

**Über die Zusammensetzung des Pyrolysates von Weihrauch  
„Aden“, dem Gummiharz von *Boswellia carteri* Birdw.,  
1. Mitt.**

**Mathias Pailer<sup>a,\*</sup>, Otto Scheidl<sup>a</sup>, Hans Gutwillinger<sup>a</sup>,  
Erich Klein<sup>b</sup> und Hugo Obermann<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien,  
A-1090 Wien, Österreich

<sup>b</sup> Forschungsabteilung der Dragoco GmbH, D-3450 Holzminden,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 6. Mai 1980. Angenommen 10. Juli 1980)

*Constituents of Pyrolytic Products obtained from Gum Resin of *Boswellia carteri*  
Birdw. (Incense "Aden")*

The pyrolytic products obtained from Incense "Aden" (gum resin of *Boswellia carteri* Birdw.) were separated by Girard-P reagent. Prefractionation of the carbonylic portion was achieved by column chromatography on silica gel by gradient-elution. Subsequent GLC/MS-analysis of the resulting fractions allowed the identification of following substances:  $\alpha$ -campholenaldehyde, cuminaldehyde, carvotacetone, phellandral, *o*-methylacetophenone, carvone, perilla-aldehyde, eucarvone, 1-acetyl-4-isopropenylcyclopentene, piperitone, nopinone, cryptone, verbenone,  $\gamma$ -campholenaldehyde, thujone, myrtenoic acid, *p*-menth-4-en-3-one, 3,6,6-trimethylmorphinan-2-one, myrtenal, 2,4-dimethylacetophenone, pinocamphone or isopinocamphone, isopropylidencyclohexane,  $\alpha$ -amyrenone (2) and 11-keto- $\alpha$ -amyrenone (4).

(Keywords: Carbonylic compounds of pyrolytic products; GLC/MS-Identification; Gum resin of *Boswellia carteri* Birdw.; Incense)

### Einleitung

Das echte Weihrauchharz oder Olibanum (hebr. „lebonah“ bedeutet Milch) stammt vornehmlich von *Boswellia carteri* Birdw. aus der Familie der Burseraceae<sup>1-15</sup>. *Boswellia carteri* Birdw. (Synonym: *Boswellia sacra* Flueck) wird als kleiner Baum mit sieben- bis neunpaarig

\* Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

gefiederten, unterseits oder beiderseits filzig behaarten, wellig gekerbten oder ganzrandigen Blättern beschrieben<sup>8</sup>. *Boswellia carteri* Birdw. ist in Südostarabien und im Somaligebiet beheimatet. Neben *Boswellia carteri* Birdw. gibt es noch eine Reihe anderer Arten der Gattung *Boswellia*, die ebenfalls Weihrauch liefern<sup>1-15</sup>: *Boswellia bhawdajiana* Birdw. (nördl. Somalia), *Boswellia dalzielii* Hutch. (trop. Afrika), *Boswellia odorata* Hutch. (trop. Afrika), *Boswellia papyrifera* Hochst. (Sennar, Äthiopien, Eritrea). Die in Indien beheimatete Art *Boswellia serrata* Roxburgh (= *Boswellia thurifera* Roxb.) liefert den als „Salaigugul“ bekannten „Indischen Weihrauch“<sup>13-15</sup>.

Die Gewinnung des Gummiharzes von *Boswellia carteri* Birdw. erfolgt durch künstliches Einschnneiden der Baumstämme in den Monaten Februar und März. In den beiden darauffolgenden Monaten werden die Einschnitte noch vertieft<sup>13</sup>. Der in der sekundären Rinde, in schizogenen Sekretbehältern befindliche Milchsaft tritt, bedingt durch die angebrachten Verletzungen, aus und erhärtet an der Luft. Die Harzstücke werden abgelesen und an Sammelstellen nach Größe, Farbe und Form sortiert. Die meist tränenförmigen bis runden Körner von blaßgelber bis seltener rötlichgelber Farbe werden als „Olibanum electum“ bezeichnet. Die Handelsware „Olibanum in sortis“ besteht aus unregelmäßigen, unreinen Körnern, in der Regel dunkler, von mehr brauner und grauer Farbe.

