

# Über das Brein aus Manila-Elemiharz

Von

H. LIEB, M. MLADENOVIC und T. HOFFMANN

Aus dem Med. Chem. Institut der Universität in Graz und dem Chem. Institut der Universität in Zagreb

(Eingegangen am 26. 9. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 10. 1940)

Das *Brein* wurde zuerst aus dem Harze des Pechbaumes *Arbol a brea* von BAUP<sup>1</sup> isoliert. Er gewann es aus den Rückständen nach Abtrennung der Hauptmenge des Amyrins durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels. BAUP beschrieb das Brein als eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche, in Prismen kristallisierende Substanz vom Schmp. 187°. Die Beschreibung war nur unvollständig.

Etwa 50 Jahre später gewann VESTERBERG<sup>2</sup> das Brein ebenfalls aus den Mutterlaugen nach der Abtrennung des Amyrins. Sein Produkt war aber reiner und schmolz bei 216–217°. Aus Benzol umkristallisiert, enthielt es zwei Mol Kristallbenzol. Es war auch optisch aktiv rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +65.5^\circ$ ). Durch Acetylierung gewann VESTERBERG die Diacetylverbindung, wodurch er den Beweis erbrachte, daß das Brein ein zweiwertiger Alkohol ist. Mit Brom behandelt, entfärbte sich zwar die Lösung, aber unter Bromwasserstoffentwicklung. Sie gab keine Jodzahl nach HÜBL. VESTERBERG nahm deshalb an, daß im Brein keine Äthylen-doppelbindung vorhanden ist. Nach seiner Annahme handelt es sich beim Brein wahrscheinlich um ein Oxyamyrin, das aber verschieden von Oxyamyrin ist, welches durch Chromsäureoxydation aus Amyrinacetat gewonnen wird.

Schließlich gewann auch A. ROLLETT<sup>3</sup> das Brein durch ein etwas abgeändertes Verfahren bei der Isolierung. Durch weitgehendes Abdestillieren des Lösungsmittels, nachdem die Hauptmenge des Amyrins entfernt worden war, erhielt er eine honigartige Masse, aus der sich nach längerem Stehen ein Produkt abschied, welches aus Alkohol umkristallisiert höchstens bei 190° schmolz. Erst durch Umkristallisieren aus Eisessig gewann ROLLETT das Brein vom Schmp. 218–219°. Es kristallisierte in

<sup>1</sup> Jahrber. Chem. 1851, 528.

<sup>2</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 39 (1906) 2468.

<sup>3</sup> Mh. Chem. 53/54 (1929) 231, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 138, (1929) 231.

perlmutterglänzenden Kristallen. Aus Alkohol umkristallisiert, enthielt es ein Mol Kristallalkohol.

ROLLETT stellte dann das Acetylderivat dar. Dieses schmolz bei  $195^{\circ}$  und war dem Acetylderivat VESTERBERGS vollkommen gleich. Er stellte auch das Dibenzoylprodukt des Breins dar, welches bei  $209-210^{\circ}$  schmolz und aus Alkohol umkristallisiert, mit einem Mol Alkohol kristallisierte. ROLLETT'S Oxydationsversuche mit Chromsäureanhydrid führten zu einem Produkt, welches bei  $161-163^{\circ}$  schmolz. Aus seinen Analysenergebnissen konnte er nicht entscheiden, ob ein Diketon oder ein Ketonalkohol vorlag. Auch das dargestellte Oxim lieferte keine eindeutigen Resultate. Diese stimmen aber doch besser auf einen Ketonoximalkohol oder ein Diketon-monoxim, schließen aber das Diketon-dioxim aus.

