'1435, 0'1079,

0'1096 g Sbst. verbrauchen 2'40, 1'81, 1'99 cm^3 $n/10$ NaOH.

Äquivalentgew.: Gef. 598, 596, 550.

0'1898, 0'2165 g, 16'180 mg Sbst. 18'2, 22'1 cm^3 CH_4 (747 mm 17°), 1'22 cm^3 (748 mm 16°).

Silbersalz.

0'1936 g Säure wurden durch $n/10$ NaOH in das Na-salz verwandelt; durch Zusatz von 10%igem AgNO_3 fällt das Ag-salz aus. Es ist sehr lichtempfindlich.

5'296, 5'203 mg Sbst. geben 0'865, 0'835 mg Ag. Mol. Gew. des Ag-salzes.

Gef. 660'5, 672.

Methylester.

0'9629 g Säure wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan versetzt, filtriert und der Äther abdestilliert. Der gelbe, harzige Ätherrückstand wurde aus Acetonlösung mit Wasser umgefällt. Es war vollständige Veresterung eingetreten, da an Sodalösung nichts abgegeben wurde. Schmp. $82-85^\circ$.

4'524, 4'663 mg, 0'1743, 0'1597 g Sbst.: 2'004, 1'970 mg, 0'0712, 0'0637 g AgJ
Gef. OCH_3 , 5'85, 5'58, 5'40, 5'27.

0'107 g Ester wurden 8 Stunden mit 5%iger methylalkoho-

lischer KOH am Wasserbad erhitzt, hierauf mit Wasser versetzt und das Methanol im Vakuum vertrieben; dann wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit 1% iger Sodalösung geschüttelt, wobei ein gegen Soda indifferenten Teil in Äther zurückbleibt. Der Sodaauszug wurde angesäuert, ausgeäthert und dann der Ätherrückstand aus Acetonlösung mit schwach angesäuertem Wasser ausgefällt. Schmp. 118—125°.

3'315, 3'810 *mg* Sbst.: CO₂ 8'690, 10'031, H₂O 2'825, 3'135.

Gef. C 71'49, 71'81, H 9'54, 9'21.

0'1743 *g* Methylester wurden mit HJ (*d* 1'7) 2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und freies Jod durch SO₂ reduziert. Eine harzige Abscheidung brachte man durch Äther in Lösung und schüttelte diese mit 1% iger Soda aus. Nach Ansäuern mit Salzsäure ging ein Niederschlag in Äther; der Ätherrückstand läßt sich aus Aceton mit Wasser umfällen. Schmp. 118—123°. Ausbeute 0'0488 *g*.

3'375 *mg* Sbst.: CO₂ 8'900, H₂O 2'810.

Gef. C 71'92, H 9'32.

Dehydrierung.

5 *g* Säure und 8'5 *g* Selen wurden zunächst auf 260° und dann bis auf 350° Badtemperatur erhitzt; Gesamtdauer 30 Stunden. Das Reaktionsgefäß und sein Inhalt wurden in einer Reibschale zerkleinert und zuerst mit Äther, dann mit Benzol extrahiert. Ausbeute 3'2 *g*. Es destillieren bei 0'2 *mm* die Fraktionen a) bis 120°, b) bis 150° ein teilweise zu Kristallen erstarrendes Öl, c) bis 190° gelbes Öl und d) von 190—280°.

a) gibt nach wiederholter Destillation (Ausbeute 0'47 *g*) mit warm gesättigter Pikrinsäure hellrote Kristalle, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Methanol bei 138° schmelzen. Mischprobe mit 1, 2, 5-Trimethylnaphthalin-Pikrat 138°.

b) wurde mit eiskühlem Petroläther gewaschen; nicht gelöste Kristalle schmelzen nach wiederholter Vakuum-Sublimation bei 182° und geben mit Bernsteinsäure keine Depression.

c) wurde mit den öligen Teilen von b) vereinigt und ihre Ätherlösung durch Ausschütteln mit gesättigter NaHCO₃-Lösung von Bernsteinsäure befreit. Nach wiederholter Destillation des Ätherrückstandes bei 150° Badtemperatur und 0'15 *mm* betrug die Ausbeute 0'487 *g*. Nach Zusatz von ges. methylalkoholischer Pikrinsäure und viermaligem Umkristallisieren aus Methanol war

der Schmp. 130.5° und der Mischschmp. mit Pimanthrenpikrat 130.5° .

d) wurde eingehend untersucht, doch wird von einer Versuchsbeschreibung abgesehen, da reine Produkte nicht zu erhalten waren.

Untersuchung von VII.

Rohausbeute an VII 72 g eines gelbbraunen Pulvers; zur weiteren Reinigung behandelte ich VII bei Raumtemperatur zweimal mit je 500 cm^3 2-norm. wässriger $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung, filtrierte von viel Unlöslichem und versetzte das Filtrat mit 2-norm. Salzsäure; die Fällung war nur mehr schwach gelb gefärbt. Nach Filtrieren und Trocknen wurde VII in ähnlicher Weise wie VIII durch wiederholtes Lösen in Aceton und Eintragen in Wasser bis zur Schmp.-konstanz umgefällt. Bei 95° tritt Sintern ein und dann folgt ein unspezifisches Intervall, innerhalb dessen die Substanz allmählich vom festen in den harzigdurchsichtigen Zustand übergeht; ganz klar ist die Schmelze bei 125° . Das Produkt ist amorph, löslich in Alkohol, Methanol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Pyridin, Eisessig, Essigester, Ammoniak und Ammoncarbonat; wenig löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther und Wasser. Ausbeute 23 g.

