

Über Bernstein

Von

L. SCHMID und H. VOGL

(Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien)

(Eingegangen am 28. 3. 1940. Vorzulegen in der Sitzung am 17. 10. 1940)

Eingehende Arbeiten über die Natur und die Zusammensetzung des Bernsteins stammen von TSCHIRCH und seinen Mitarbeitern. Weitere Versuche über die Zerlegung und den Abbau dieses fossilen Harzes sind von L. SCHMID und Mitarbeitern beschrieben. Selendehydrierungen bewiesen das Vorliegen des Phenanthrenskeletts in Bernsteinbestandteilen.

Allen diesen Versuchen ist als erste Operation gemeinsam eine monatelange Extraktion mit kochendem Alkohol bei Luftzutritt. Verschiedene solche Aufarbeitungen führten nicht immer zu gleichen quantitativen Ergebnissen.

Nun ist gerade diese Hitzebehandlung bei Harzsubstanzen nicht ganz unbedenklich; z. B. isomerisiert sich die d-Pimarsäure schon bei 60°.

Ein weiterer Grund, der gegen die Aufarbeitung mit heißem Alkohol sprach, war der, daß aus dem Bernstein eine Säure isolierbar war, die sich beim Liegen an der Luft sowie bei UV-Bestrahlung allmählich veränderte. Die Veränderung bestand in einer Zunahme des Sauerstoffgehalts und in einer Abnahme der Löslichkeit in Äther. Es blieb unentschieden, ob diese Verbindung ursprünglich im Bernstein enthalten war oder erst beim monatelangen Kochen mit Alkohol entstanden war.

Diese Gründe waren nun bestimmend, für spätere Arbeiten über Bernstein, vor allem im Hinblick auf Konstitutionsermittlung angelegte, ein Verfahren auszubilden, bei welchem isomerisierende und denaturierende Einflüsse im Gange der Bernsteinzerlegung möglichst weitgehend ausgeschaltet sind. Man extrahierte also den Bernstein: 1. mit indifferenten Lösungsmitteln, 2. unter Berücksichtigung, daß die Temperatur während aller Operationen unterhalb von 60° blieb und 3. wurde durch dauernendes Arbeiten unter Kohlendioxyd bzw. unter Stickstoff dafür

gesorgt, daß während der Extraktion keine Oxydation erfolgen könne.

Als Extraktionsmittel kamen nacheinander Ligroin und Äther zur Anwendung. Das Verfahren hat den einen großen Nachteil, daß die Extraktion bei dieser Temperatur nur sehr langsam vor sich geht; doch mußte das Harz einmal durch schonendes Aufarbeiten zerlegt werden.

Der Ligroinauszug enthielt nur geringe Mengen einer Säure, er bestand im wesentlichen aus indifferentem Anteil. Die Hauptmenge der Säure war erst in den Äther gegangen.

Dieses Extraktionsverfahren gibt nun ein völlig neues, viel einfacheres Bild von der Zusammensetzung des Bernsteins. Es sind bloß eine einzige Harzsäure und *ein* indifferenter Anteil in den Extrakten nachzuweisen. Daß in der Säurefraktion kein Gemenge vorlag, war abgesehen von übereinstimmenden Analysen aus verschiedenen Chargen besonders damit erwiesen, daß die durch Kaliumcarbonat-Ausschüttelung aus der Ätherlösung und auch die durch Chromatographieren gewonnene Säure identisch waren. Das gleiche gilt auch vom indifferenten Anteil, gleichgültig, ob er durch Umlösen oder durch Chromatogramme gereinigt worden war.

Dieser Befund steht aber im Gegensatz dazu, daß in der Literatur viel mehr Bernsteinfractionen beschrieben sind. Nachdem die im Schrifttum erwähnten Fraktionen nach weniger schonenden Bedingungen gewonnen waren und wir sie nach dem schonenderen Verfahren nicht erhalten konnten, so wird man sie wohl als Denaturierungsprodukte deuten müssen, die erst während der Aufarbeitung entstanden sind. Die Bestandteile des Bernsteins sind also im wesentlichen 1 Harzsäure, 1 indifferenter Anteil und das Succinin, jener unlösliche Teil, dem die wertvollen Eigenschaften des Harzes hauptsächlich zukommen. Das Gemenge ist also gar nicht so kompliziert zusammengesetzt, sondern bei früheren Untersuchungen erst beim Kochen mit Alkohol an der Luft entstanden.