Es gelang uns auch, das Brein in größeren Mengen zu isolieren. Dieses wurde nach der Methodik von VESTERBERG und auch von ROLLETT isoliert. Es konnte aber auch nach einer etwas abgeänderten Methode Brein in größerer Menge erhalten werden. Diese bestand darin, daß man aus dem Harz das ätherische Öl entfernte, dann die Hauptmenge des Amyrins durch Behandeln des Harzkuchens mit kaltem Alkohol und schließlich die alkoholische Harzlösung durch Wasserdampfdestillation vom Alkohol befreite. Der zurückgebliebene Harzkuchen wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Harzsäuren mit wäßriger Lauge extrahiert. Bei dieser Extraktion scheidet sich allmählich an der Berührungsstelle der zwei Flüssigkeiten eine Zwischenschicht aus, die langsam kristallinisch wird und sich nach längerer Zeit durch die ganze untere Tetrachlorkohlenstoffschicht abscheidet. Diese Zwischenschicht bestand nach unseren Untersuchungen aus einer größeren Menge Amyrin, dem in den meisten Fällen Brein reichlich beigemischt war. Aus diesem Gemisch konnte Brein durch Umkristallisieren aus Eisessig gewonnen werden.

Nach unseren Erfahrungen hat diese Isolierungsmethode vor anderen den Vorteil, daß sie einigermaßen darauf schließen läßt, ob aus dem Harz Brein überhaupt isolierbar ist; denn nicht in jedem der von uns verarbeiteten Harze konnten wir Brein finden.

Das von uns durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig gewonnene Brein schmolz konstant bei  $220^{\circ}$ . Auch wir konnten zu diesem Produkt erst durch Umkristallisieren aus Eisessig gelangen. Entgegen den Angaben von ROLLETT

konnten wir aber feststellen, daß ganz reines Brein vom Schmp. 220° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol keinen Kristallalkohol enthält.

Das daraus dargestellte *Acetylderivat* war ganz gleich dem Acetylbrein von VESTERBERG und ROLLETT. Die Acetylbestimmungen gaben Werte, die dem Diacetylbrein entsprachen. Das Diacetylbrein dreht stark nach rechts ( $[\alpha]_D = +215^\circ$ ).

Wir wiederholten die Oxydationsversuche von ROLLETT. Es gelang uns, das *Oxydationsprodukt* vom Schmp. 164° zu fassen, das in farblosen Nadeln kristallisierte. Es wurde auch das *Oxim* dieses Produktes dargestellt, welches bei 246° schmilzt und rechtsdrehend ist ( $[\alpha]_D = +104^\circ$ ). Nach den Analysen von ROLLETT, wie auch nach unseren eigenen Analysen dieser Produkte bestand die Möglichkeit, daß bei der Oxydation nicht beide alkoholischen Gruppen oxydiert wurden. Aus diesem Grunde haben wir die Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs durchgeführt. Die Resultate lassen die Annahme zu, daß im Oxydationsprodukt noch eine freie alkoholische Gruppe vorhanden ist. Demnach ist es als sehr wahrscheinlich anzunehmen, daß im Brein sowohl eine sekundäre alkoholische Gruppe enthalten ist, die zum Keton oxydiert wird, als auch eine tertiäre alkoholische Gruppe, die nicht oxydiert wird. Von dem Oxydationsprodukt wurde auch das *2,4-Dinitrophenylhydrazon* dargestellt, das sich als eine gefärbte Substanz leicht chromatographisch reinigen läßt. Auch bei diesem Produkt läßt sich aus den Analyseergebnissen auf nur eine Carbonylgruppe schließen. Die Versuche, die nicht oxydierte Hydroxylgruppe im Oxydationsprodukt zu acetylieren, schlugen wahrscheinlich aus sterischen Gründen fehl.

Bei der Oxydation von Brein mit größeren Mengen von Chromtrioxyd gelang es uns, ein *gelbes Oxydationsprodukt* zu fassen. Obwohl auch ROLLETT mit einem Überschuß von Oxydationsmittel arbeitete, bemerkte er das Entstehen dieses Produktes nicht und konnte nur die Bildung einer sehr geringen Menge eines farblosen Produktes feststellen. Das von uns erhaltene gelbe Oxydationsprodukt konnte bisher nicht in kristallinischer Gestalt erhalten werden. Wir reinigten es deswegen so, daß wir es mehrere Male aus alkoholischer Lösung durch Wasser fällten. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs wurde festgestellt, daß etwa ein Mol Methan entwickelt wurde und ein Mol Grignardreagens gebunden wurde. Demnach wäre dieses Produkt auch ein Ketonalkohol.