Olibanum ist ein echtes Gummiharz<sup>14</sup>, das heißt, es handelt sich um Exkrete, die neben ätherischem Öl und Harz auch beträchtliche Mengen an Polysacchariden enthalten.

Soweit durch Untersuchungen mehrerer Autoren bekannt ist, besteht das Harz zur Hauptsache aus Harzsäuren (freie Oxytriterpensäuren) und Triterpenestern (z. B. Acetate der Oxytriterpensäuren)<sup>16-28</sup>, insgesamt 15—16%, sowie Neutralstoffen<sup>25, 29-33</sup> (Sesqui-, Di- und Triterpene; 45—55%), die nicht oder nur zum Teil wasserdampfflüchtig sind.

Der Polysaccharidanteil<sup>17, 34-36</sup> (wasserlöslicher Schleim und Gummi) von Olibanum beträgt etwa 25—30%.

Durch Destillation mit Wasserdampf erhält man aus Weihrauch etwa 5—9% ätherisches Öl („Weihrauch- oder Olibanumöl“)<sup>3, 7, 9, 11, 12, 14, 15, 29, 37-44</sup> das sich zum überwiegenden Teil aus Mono- und Sesquiterpenen und daneben aus Di- und Triterpenen zusammensetzt.

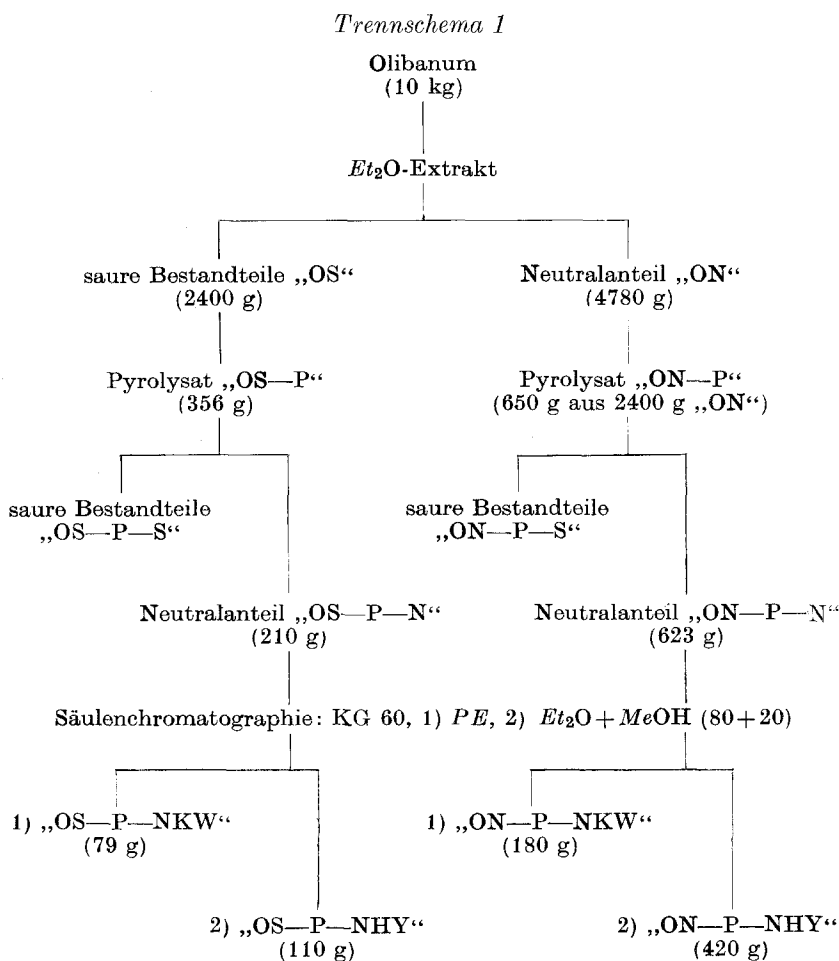
Weihrauch wurde früher auf Grund der ihm zugeschriebenen erwärmenden, desinfizierenden und adstringierenden Eigenschaften zur Behandlung verschiedenster Krankheiten<sup>15, 45-47</sup> verwendet. Seine heutige Bedeutung liegt in der Parfümerie und Kosmetik, wo er wegen seines orientalischen Duftes bzw. seiner fixierenden Wirkung sehr geschätzt wird.