Es fragt sich nun, warum bei dieser Aufarbeitung des Bernsteins keine Succoxyabietinsäure gefunden wurde. Der Einwand, diese Extraktion sei nicht quantitativ gewesen und daher die Succoxyabietinsäure noch im Harz zurückgeblieben, läßt sich dadurch leicht entkräften, daß die Succoxyabietinsäure als sehr leicht ätherlöslich beschrieben ist und wenigstens in Spuren in den

Äther gegangen sein müßte. Da diese Säure aber nicht gefunden wurde, so kann sie nativ im Bernstein gar nicht enthalten sein.

Für die von uns isolierte Säure sei der Name Succinoabietinolsäure beibehalten, der seinerzeit von TSCHIRCH für eine von ihm aus dem Bernstein isolierte Säure vorgeschlagen wurde.

Untersuchungen der Succinoabietinolsäure.

Zahlreich, doch erfolglos waren die Versuche, die Säure makrokristallisiert zu erhalten; sie erschien unter dem Mikroskop homogen, doch bestenfalls mikrokristallin. Die Summenformel ist zufolge Analysen, Mol. Gewichtsbestimmungen, Titrations und Esterwerten zu $C_{25}H_{40}O_4$ ableitbar. Die Säure ist rechtsdrehend $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$.

In fester Form ist sie ganz schwach gelb gefärbt. Unlöslich ist sie in Wasser, ganz leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform und Benzol. Die reine, feste Säure verändert sich bei 2 Monate langem Liegen an der Luft nicht; anders ist das bei ihrer alkalischen Lösung. Schon eine Sodalösung wird nach längerem Stehen verändert. Die aus der Lösung ausgefallte Säure ist dann in Äther unlöslich.

Die niedrige, scheinbare Teilchengröße einer Eisessiglösung veranlaßte die Untersuchung der Säure in Eisessig. Nach 12stündigem Stehen in Eisessig bei Raumtemperatur läßt sich die Säure quantitativ und unverändert zurückgewinnen.

Die zur Ermittlung der Teilchengröße notwendigen Molekulargewichtsbestimmungen seien deshalb besonders erwähnt, da sie nicht in allen Lösungsmitteln gleiche Werte ergaben: in Benzol 900 bis 1000; ein Gang war mit der Konzentration nicht zu beobachten; in Eisessig zwischen 310 und 360; in diesem Lösungsmittel ist dies Verhalten wahrscheinlich auf teilweise elektrolytische Dissoziation zurückzuführen. Die Werte in Campher waren ca. 420; ebullioskopische Bestimmungen in Aceton zeigten 380.

Äquivalentgewichtstitrations gaben bei verschiedenen Konzentrationen den Wert von ca. 420. Die Säure ist eine Monocarbonsäure.

Zufolge mehrerer ZEREWITINOFF-Bestimmungen bei Raumtemperatur sind zwei wirksame Wasserstoffe enthalten, von denen eines der Carboxylgruppe und das zweite einem Hydroxyl zukommen muß. Im Hitzeversuch erhält man höhere, im übrigen sehr streuende Werte.

Die Säure ist mittels Diazomethans leicht und quantitativ veresterbar; die Hydroxylgruppe reagiert nicht mit Diazomethan. Methoxylbestimmungen ermöglichten eine Kontrolle des Molekulargewichts und standen in bester Übereinstimmung mit den Äquivalentgewichtstitrationen.

Die Summenformel von $C_{25}H_{40}O_4$ läßt für die Succinoabietinolsäure das Isoprenbauprinzip annehmen. Zwei Sauerstoffe sind einer Carboxyl-, eines der Hydroxylgruppe zugeordnet; das vierte Sauerstoffatom ist gegen Carbonylreagentien indifferent.