0.0322 g Sbst. in 2 cm^3 Alkohol, 1-dm-Rohr; $\alpha = 0.37^{\circ}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +23^{\circ}$.

Chromatogramm.

3 g von VII wurden in Ammoncarbonat gelöst, filtriert, durch Salzsäure wieder abgeschieden, filtriert und im Vakuum bei 60° getrocknet. VII löst sich in Essigester mit gelber Farbe und zeigt im Hg-Licht stark blaue Fluorescenz. Beim Aufgießen der Essigesterlösung auf eine Aluminiumoxydsäule von 20 cm Länge und 1.5 cm Breite bildet sich auf der Säule eine einheitlich blau fluoreszierende Zone aus, die beim Entwickeln mit Essigester langsam wandert. Bevor die Zone das Ende der Säule erreicht, zeigt das Filtrat schon deutlich blaue Fluorescenz, Filtrat a); sobald die Zone zum Ende der Säule wanderte, wurde die Vorlage gewechselt und bei mehrstündigem Nachwaschen mit Essigester je ein Filtrat b) und c) gesammelt. Da die Säule noch immer stark fluorescierte, an Essigester aber nichts mehr abgab, wurde sie in 1%ige Sodalösung eingetragen, worin sie sofort unter Gelbfärbung löslich ist.

a) wurde nach Verdampfen des Essigesters in Aceton aufgenommen und mit Wasser ausgefällt; Schmp. nach Trocknen im Vakuum 85—90°, Ausbeute 0'09 g; das weiße Pulver ist in Ammoncarbonat unlöslich.

3'470 mg Sbst.: CO₂ 8'988, H₂O 2'890.

Gef. C 70'64, H 9'32.

0'0214 g in 2 cm³ Alkohol: 1-dm-Rohr; $\alpha = +0'13^\circ$, $[\alpha]_D^{17^\circ} = +12'15^\circ$.

b) wurde auch nach Abdestillieren des Essigesters aus Acetonlösung mit Wasser abgeschieden; nach Aufnehmen in 3%igem Ammoncarbonat und Filtrieren wurde mit Salzsäure ausgefällt. Aus Acetonlösung mit Wasser abgeschieden ist die Ausbeute 0'945 g, Schmp. 106—108°.

3'220 mg Sbst.: CO₂ 8'220, H₂O 2'605.

Gef. C 69'62, H 9'05.

0'0224 g in 2 cm³ Alkohol: 1-dm-Rohr; $\alpha = +0'30^\circ$, $[\alpha]_D^{18^\circ} = +26'78^\circ$.

c) wurde wie b) aufgearbeitet; Ausbeute 0'462 g, Schmp. 91—93°.

3'940 mg Sbst.: CO₂ 9'951, H₂O 3'157.

Gef. C 68'88, H 8'96.

0'0202 g in 2 cm³ Alkohol: 1-dm-Rohr; $\alpha = +0'23^\circ$, $[\alpha]_D^{18^\circ} = +22'77^\circ$.

Der Sodauszug wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; der Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers wiederholt aus Acetonlösung mit Wasser ausgefällt. Schmp. 92—95°.

3'830 mg Sbst.: CO₂ 9'455, H₂O 2'940.

Gef. C 67'33, H 8'59.

0'0200 g in 2 cm³ Alkohol: 1-dm-Rohr; $\alpha = +0'16^\circ$, $[\alpha]_D^{18^\circ} = +16^\circ$.

Dehydrierung.

5 g von VII wurden mit 75 g Selen vermischt, 2 Stunden auf 260°, 4 Stunden auf 280° und 30 Stunden auf 350° Badtemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch gab einen stark grün fluoreszierenden Ätherextrakt. Es destillieren bei 0'2 mm und zwischen 75 und 100° eine Fraktion A, bis 150° B und bis 270° Fraktion C; es bleibt ein nicht destillierbarer Rückstand.

A gibt mit ges. methylalkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat, das durch 5%ige NaOH wieder zerlegt wurde. Ausbeute 0'243 g. Es wurde nochmals destilliert, in das Pikrat verwandelt und achtmal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 138°, Mischschmp. mit 1, 2, 5-Trimethylnaphthalinpicrat 138°.

3·765 mg Subst.: N 0·376 cm³ (19° 757 mm).

C₁₉H₁₇O₇N₃. Ber. N 10·53.

Gef. „ 11·63.

B wurde durch Waschen mit eisgekühltem Petroläther von öligen Verunreinigungen befreit; unlösliche Kristalle sublimierten bei 0·3 mm und zwischen 110 und 140° Badtemperatur. Die Kristalle wurden in Sodalösung aufgenommen und nach Ansäuern mit Salzsäure im Extraktor einen Tag lang mit Äther behandelt. Nach Vak. Subl. schmilzt der Ätherrückstand bei 182°; Mischprobe mit Bernsteinsäure 182°.

4·236 mg Subst.: CO₂ 6·326, H₂O 1·870.

C₄H₆O₄. Ber. C 40·68, H 5·09.

Gef. „ 40·73, „ 4·94.

Fraktion C konnte nicht identifiziert werden.