Das Interesse der vorliegenden Untersuchungen galt der Zusammensetzung des Olibanum Pyrolysates, wobei das Hauptaugenmerk auf der qualitativen Analyse der Carbonyl-Fraktion lag. Soweit aus der uns zugänglichen Literatur ersichtlich war, sind die Pyrolyseprodukte des Weihrauchs bisher noch nicht untersucht worden.

## Ergebnisse und Diskussion

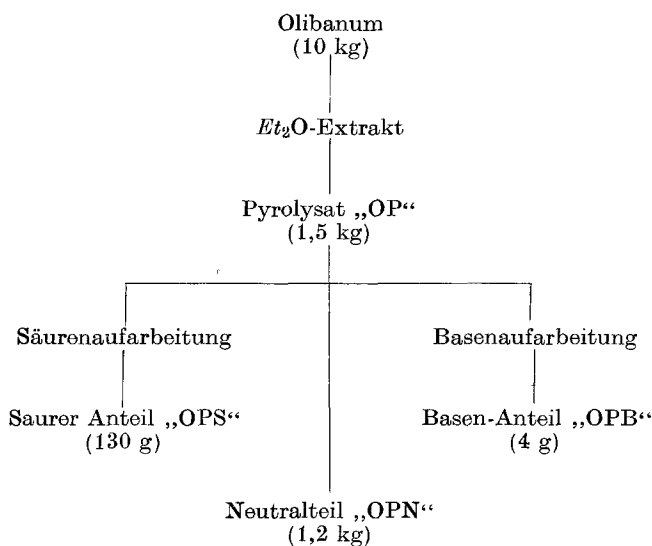
### 1. Pyrolyse und Vortrennung des Pyrolysates

Zur Darstellung des Weihrauchpyrolysates erwies sich auf Grund vergleichender Untersuchungen die Vakuumpyrolyse (Pyrolyse durch Vakuumdestillation bei 0,5–2 mbar) eines Diethyletherextraktes von



Weihrauch als die am besten reproduzierbare und leistungsfähigste Methode. Die günstigsten Pyrolysetemperaturen, bei denen man nach „Weihrauch riechende Produkte“ erhielt, lagen zwischen 250° und 310 °C (Badtemperatur). Höhere Temperaturen führten zu Produkten mit stark teeriger Note bzw. tiefere Temperaturen zu Destillaten, die im Geruch dem ätherischen Öl des Weihrauchs ähnlich waren.

*Trennschema 2*



Die Darstellung bzw. Vortrennung der für die beabsichtigten Untersuchungen notwendigen Pyrolysatmengen erfolgte in zwei Ansätzen (a) und (b):

Beim Ansatz (a) (siehe Trennschema 1) wurde der von sauren und basischen Verbindungen befreite Etherextrakt des Weihrauchs „Aden“ pyrolysiert und vom erhaltenen Pyrolysat abermals ein saurer bzw. basischer Anteil abgetrennt. Nach der Entfernung der Kohlenwasserstoffe durch einen säulenchromatographischen Trennschritt über Kieselgel wurde der verbleibende Teil des Pyrolysates, die Fraktion „ON-P-NHY“ (Bezeichnung siehe experimenteller Teil), zur weiteren Auftrennung und Strukturaufklärung einzelner Bestandteile herangezogen.