Als Teilskelett der Succinoabietinolsäure kann man zufolge Dehydrierungsversuchen mit Selen den Phenanthrenring annehmen. Das Ringsystem ist weitgehend hydriert. Eine Verknüpfung zweier Phenanthrenringe miteinander, etwa durch eine Sauerstoffbrücke, erscheint zufolge zahlreicher Mol. Gewichtsbestimmungen ausgeschlossen. Bemerkenswert erscheint, daß trotz intensiven Suchens nach kristallisierten Dehydrierungsprodukten von höherem Mol.-Gewicht als dem des Pimanthrens niemals solche gefaßt werden konnten.

Merkwürdig erscheint, daß eine Verbindung vom Mol.-Gewicht 404 nicht makrokristallisiert zu erhalten ist. Es hätte die Untersuchung der Säure wesentlich vereinfacht, wenn es gelungen wäre, sie oder ein funktionelles Derivat kristallisiert zu erhalten. Der Grund für das mangelnde Kristallisationsvermögen liegt sehr wahrscheinlich nicht im Vorliegen eines Polymerengemisches, wobei sich auch ein konstantes C,H,O-Verhältnis ergeben hätte. Die Säure ist wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Stereoisomerer; ein solches ist, wie ja auch Ruzicka betont, bei hydrierten Ringen in sehr großer Zahl möglich. Man darf annehmen, daß es sich hier um ein Gemisch Stereoisomerer handelt, die wohl alle dieselbe chemische Zusammensetzung haben, in ihren physikalischen Eigenschaften aber sehr verschieden sein können und somit die Kristallisation verhindern. Welche Methoden nun geeignet sind, diese Isomeren in eine einzige Form zu verwandeln, wie dies z. B. bei der Abietinsäure gelingt, könnte noch nicht erforscht werden.

Nach diesen zeitraubenden Versuchen der Abtrennung und Reindarstellung sollten nun Abbauversuche einen Einblick in die Konstitution der Säure verschaffen. Als solche wurden die Einwirkung von Lauge, sowie die Oxydationen mit Salpetersäure und mit Braunstein in saurer Lösung studiert.

Einwirkung von Kalilauge.

5%ige Lauge wirkte bei Wasserbadtemperatur im Stickstoffstrom drei Stunden ein. Es entstanden eine optisch-aktive Säure vom C-Wert 73.15 und ein indifferenten Anteil vom C-Wert 80.7% im Ausbeuteverhältnis 2:1. Bemerkenswert ist der hohe Kohlenstoffgehalt des indifferenten Anteils. Der Chemismus dieser Reaktion wurde nicht weiter studiert, da die Reaktionsprodukte nicht kristallisierten und somit für eine Konstitutionsermittlung der Succinoabietinsäure ungeeignet erschienen. Möglicher Weise handelt es sich bei der Abbausäure um die in einer früheren Arbeit als Succoxyabietinsäure beschriebene Verbindung.

Salpetersäureabbau.

Dazu wurden 10g Säure eingesetzt. Die Reaktionsprodukte waren zwar nicht identifizierbar, doch scheint ihre Beschreibung deshalb begründet, da sie durch Hochvakuumsublimation leicht rein zu erhalten sind und daher für künftige Abbaustudien mit mehr Material von Wert sein können.

Es entstanden neben Bernsteinsäure eine bei 119—120° (Mikroschmp.) schmelzende Säure von den Verbrennungswerten 49.24 und 46.2%, sowie eine Säure vom Schmp. 292° und eine weitere Säure vom Schmp. 210—220° und den Analysenwerten 58.51 und 51.4%. Außerdem war eine ölige Mittelfraktion mit den Analysenwerten 51.3 und 6.5 angefallen.

Braunsteinoxydation.

Die Braunsteineinwirkung geschah in Eisessiglösung, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt war. Aus dem Oxydationsgemisch ließ sich durch Hochvakuumsublimation eine Säure vom Zersetzungsintervall 365 bis 380° herausarbeiten, die allem Anschein mit Trimesinsäure bzw. deren Anhydrid identisch ist. Auch bei der Salpetersäureoxydation war in allerdings noch geringerer Menge die gleiche Verbindung entstanden. Auch bei dieser Reaktion muß auf eine geringe Ausbeute hingewiesen werden, so daß die beobachteten Nebenfraktionen nicht untersucht werden konnten. Merkwürdig ist das Auftreten der Trimesinsäure, die möglicher Weise durch Decarboxylierung im Gange der Aufarbeitung erst entstanden ist.

Untersuchung des indifferenten Anteils.