Von dem gelben Oxydationsprodukt wurde das Oxim dargestellt. Es war ebenfalls von rein gelber Farbe und konnte in schönen Kristallnadeln erhalten werden, die unter Zersetzung bei 254° schmolzen. Auch dieses Oxim war rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = +82.4^\circ$ ). Die Analysenergebnisse deuten auf eine Spaltung des Breins. Es kann angenommen werden, daß die Oxydation an jener Stelle weiterging, an welcher sich früher die sekundäre alkoholische Gruppe befand, bzw. die Ketongruppe des weißen Oxydationsproduktes. Wahrscheinlich wurde eine Seitenkette von fünf Kohlenstoffatomen, an der sich auch die sekundäre alkoholische Gruppe befand, abgebaut. Auf analoge Weise konnte auch die Seitenkette des Cholesterins durch Oxydation abgebaut<sup>4</sup> und aus der Mutterlauge das Methylhexylketon isoliert werden. Beim Brein konnten wir aber bei der Wasserdampfdestillation kein flüchtiges Produkt der Spaltung isolieren. Es ist möglich, daß in unserem Falle eine aliphatische Säure von zwei bis fünf Kohlenstoffatomen entstand, die nicht nachgewiesen werden konnte, da sie sich in einem Gemisch mit der im Überschuß bei der Oxydation verwendeten Essigsäure befand. Auch eine Spaltung der Breinringe könnte in Betracht kommen. In diesem Falle müßte aber entweder ein Diketon oder eine Dicarbonsäure entstehen.

Da bei der Oxydation tatsächlich eine Ketongruppe entstand, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß die Seitenkette mit dem anderen Teil des Moleküls über ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Es darf ferner angenommen werden, daß die Doppelbindung beim Brein konjugiert ist mit der Doppelbindung bei CO. Wird nämlich das gelbe Oxydationsprodukt mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so verschwindet die gelbe Farbe, da aller Wahrscheinlichkeit nach die CO-Gruppe zur CHOH-Gruppe reduziert wird.

Das gelbe Oxydationsprodukt zeigt saure Eigenschaften, obwohl es keine Carboxylgruppe enthält. Es ist nämlich in Lauge löslich und wird daraus mit Säuren wieder gefällt. Bei der Titration werden aber nur etwa 30% der Lauge verbraucht, die für ein Äquivalent der Säure nötig ist. Hingegen verbraucht die aus alkalischer Lösung gefällte Substanz etwa 80% der nötigen Lauge. Die Ursache des Verbrauches von Lauge kann man in der allenfalls vorhandenen Methylengruppe, die sich neben der Carbonylgruppe oder zwischen Carbonyl und der

<sup>4</sup> LETTRÉ und INHOFFEN, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe (1936) 37; A. WINDANS und C. RESAU, Ber. dtsch. chem. Ges. 46 (1913) 1246.

tertiäralkoholischen Gruppe befindet, vermuten. Es ist auch möglich, daß es sich bei dem gelben Oxydationsprodukt um eine Substanz mit Keton-Enol-Tautomerie handelt.

Die Untersuchungen dieser ohne Zweifel sehr interessanten Substanz werden fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