Beim Ansatz (b) (siehe Trennschema 2) wurde im Gegensatz zu (a) der gesamte Etherextrakt von Olibanum „Aden“ mittels Vakuum-

destillation pyrolysiert und lediglich das Pyrolysat einer Basen- und Säurenabtrennung unterworfen. Aus der daraus resultierenden Neutralfunktion „OPN“ sowie aus der Fraktion „ON-P-NHY“ wurden die Carbonyl-Verbindungen auf möglichst schonende Weise durch Derivatisierung mit *Girard*-Reagenz- $P^{48}$  isoliert; in Tab. 1 sind die bei den *Girard*-Trennungen erhaltenen Fraktionen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Ausgangsfrakt.	Carb.-Frakt.	Nicht-Carb.-Frakt.
„ON-P-NHY“ (9 g)	„ON-P-NHY-1 CO“ (2,2 g; 24%) „ON-P-NHY-1 CO <sub>2</sub> “ (0,2 g) „ON-P-NHY-1 CO <sub>3</sub> “ ( $< 0,1$ g)	„ON-P-NHY-1 NCO“ (6,1 g; 67%)
1) „OPN“ (50 g)	„OPN-1 CO“ (8,5 g; 17%) „OPN-1 CO <sub>2</sub> “ (0,5 g)	„OPN-1 NCO“ (36,3 g; 72,6%)
2) „OPN“ (105 g)	„OPN-2 CO“ (18,5 g; 17,6%) „OPN-2 CO <sub>3</sub> “ „OPN-2 CO <sub>3</sub> -Et <sub>2</sub> O“ „OPN-2 CO <sub>3</sub> -CHCl <sub>3</sub> “	„OPN-2 NCO“ (72,5 g; 69%)

## 2. Säulenchromatographie und GC/MS-Untersuchung

Die weitere Auftrennung der Carbonyl-Fractionen „ON-P-NHY-1 CO“, „OPN-1 CO“ und „OPN-2 CO“ erfolgte durch säulenchromatographische Gradientenelution (SC) an Kieselgel, wobei die Polarität des Laufmittelgemisches nicht kontinuierlich, sondern, angepaßt der jeweiligen Situation, stufenweise erhöht wurde.

### 2.1. Säulenchromatographische Trennung (SC 7) der Carbonyl-Fraktion „ON-P-NHY-1 CO“ und GC/MS-Analyse vereinigter Elutionsfraktionen

Die säulenchromatographische Trennung von 2 g „ON-P-NHY-1 CO“ über Kieselgel mit steigendem Diethylethergehalt in Petrolether (*PE*) ergab 490 direkt aufgefangene Elutionsfraktionen (à 7,5 ml), die sich nach dünn- und gaschromatographischer Kontrolle zu 28 Fraktionen vereinigen ließen (siehe exp. Teil). Die Ausbeute nach der Säulenchromatographie betrug 1,53 g, das waren 76,55% der eingesetzten Menge.

Da, wie anhand von Gaschromatogrammen gezeigt werden konnte, diese 28 Fraktionen noch immer sehr komplexe Stoffgemische darstellten, erschien eine Identifizierung bzw. Strukturaufklärung einzelner Komponenten durch Vergleich der Retentionszeiten allein sehr schwierig und unzuverlässig. Aus diesem Grunde wurden die 28 Fraktionen durch Anwendung der direkten Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie untersucht, wobei von der Gesamtheit der aufgenommenen Massenspektren 41 auswertbar waren und zur Identifizierung einzelner Verbindungen herangezogen wurden. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturangaben<sup>49-51</sup> bzw. gespeicherten Daten der Spektrenbibliothek der Firma Dragoco Holzminden sowie durch Aufnahme von Gaschromatogrammen und Massenspektren authentischer Substanzen.

Auf Grund dieser Untersuchungen konnten einzelne gaschromatographische Peaks der Fraktionen zugeordnet und damit das Vorliegen der in Tab. 2 angeführten Verbindungen im Weihrauchpyrolysat nachgewiesen werden.

Tabelle 2

SC/Vereinigte Elutionsfraktionen (GC-Peak-Nr.)	Verbindung	Zuordnung des MS <sup>a</sup> ; Lit.
SC 7/ 76— 93 (2)	$\alpha$ -Campholenaldehyd	49
SC 7/ 76— 93 (5)	Cuminaldehyd	49
SC 7/ 76— 93 (6)	Carvotanacetone	49
SC 7/ 76— 93 (7)	Phellandral	
SC 7/101—107 (4)	<i>o</i> -Methylacetophenone	49, 51
SC 7/101—107 (7)	Carvon	49—51
SC 7/101—107 (9)	Perillaaldehyd	49, 51
SC 7/123—129 (1)	Eucarvon	49, 51
SC 7/123—129 (2)	1-Acetyl-4-isopropenylcyclopenten	
SC 7/130—144 (4)	Piperiton	49, 51
SC 7/145—163 (1)	Nopinone	
SC 7/164—178 (2)	Cryptone	51
SC 7/197—205 (1)	Verbenone	49, 51