Auch dieser macht den Eindruck einer einheitlichen Verbindung. Denn sowohl chromatographische Analyse wie auch Umlösen des Ligroinextrakts nach Abtrennen mitextrahierter Succinoabietinolsäure durch Ausschütteln mit Kaliumcarbonat ergaben die gleiche Verbindung, die sich im Chromatogramm einheitlich verhielt. Für diese Substanz kann trotz zahlreicher Analysen keine Summenformel in Vorschlag gebracht werden, da funktionelle Derivate nicht darstellbar sind.

Es wurde Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{20} = 24'16''$ beobachtet.

Eine erste chemische Einwirkung gelang mit Kalilauge. Es entstehen dabei eine Harzsäure und ein Harzalkohol im ungefähren Gewichtsverhältnis 2 : 3. Trotzdem liegt kein Ester vor; dies folgt einfach daraus, daß Ausgangsmaterial und Spaltstücke fast gleiche Molekulargewichte zeigen.

Der Harzalkohol erscheint zufolge der ZEREWITINOFF-Bestimmung als zweiwertig.

An der Säure ist bemerkenswert, daß sie zufolge Analyse, Mol.-Gewichtsbestimmung und der Drehung identisch erscheint mit einer Säure, die aus der Succinoabietinolsäure ebenfalls durch Laugeneinwirkung entsteht.

Man sieht also, daß die schonende Aufarbeitung des Bernsteins trotz ihrer Umständlichkeit dann ihre Bedeutung hat, wenn es darauf ankommt, native, möglichst wenig verunreinigte Einzelaktionen herauszuarbeiten.

Experimenteller Teil.

Der Bernstein (*succinum grus.* der Fa. MERCK) wurde zerkleinert und in Chargen zu je 750 g in je einem 1500 cm³ Kolben in CO₂-Atmosphäre unter Ligroin gesetzt und bei 60° 24 Stunden stehen gelassen. Der Extrakt I wurde einen Monat hindurch täglich abgegossen, später jeden zweiten und schließlich nur jeden dritten Tag. Gesamtdauer der Extraktion 2 Monate.

Anschließend extrahierte man unter den gleichen Bedingungen mit Äther und engte die gesammelten Ätherauszüge auf 700 cm³ ein. Extrakt II Rohausbeute ca. 7 g von einer Charge.

Succinoabietinolsäure.

14 g Rohsäure, in 700 cm³ Äther gelöst, wurden auf drei Scheidetrichter verteilt und unter Stickstoff mit dem halben Volumen einer 2%igen Kaliumcarbonatlösung erschöpfend ausgeschüttelt. Starke Emulsion.

Um die Harzsäure der Alkalieinwirkung ehestens zu entziehen wurden die Kaliumcarbonatausschüttelungen in zwei gleiche Teile geteilt und aus der einen Hälfte mit 2-norm. Salzsäure und aus der anderen durch 5%ige Citronensäure die Säure zur Abscheidung gebracht. Säurezusatz nur bis zur Lackmusreaktion. frisch gefällte Säure wurde sofort in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft und der Abdampfrückstand in einer Mischung gleicher Teile Alkohol und Aceton gelöst. Man brachte die beiden Anteile (mit Citronensäure und Salzsäure gefällte Säure) auf ein Volumen von je 40 cm^3 und trug sie in Portionen zu je 20 cm^3 jeweils unter kräftigem Rühren in 750 cm^3 einer 1%igen NaCl-Lösung ein. Der Elektrolytzusatz ist wesentlich, um die Säure in gut filtrierbarer Form abzuscheiden. Dies erreicht man natürlich auch durch Salzsäurezusatz, doch wurde im Hinblick auf eine möglichst schonende Aufarbeitung Säurezusatz deshalb vermieden, weil die Fällung mehrere Stunden stehen muß, um leichter filtrierbar zu werden. Zwecks guter Abscheidung ist wesentlich, die Harzsäurelösung nur tropfenweise in die NaCl-Lösung einzutragen. Sämtliche Manipulationen wurden nach Möglichkeit im Stickstoff- bzw. Kohlensäurestrom vorgenommen. Die gut über Phosphorpentoxyd bei 0.15 mm und Raumtemperatur getrockneten Proben schmelzen bei 105° .