#### Isolierung und Reindarstellung des Breins.

In Portionen von 500 g wurde das Elemiharz mit 22%igem Alkohol nach FLÜCKIGER behandelt, um Bryoidin zu isolieren. Dann wurde das ätherische Öl durch Wasserdampfdestillation entfernt, das zurückgebliebene Harz mit kaltem Alkohol behandelt. Unlöslich blieb die Hauptmenge des Amyrins. In Lösung befinden sich die Säuren, der Rest von Amyrin und andere Produkte, unter ihnen auch Brein. Aus der Lösung wurde der Alkohol mit Wasserdampf entfernt, der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit wäßriger Lauge die Säuren extrahiert. Die vollständige Extraktion dauerte etwa sechs Wochen. Während dieser Zeit schied sich an der Zwischenschichte ein kristallinischer Niederschlag ab, der sich noch reichlicher ausscheidet, wenn man länger stehen läßt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wäßrigem Alkohol etwas gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus 5 kg Harz wurden gewöhnlich 300 g dieses Produktes gewonnen. Dieses wird dann in Eisessig gelöst. Nach etwa 24 Stunden scheiden sich Kristalle ab, die sich schon dem Aussehen nach stark von Amyrinkristallen unterscheiden. Der Schmp. des Rohbreins lag bei 180—190°. Aus der Mutterlauge können durch weiteres Eindampfen noch weitere Mengen von Brein erhalten werden. Die weitere Reinigung wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig vorgenommen und schließlich Kristalle erhalten, die konstant bei 220° schmolzen. Der Schmp. konnte auch durch Umkristallisieren aus anderen Lösungsmitteln nicht höher gebracht werden. Es wurden in einem Falle 29 g reines Brein erhalten, was ungefähr 0,6% des verwendeten Harzes ausmachte.

Brein löst sich sehr leicht in Chloroform, warmer Essigsäure und Alkohol, leicht in Äther, Aceton, kaltem Alkohol und heißem Benzol, löst sich schwer in Petroläther, kaltem Aceton und kalter Essigsäure.

Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2'735 mg Sbst.: 8'14 mg CO<sub>2</sub>, 2'21 mg H<sub>2</sub>O. — 3'709 mg Sbst.: 11'05 mg CO<sub>2</sub>, 3'85 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (442'4). Ber. C 81'37, H 11'39.  
Gef. „ 81'17, 81'25, „ 11'50, 11'62.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach SOLTYS:

8'254 mg Sbst.: 0'82 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (760 mm, 0°). — 9'595 mg Sbst.: 0'90 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (760 mm, 0°).

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub> (442'4). Ber. 0'456 für 2 aktive H-Atome.  
Gef. 0'447, 0'422.

Bestimmung der spezifischen Drehung im Chloroform als Lösungsmittel:  
d = 1'480, p = 1'699, l = 100 mm, α<sub>D</sub><sup>23°</sup> = +1'12°, [α]<sub>D</sub><sup>23°</sup> = +143'4°.

### Diacetylbrein.

1 g Brein wird in 6 cm<sup>3</sup> einer Mischung gleicher Teile Pyridin und Essigsäureanhydrid gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung wird dann in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt wird dann aus Alkohol und Aceton bis zum konstanten Schmp. von 199° umkristallisiert. Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol, heißer Essigsäure, leicht in Aceton, Alkohol, kaltem Eisessig, schwer in Petroläther.

Für Analysen wurde das Produkt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

3'817 mg Sbst.: 10'85 mg CO<sub>2</sub>, 3'61 mg H<sub>2</sub>O. — 3'759 mg Sbst.: 10'65 mg CO<sub>2</sub>, 3'56 mg H<sub>2</sub>O.

13'294 mg Sbst. verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach PREGI-SOLTYS 5'08 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH. — 12'870 mg Sbst. verbrauchten 4'77 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77'51, H 10'34, CH<sub>3</sub>CO 16'34.  
Gef. „ 77'52, 77'27, „ 10'58, 10'60, „ 16'43, 15'94.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Chloroform als Lösungsmittel:  
d = 1'475, p = 2'513, l = 100 mm, α<sub>D</sub><sup>23°</sup> = 2'46°, [α]<sub>D</sub><sup>23°</sup> = +215'0°.

Oxydationsprodukt von Brein (weißes Produkt).