<sup>a</sup> Die Zuordnung erfolgte in allen Fällen durch Vergleich des Massenspektrums mit jenen der Spektrenbibliothek der Fa. Dragoco Holzminden bzw. mit Spektren, die von authentischen Verbindungen aufgenommen wurden.

Eine große Zahl der aufgenommenen Massenspektren konnte trotz ausreichender Intensitäten der GC-Peaks jedoch nicht zugeordnet werden. Einige wurden überhaupt nicht zur Auswertung herangezogen, da auf Grund unvollständiger GC-Trennungen Mischspektren mehrerer

Substanzen vorlagen. In all diesen Fällen wäre eine Reinsolierung und spektroskopische Untersuchung der einzelnen Komponenten erforderlich gewesen, ein zeitaufwendiges Vorhaben, das erst zum Teil verwirklicht werden konnte\*.

## 2.2. Säulenchromatographische Trennung (SC 9) von „OPN-1 CO“ und GC/MS-Analyse vereinigter Elutionsfraktionen

Von der durch *Girard-P*-Trennung aus „OPN“ (Neutralteil des Weihrauchextraktpyrolysates) erhaltenen Carbonyl-Fraktion „OPN-

Tabelle 3

SC/Vereinigte Elutionsfraktionen (GC-Peak-Nr.)	Verbindung	Zuordnung des MS <sup>a</sup> ; Lit.
GC/MAT 111:		
SC 9/304—361 (1)	$\gamma$ -Campholenaldehyd	
SC 9/304—361 (2)	Thujon	49, 51
SC 9/432—443 (16)	Myrtensäure <sup>b</sup>	
SC 9/661—723 (3)	$\Delta^3$ - <i>p</i> -Menthen-2-on	49, 51
SC 9/724—749 (3)	3,6,6-Trimethylnorpinan-2-on	
GC/HP 5992 A:		
SC 9/403—425 (56)	Myrtenal	49, 51
SC 9/403—425 (60)	2,4-Dimethylacetonphenon	49—51

<sup>a</sup> Siehe Tab. 2.

<sup>b</sup> Entsteht wahrscheinlich durch Autoxidation von Myrtenal.

1 CO“ wurden 5,3 g durch Kieselgel-Säulenchromatographie mit *n*-Hexan/*Et*<sub>2</sub>O-Gemischen bei steigendem Ether-Gehalt und anschließend mit *Et*<sub>2</sub>O/*MeOH*-Gemischen bei steigendem *MeOH*-Gehalt aufgetrennt. Die dünn- und gaschromatographische Kontrolle der über 1700 Elutionsfraktionen gestattete die Vereinigung zu 58 Fraktionen unterschiedlichen Gewichtes (siehe experimenteller Teil). Die Ausbeute nach der Säulenchromatographie betrug 4,14 g, das waren 78,11% der eingesetzten Menge.

Zur Strukturaufklärung bzw. Identifizierung einzelner Bestandteile dieser 58 Fraktionen wurden wiederum von GC/MS-mäßig erfaßbaren Peaks Massenspektren aufgenommen.

Zur Aufnahme der Massenspektren durch GC/MS-Kombination standen neben dem Varian MAT 111 mit SE 30 Glassäule für eine

\* Publikation in Vorbereitung.

Fraktion auch ein Hewlett-Packard 5992 A mit OV 101 Glaskapillare zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Geräte konnten die in Tab. 3 angeführten Verbindungen identifiziert werden.