Unabhängig von dieser Aufarbeitung ließ sich durch ein zweites Verfahren erweisen, daß dieses zur gleichen Säure führt.

2 g Trockenrückstand von II wurden in 40 cm^3 reinstem, fluoreszenzfreiem Benzol aufgenommen und auf nicht aktiviertes Aluminiumoxyd gegossen ($h=15$, $d=1\text{ cm}$). Es treten zwei Zonen auf, die mit Essigester entwickelt wurden. Die obere Zone A fluorescierte im Hg-Licht hellgelb, die untere B blau; sie waren somit leicht zu trennen.

Das Eluieren von A gelingt nicht mit Alkohol allein, sondern erst nach vorherigem Befeuchten des Aluminiumoxyds mit wenigen Tropfen einer verdünnten Sodalösung. Nach Filtrieren des Eluats von A durch ein Blaubandfilter fällt man die Säure durch Eintragen in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser, nimmt sofort mit Äther auf, wäscht den Äther mit Wasser und verdampft diesen. Der Ätherrückstand wird mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Aceton aufgenommen, wie oben durch Eintragen in eine 1%ige NaCl-Lösung ausgefällt, filtriert

und bei 0'15 mm getrocknet. Nach Möglichkeit alles in Stickstoffatmosphäre.

0'01555, 0'02321, 0'01658 g Sbst.: 0'04254, 0'06302, 0'04532 g CO₂, 0'01278 0'01946, 0'01410 g H₂O.

C₂₅H₄₀O₄, Ber. C 74'20, H 9'97.

Gef. „ 74'61, 74'05, 74'55, H 9'20, 9'38, 9'52.

0'02737, 0'0294 g Sbst. in 2 cm³ abs. Alkohol im 10 cm Rohr $\alpha = 0'32, 0'34^\circ$
 $[\alpha]_D^{20} = 23'38, 23'13^\circ$.

0'0879, 0'0294, 0'0664, 0'0155, 0'0109 g Sbst. in 10'50, 10'50 g Eisessig, kryoskopisch, 19'93 g Aceton ebullioskopisch, 0'1482 g, 0'1151 g Campher.

$\Delta = 0'09, 0'035, 0'015, 9'00, 9'00^\circ$.

Mol. Gew. Ber. 404'32.

Gef. 361, 311, 380, 425, 422.

0'2233, 0'2426 g Sbst. verbrauchen 5'33, 5'91 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. NaOH Fakt. 1'001 in ca. 100 cm³ Alkohol-Acetonlösung 1 : 1, die 0'03 cm³ Lauge verbraucht: mit Naphtholphthalein.

Äquival. Gew. Ber. 404'32.

Gef. 421, 413.

Titriert wurde in der Kälte, erst in der Nähe des Umschlagpunktes in der Hitze.

4'631 mg Sbst.: 0'512 cm³ CH₄, 0°, 760 mm.

Mol. Gew. Ber. 404'32.

Gef. 421.

Methylierung.

1'5 g Säure wurden in Ätherlösung mit Diazomethan versetzt, die Ätherlösung mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und mit NaCl getrocknet. Der Ätherrückstand wurde mit Aceton aufgenommen und durch Eintropfen in eine 1%ige NaCl-Lösung wieder ausgefällt. Nach zweimaligem Umlösen ist der Schmp. 75°.

0'1614 g Sbst.: 0'0870 g AgJ.

OCH₃C₂₆H₄₂O₄, Ber. 7'36.

Gef. 7'12.

Laugenspaltung der Säure.

1 g Succinoabietinolsäure wurde mit 100 cm³ einer 5%igen methylalkoholischen Kalilauge im Stickstoffstrom zwei Stunden am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Die braun gewordene Lösung wurde in das doppelte Volumen Wasser eingetragen und der Methylalkohol im Vakuum entfernt. Nach Ansäuern mit 5%iger Citronensäure wurde filtriert, der Niederschlag in Äther auf-

genommen und dreimal mit einer ges. Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach neuerlichem Ansäuern mit Citronensäure wurde wieder ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der Ätherrückstand wurde nun in einer Mischung von gleichen Teilen Aceton und Alkohol gelöst und durch Eintragen in eine 1%ige wäßrige NaCl-Lösung ausgefällt. Schmp. bei 120° nach Sintern bei 110°.