1 g Brein wurde in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst, eine Auflösung von 0'25 g Chromsäure in 80%iger Essigsäure zugesetzt, etwa 2 Stunden bei 40° stehen gelassen und dann in viel Wasser gegossen. Der entstandene grünlich-weiße Niederschlag wurde nach dem Waschen mit Wasser noch feucht in möglichst wenig Alkohol gelöst. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung wurde das Produkt in kristallinischer Gestalt erhalten. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 164°, und löst sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.  
 2'611 mg Sbst.: 7'81 mg CO<sub>2</sub>, 2'59 mg H<sub>2</sub>O. — 3'165 mg Sbst.: 9'46 mg CO<sub>2</sub>,  
 3'18 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81'74, H 10'99.

Gef. „ 81'68, 81'43, „ 11'10, 11'24.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Solvys:

13'410 mg Sbst. entwickeln 0'67 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> und binden 0'64 cm<sup>3</sup> Reagens (760 mm 0°).

13'195 „ „ „ 0'69 „ „ „ „ 0'68 „ „ (760 mm 0°).

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O·OH (440'4). Ber. H 0'229, O 3'63.

Gef. „ 0'225, 0'235, „ 3'41, 3'68.

Oxim des weißen Oxydationsproduktes des Breins.

0'5 g Oxydationsprodukt in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol und eine konz. wäßrige Lösung, die 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1'5 g wasserfreies Natriumacetat enthielt, wurden 3 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte ein Teil des Oxims in farblosen Nadeln. Aus den Mutterlaugen wurden weitere Mengen des Oxims durch Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser und Umkristallisieren des Niederschlages aus Alkohol gewonnen. Das Oxim schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Es löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther.

Für die Analysen wurde das Produkt im Vakuum bei 100° getrocknet.  
 3'647 mg Sbst.: 10'54 mg CO<sub>2</sub>, 3'50 mg H<sub>2</sub>O. — 3'734 mg Sbst.: 10'88 mg CO<sub>2</sub>,  
 3'69 mg H<sub>2</sub>O. — 2'059 mg Sbst.: 0'055 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 23°). — 8'950 mg Sbst.:  
 0'267 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (731 mm, 22°).

C<sub>30</sub>H<sub>49</sub>O<sub>2</sub>N (455'4). Ber. C 79'05, H 10'85, N 3'07.

Gef. „ 78'82, 79'47, „ 10'74, 11'06, „ 3'03, 3'02.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Chloroform als Lösungsmittel:

$d = 1'478$ ,  $p = 1'888$ ,  $l = 100 \text{ mm}$ ,  $\alpha_D^{23} = +0'09^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23} = +10'4^\circ$ .

2,4-Dinitrophenylhydrazon des weißen Oxydationsproduktes des Breins.

Eine Lösung von 0'5 g Oxydationsprodukt in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol wurde 3 Minuten mit einer Lösung von 0'5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 50 cm<sup>3</sup> Alkohol gekocht und nach Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure noch 1 Minute erwärmt. Die Lösung wurde dann in viel Wasser gegossen und der erhaltene Niederschlag an der Luft und dann im Vakuum über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Die weitere Reinigung wurde chromatographisch fortgesetzt. Zu diesem Zwecke wurde 0'2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazon in 200 cm<sup>3</sup> Petroläther gelöst und am aktivierten Talkum chromatographiert (3 × 20). Es entstanden zwei Schichten, eine obere breitere, dunkelbraun gefärbte und eine untere schmalere, gelb gefärbte. Die obere

Schichte wurde im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, der ätherischen Lösung 5  $cm^3$  Alkohol zugesetzt und der Äther abdestilliert. Nach 24stündigem Stehen schieden sich nadelförmige, rote Kristalle ab, die unter Zersetzung bei 201° schmolzen. An der unteren Schicht konnte das Reagens isoliert werden.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum über  $CaCl_2$  getrocknet.  
 3·138 mg Sbst.: 8·06 mg  $CO_2$ , 2·43 mg  $H_2O$ . — 2·633 mg Sbst.: 6·74 mg  $CO_2$ ,  
 1·92 mg  $H_2O$ . — 2·633 mg Sbst.: 0·213  $cm^3$   $N_2$  (149 mm, 22°).