### 2.3. Säulenchromatographische Trennung (SC 10) von „OPN-2 CO“ und GC/MS-Analyse vereinigter Elutionsfraktionen

Die Trennung von 12 g der Carbonyl-Fraktion „OPN-2 CO“ erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie SC 9. Es wurden 2200 Elutionsfraktionen aufgefangen, die zu 44 Fraktionen (siehe experimenteller Teil) zusammengefaßt wurden. Im Zuge der Vereinigung dieser Fraktionen wurde zum Teil auf Gewichtsbestimmungen verzichtet, da die vollständige Entfernung der Lösungsmittel stets mit geringen Verlusten leichtflüchtiger Verbindungen verbunden war. Die Ausbeute nach der säulenchromatographischen Trennung betrug etwa 9,9 g, das waren etwa 82,5% der eingesetzten Menge.

Die durch die Säulenchromatographie erhaltenen 44 Fraktionen wurden zur Identifizierung bereits bekannter Verbindungen wieder mittels GC/MS-Kombination untersucht. Dabei konnte durch die Verwendung verschieden selektiver GC-Phasen die gaschromatographische Trennung einzelner Carbonyl-Fraktionen so weit verbessert werden, daß sich von 26 zusätzlichen Substanzen, die bisher massenspektrometrisch nicht erfaßbar waren, auswertbare Spektren aufnehmen ließen. Bei der Durchsicht der Massenspektren konnten jedoch nur zwei (Tab. 4) zugeordnet werden.

Tabelle 4

SC/Vereinigte Elutionsfraktionen (GC-Peak-Nr.)	Verbindung	Zuordnung des MS <sup>a</sup> : Lit.
SC 10/201—227 (6)	Pinocamphon oder Isopinocamphon	49
SC 10 <sub>2</sub> /228—242 (3)	Isopropylidencyclohexan <sup>b</sup>	51

<sup>a</sup> Siehe Tab. 2.

<sup>b</sup> In Spuren, die bei der „Girardierung“ nicht abgetrennt wurden.

### 2.4. Identifizierung von Triterpenketonen durch GC/MS-Analyse bzw. Partialsynthese

Wie bei der GC/MS-Untersuchung der niedermolekularen Verbindungen der säulenchromatographischen Fraktionen von SC 7, SC 9 und SC 10, war auch bei den Triterpenketonen eine Zuordnung der

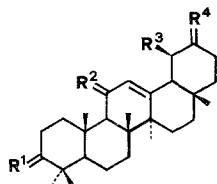


meisten Massenspektren unmöglich, da auf Grund unvollständiger GC-Trennungen mit einer großen Zahl der aufgenommenen Spektren Mischspektren mehrerer Substanzen vorlagen.

Dies war auch der Grund, warum von den etwa 75 aufgenommenen Massenspektren nur sechs zur Auswertung herangezogen werden konnten (MS-Daten siehe experimenteller Teil).

Da sich aber keine der sechs durch die GC/MS-Analyse erfaßten Verbindungen mit einer in der zugänglichen Literatur angeführten als identisch erwies, entschlossen wir uns, eine der vermuteten Verbindungen durch ihre „Partialsynthese“ und anschließenden Vergleich der Massenspektren zu identifizieren.

Im Weihrauchpyrolysat liegen neben den Pyrolyseprodukten zweifellos auch Bestandteile des Weihrauchharzes selbst vor. Es war daher naheliegend, daß im Carbonyl-Anteil des Weihrauchpyrolysates auch die Triterpenketone  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrenon (**2**) und (**3**) (siehe Formelschema) enthalten sind — Verbindungen, die in Form eines schwer trennbaren Gemisches\* bereits 1967 von *Snatzke et al.*<sup>25</sup> aus Olibanum isoliert wurden.



- 1:  $R^1 = \beta \text{ OH}$ , H;  $R^2 = \text{H}_2$ ;  $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^4 = \alpha \text{ CH}_3$ , H
- 2:  $R^1 = \text{O}$ ;  $R^2 = \text{H}_2$ ;  $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^4 = \alpha \text{ CH}_3$ , H
- 3:  $R^1 = \text{O}$ ;  $R^2 = \text{H}_2$ ;  $R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$
- 4:  $R^1 = \text{O}$ ;  $R^2 = \text{O}$ ;  $R^3 = \text{CH}_3$ ;  $R^4 = \alpha \text{ CH}_3$ , H
- 5:  $R^1 = \text{O}$ ;  $R^2 = \text{O}$ ;  $R^3 = \text{H}$ ;  $R^4 = \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$