Ebenso wurde die Ätherlösung des indifferenten Spaltprodukts zur Trockene gebracht, mit Alkohol-Acetonmischung aufgenommen und wie die Säure zur Abscheidung gebracht. Beide Substanzen sind schwach gelb gefärbt.

0'01602, 0'003496 g Sbst.: 0'04297, 0'009321 g CO₂, 0'01369, 0'003066 g H₂O.

Gef. C 73'15, 72'72, H 9'56, 9'81.

$[\alpha]_D^{19} = 29'70^\circ$ in Alkohol.

0'0233 g Säure in 0'1145 g Campher $\delta = 18^\circ$. Mol. Gew. gef. 413. 0'00625 g Säure geben 0'620 cm³ CH₄.

Ausbeute an indifferentem Anteil 0'3 g. Schmp. 105° nach Sintern bei 100°.

3'117 mg Sbst.: 9'225 mg CO₂, 3'045 mg H₂O.

Gef. C 80'72, H 10'93.

Ein gleicher Versuch wurde mit 10%iger KOH angesetzt, er zeigte ein gleiches Ergebnis; bemerkenswert ist, daß bei beiden Versuchen deutlich Borneolgeruch wahrzunehmen war. Beim Einsatz obiger Mengen war es jedoch in Substanz nicht faßbar.

Salpetersäureabbau der Succinobietinol-Säure.

10 g wurden mit 50 g Salpetersäure $d = 1'18/20$ Stunden in einer mit Uhrglas bedeckten Kristallisierschale auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach Zusatz von 30 cm³ Salpetersäure $d = 1'40$ wird die gleiche Behandlung 20 Stunden fortgesetzt und schließlich wurden 40 cm³ Salpetersäure $d = 1'52$ in kleinen Anteilen zugegeben. Nach weiterem 40stündigen Verweilen verdampft man die Salpetersäure vorsichtig und dampft nach wiederholtem Wasserzusatz immer wieder möglichst ein. Der viskose Rückstand von etwa einem Gramm geht zum größten Teil in Ätherlösung, die dann zwecks Abtrennung der Säuren mit Natriumbicarbonat ausgeschüttelt wurde. Der Bicarbonatauszug wird mit 2-norm. Salzsäure angesäuert und wegen der

großen Wasserlöslichkeit der Säuren 200 Stunden im Extraktor mit Äther behandelt.

Der Ätherextrakt wurde zur Trockene gebracht und ein kristallinischer Rückstand mit eisgekühltem Äther gewaschen. In Äther unlösliche Kristalle schmelzen bei 182° und geben mit Bernsteinsäure keine Depression.

Die Ätherlösung wurde verdampft und ihr Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 0·2 mm gingen folgende Fraktionen über: *a*) bis 140° Kristalle, *b*) zwischen 145 und 155 ein von Kristallen durchsetztes Öl, *c*) zwischen 210 und 220° Kristalle.

a) wurde mit Petroläther gewaschen, mit Aceton gelöst und schließlich mit Äther unter Druck umkristallisiert. Mikroschmp. nach KOFLER 119—120°.

3·041 mg Sbst.: 5·491 mg CO₂, 1·255 mg H₂O.

Gef. C 49·24, H 4·62.

b) Das Öl ließ sich durch Methanol von den Kristallen abtrennen; es wurde mehrfach bei 0·15 mm und 145—155° destilliert.

0·02730, 0·03060 g Sbst.: 0·05141, 0·05750 g CO₂, 0·01589, 0·01775 g H₂O.

Gef. C 51·35, 51·25, H 6·51, 6·49.

Die in Methanol schwer löslichen Kristalle schmelzen bei 292°.

c) wurde aus Substanzmangel in eine Kapillare sublimiert und aus dieser verbrannt.

2·426 mg Sbst.: 5·205 mg CO₂, 1·115 mg H₂O.

Gef. C 58·51, H 5·14.

Braunsteinoxydation der Succinoabietinolsäure.