$C_{28}H_{52}O_3N_4$  (620·4). Ber. C 69·63, H 8·45, N 9·03.  
 Gef. „ 70·05, 69·81, „ 8·67, 8·35, „ 9·22.

### Das gelbe Oxydationsprodukt des Breins.

2 g Brein wurden in 30  $cm^3$  Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 20  $cm^3$  80%iger Essigsäure in der Wärme behandelt. Zum Schluß war die Lösung von überschüssigem Chromsäureanhydrid rotbraun gefärbt. Es wurde dann noch 15 Minuten erhitzt, die Lösung abgekühlt und in viel Wasser gegossen. Der grünlich gefärbte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Da das Produkt nicht kristallinisch erhalten werden konnte, wurde es durch mehrmaliges Füllen der alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt. Die gleiche Verbindung wurde auch durch Oxydation des weißen Oxydationsproduktes erhalten.

Die gelb gefärbte Lösung des Oxydationsproduktes wurde mit Zink und konzentrierter Essigsäure behandelt. Die gelbe Farbe verschwand rasch.

Für die Titration wurde die Substanz im Vakuum über NaOH getrocknet.  
 14·570 mg Sbst. in 10  $cm^3$  neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten (Phenolphthalein als Indikator) 1·25  $cm^3$  n/100 NaOH. — 14·370 mg verbrauchten unter denselben Bedingungen 1·16  $cm^3$  n/100 NaOH.

Für  $C_{25}H_{38}O_2$  findet man, daß 31·77, bzw. 29·89% des Produktes als Säure reagiert.

0·2 g des gelben Oxydationsproduktes wurden in 10  $cm^3$  1%iger NaOH gelöst und mit Salzsäure gefällt. Es wurde ein dunkelgelb gefärbtes Produkt erhalten, das gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum über NaOH getrocknet wurde.

Titration: 12·305 mg Sbst. in 10  $cm^3$  neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten (Phenolphthalein als Indikator) 2·70  $cm^3$  n/100 NaOH. — 11·492 mg Sbst. verbrauchten unter denselben Bedingungen 2·59  $cm^3$  n/100 NaOH.

Für  $C_{25}H_{38}O_2$  (370·3) wurde gefunden, daß 81·25, bzw. 83·16% des Produktes als Säure reagiert.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach SOLTYS:

12'150 mg Sbst.: 0'73 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (760 mm 0°) und binden 0'73 cm<sup>3</sup> Reagens.

19'677 mg Sbst.: 1'23 cm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> (760 mm 0°) „ „ 1'29 cm<sup>3</sup> „

O=C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>OH (370'3). Ber. H 0'272.

Gef. „ 0'270, 0'281.

Ber. O=4'32.

Gef. „ =4'68, 4'29.

Oxim des gelben Oxydationsproduktes vom Brein.

1 g des gelben Oxydationsproduktes wurde nach der beim weißen Oxydationsprodukt angegebenen Vorschrift oximiert. Die erhaltene Substanz kristallisierte in gelben Nadeln, welche einige Male aus Alkohol umkristallisiert, konstant bei 254° unter Zersetzung schmolzen.

Das Oxim löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther.

Für die Analysen wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.  
3'587 mg Sbst.: 10'20 mg CO<sub>2</sub>, 3'27 mg H<sub>2</sub>O. — 3'845 mg Sbst.: 10'97 mg CO<sub>2</sub>,  
3'53 mg H<sub>2</sub>O. — 6'617 mg Sbst.: 0'196 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (750 mm, 22°). — 3'885 mg Sbst.:  
0'117 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (730 mm, 24°).

C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N (385'3). Ber. C 77'87, H 10'20, N 3'63.

Gef. „ 77'55, 77'81, „ 10'20, 10'27, „ 3'38, 3'33.

Bestimmung der spezifischen Drehung in Chloroform als Lösungsmittel:

d=1'481, p=1'788, l=100 mm, α<sub>D</sub><sup>23°</sup>=+0'69°, [α]<sub>D</sub><sup>23°</sup>=+82'4°.