Um zu einem der beiden Amyrenone bzw. deren Massenspektren zu gelangen, oxidierten wir  $\alpha$ -Amyrin (**1**) mit Chromtrioxid in Eisessig bei Raumtemperatur und erhielten neben Verunreinigungen zwei Verbindungen im Verhältnis von etwa 3:2. Nach chromatographischer Trennung über eine präparative Dünnschichtplatte konnten diese Verbindungen anhand ihrer spektroskopischen Befunde als  $\alpha$ -Amyrenon (**2**) und 11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (**4**) identifiziert werden. Die Bildung

\* Die Zusammensetzung des Triterpenketon-Gemisches,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrenon, wird von *Snatzke et al.*<sup>25</sup> mit 3:1 angegeben, ein Verhältnis, das nach Reduktion des Ketongemisches mit Lithiumalanat zu den entsprechenden 3  $\beta$ -Hydroxyverbindungen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin) über die gaschromatographisch gut trennbaren Trimethylsilylether dieser Verbindungen ermittelt wurde.

von 11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (**4**) — eine Substanz, die, soweit uns bekannt, noch nicht beschrieben wurde — ist dabei durch Oxidation der unsubstituierten Allylstellung (Doppelbindung von C-12 nach C-13) erklärbar.

Beim Vergleich der Massenspektren dieser beiden Oxidationsprodukte mit jenen unserer GC/MS-Analysen von SC7, SC9 und SC10 stellte sich heraus, daß sowohl  $\alpha$ -Amyrenon (**2**) als auch 11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (**4**) als Bestandteile in der Carbonyl-Fraktion des Weihrauchpyrolysates vorliegen.

Da im Weihrauchharz  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrenon, (**2**) und (**3**), nachgewiesen werden konnten, ist anzunehmen, daß auch im Weihrauchpyrolysat **2** und **3**, bzw. 11-Keto- $\alpha$ - und 11-Keto- $\beta$ -amyrenon, (**4**) und (**5**), vorliegen.

Die Bestimmung der Zusammensetzung über die Trimethylsilyl-ether der zu den entsprechenden Hydroxylverbindungen reduzierten Triterpenketone war wegen Substanzmangel nicht möglich.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop (Reichert Austria) bestimmt und sind unkorrigiert. Die gaschromatographischen Untersuchungen auf gepackten Glassäulen, 2,5 mm Innendurchmesser, 1,5 m Länge, gefüllt mit 3% SE 30, 3% OV 17 oder 3% PS 300 auf Chromosorb WAW DMCS 100/120 mesh, wurden auf einem Gerät der Type Varian 1400 (FI-Detektor, Trägergas N<sub>2</sub>, 30 ml/min, Temp. progr. 70—280 °C, 70—300 °C, 70—320 °C, jeweils 10°/min) ausgeführt. Für besondere Zwecke gelangten auf diesem Gaschromatographen auch Metallkapillarsäulen, SCOTC SE 30, SCOTC MBMA und SCOTC CW 1540, 0,02 inch ID, 50 Fuß lang, N<sub>2</sub> 2 ml/min, Temp. progr. 100—190 °C, 100—180 °C, jeweils 10°/min, isotherm 150 °C, zur Anwendung. Mit den Geräten Dani 3900 bzw. 3900 B und einem umgebauten Varian 1525 B (alle FI-Detektor, Trägergas N<sub>2</sub>, 1 ml/min, Splitverhältnis 1:10) wurden Gaschromatogramme über Glaskapillarsäulen (0,3 mm ID, 30 m, 60 m bzw. 25 m lang) belegt mit OV 101, WG 11 bzw. CW 20M, Temp. progr. 70—300 °C, 8°/min, 70—250 °C, 2°/min bzw. 50—280 °C, 3°/min, aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren (GC/MS-Kombination) erfolgte auf einem Varian MAT 111 (Ionisierung: 80 eV, Emission: 270  $\mu$ A, Temp. I. Q.: 250 °C, Säule: 1,5 m Glas, 2,5 mm ID, Träger: Chromosorb WAW DMCS 100/120 mesh, Belegung: 3% SE 30 bzw. 3% OV 17 bzw. 3% PS 300, Temp. progr. 70—280 °C, 10°/min bzw. 70—290 °C, 10° bzw. 12°/min, Trägergas: He 12,5 ml/min, Injektor: 290 °C, Spaltseparator: 300 °C) bzw. auf einem Hewlett-Packard 5992A (Ionisierung: 70 eV, Scan: 40-400 Masseneinheiten, Säule: 20 m Glaskapillare, 0,3 mm ID, Belegung: OV 101, Temp. progr. 60—240 °C, 6°/min, Trägergas: He 2 ml/min). Eine Korrektur der angeführten Massenspektren (alle Varian MAT 111) hinsichtlich des Verlaufs des totalen Ionenstroms und eine Subtraktion des durch Säulenbluten verursachten Untergrundes wurden nicht durchgeführt. Die Massenspektren (Direkt-Einlaß) wurden mit einem Varian MAT 111 (80 eV, 270  $\mu$ A) aufgenommen. Die Angabe der Massenspektren erfolgt mit der Massenzahl *m/e* und der relativen Intensität (%) der Massenpeaks (Basispeak = 100%).