15 g Säure wurden mit 200 g Braunstein und 220 cm³ Eisessig versetzt und nach Zugabe von 370 cm³ konz. Schwefelsäure und 220 cm³ Wasser 20 Stunden am Wasserbad erhitzt, schließlich am Sandbad gekocht. Die Essigsäure wurde mit Wasserdampf abgeblasen und die schwefelsaure Lösung nach dem Filtrieren vom Braunstein im Extraktor 200 Stunden mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung schüttelte man dreimal mit Natriumbicarbonatlösung aus, säuerte die wäßrige Lösung an und extrahierte neuerlich mit Äther. Der Ätherrückstand gab bei 0·15 mm die Fraktion *a*) bis 140° Kristalle, *b*) bis 230° zerfließliche Kristalle und *c*) bei 270° weiße Kristalle.

- a) Schmp. 181°; mit Bernsteinsäure keine Depression;
 b) wurde nicht untersucht;
 c) nach mehrfacher Sublimation Vak. Schmp. 365 bis 380°.

3'558 mg Sbst.: 7'676 mg CO₂, 1'245 mg H₂O.

Gef. C 58'84, H 3'92.

Untersuchung des Ligroinauszugs I.

20 g des ursprünglichen Ligroinextrakts I, gelöst in 500 cm³ Ligroin, wurden auf eine Säule (h = 30 cm, d = 1½ cm) von nicht aktiviertem Aluminiumoxyd aufgegossen und mit Ligroin entwickelt. Auf die Flüssigkeitsoberfläche sowie durch den Saugkolben wurde CO₂ geleitet. Es waren 2 im UV-Licht fluoreszierende Zonen I' und II' zu bemerken. Da Eluierungsversuche mit den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln nicht wunschgemäß verliefen, mußte mit 3%iger alkoholischer Salzsäure eluiert werden. Erwähnt sei, daß das Aluminiumoxyd durch andere Adsorptionsmittel, wie Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, und Rohrzucker nicht zu ersetzen war.

Durch Eingießen der Eluate in Wasser erhielt man eine Harzabscheidung, die sofort in Äther aufgenommen und getrocknet wurde. Nach Verdampfen des Äthers wurde in Alkohol gelöst und diese Lösung tropfenweise unter kräftigem Rühren in eine 1%ige wäßrige NaCl-Lösung eingetragen.

Beide Zonen wurden gleichartig aufgearbeitet. Zone I' enthält die Succinoabietinolsäure Schmp. 105°.

0'01092 g Sbst.: 0'02996 g CO₂, 0'00937 g H₂O.

C₂₂H₄₀O₄. Ber. C 74'20, H 9'97.

Gef. „ 74'82, „ 9'60.

Zone II'.

0'02140, 0'01126 g Sbst.: 0'06167, 0'03248 g CO₂, 0'02039, 0'01086 g H₂O. —
 0'0106, 0'01212 g Sbst. in 0'1147, 0'1561 g Campher = 10'5, 9'0°.

Gef. C 78'58, 78'67, H 10'66, 10'79.

Mol. Gew. Gef. 322, 315. $[\alpha]_D^{20} = 24'16^\circ$.

Behandlung von I mit alkoholischer Kalilauge.

1 g I wurde mit 80 cm³ 1%iger methylalkoholischer Kalilauge 24 Stunden unter Durchleiten von Stickstoff am Wasserbad zum Sieden erhitzt und dann in ein mehrfaches Volumen Wassers eingegossen. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase zur Entfernung eventuell mitgelöster Säure mit Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die Ätherlösung von I neigt stark zu Gelbbildung.

Die wäßrige Phase wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Ätherrückstand wurde in Alkohol aufgenommen und durch Eintropfen in wäßrige 1%ige NaCl-Lösung abgeschieden; schließlich trocknete man bei Raumtemperatur und 0'15 mm über Phosphorpenoxyd.

Säure: Ausbeute 0'30 g.

0'01377 g Subst.: 0'03682 g CO₂, 0'01179 g H₂O. — 0'0130 g Subst.: in 0'1224 g Campher, $\delta=9^\circ$.

Gef. C 72'93, H 9'58. Mol. Gew. 435.

Indifferenten Teil: Ausbeute 0'45 g.

3'093 mg, 0'01674 g Subst.: 9'005 mg, 0'04862 g CO₂, 2'814 mg, 0'01573 g H₂O.

Gef. C 79'42, 79'21, H 10'18, 10'51.