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren ( $\text{CHCl}_3$ -Lösung) wurde ein Perkin-Elmer Gerät Modell 237 verwendet. Die analytischen Dünnschichtchromatogramme wurden auf  $10 \times 10$  cm großen DC-Fertigplatten der Firma Merck: Kieselgel (KG) 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0,25 mm, bzw. auf Silica-Rapid-Platten F 254 der Firma Woelm, Schichtdicke 0,25 mm, ausgeführt; verwendete Laufmittel bzw. Laufmittelgemische:  $PE + Et_2O$  (100 + 0) bis (0 + 100), Benzol +  $Et_2O$  (100 + 0) bis (0 + 100), Benzol +  $\text{CHCl}_3$  (90 + 10), (80 + 20), (0 + 100), Benzol + Ethylacetat (90 + 10), (98 + 2), Benzol +  $MeOH$  (95 + 5), Diisopropylether + Isopropanol (85 + 15). Für präparative Zwecke dienten PSC-Fertigplatten KG 60 F<sub>254</sub> (Fa. Merck),  $20 \times 20$  cm, Schichtdicke 2 mm. Die Sichtbarmachung der Verbindungen erfolgte durch Löschung des im UV-Licht bei 254 nm fluoreszierenden Indikators im KG bzw. durch Eigenfluoreszenz bei 350 nm sowie durch Verwendung folgender Sprühreagenzien: *Carr-Price*-Reagenz<sup>52</sup>, Cer(IV)-sulfat-Reagenz<sup>53</sup>, Anisaldehyd-Schwefelsäure-Reagenz<sup>54</sup> und 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Reagenz<sup>55</sup>. Die säulenchromatographischen Trennungen (SC) wurden an KG 60, Korngröße 0,063—0,200 mm (70—230 mesh ASTM), der Fa. Merck ausgeführt. Zur Fraktionierung der säulenchromatographischen Eluate stand ein Fraktionskollektor des Typs LKB ULTRORAC 7000 zur Verfügung.

Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Ing. H. Begutter, Herrn W. Deimbacher und Herrn F. Slechta.

#### *Extraktion des Weihrauchharzes sowie Darstellung und Vortrennung der Pyrolysate*

Diese Arbeiten wurden in der Firma Dragoco Holzminden in zwei größeren Ansätzen, (a) und (b), entsprechend den Vorversuchen ausgeführt. Bei beiden Ansätzen wurde Weihrauch der Handelssorte „Aden“, das Harz von *Boswellia carteri* Birdw., verwendet.

*Ansatz (a)* (siehe Trennschema 1).

*Extraktion*: 10,0 kg Olibanumharz wurden mit insgesamt 15 l  $Et_2O$  extrahiert. Aus der so erhaltenen Etherlösung schüttelte man bei 0—5 °C mit 2,0 l 2 N—NaOH die sauren Verbindungen aus. Zur Vervollständigung der Trennung wurde dieses Verfahren viermal wiederholt. Die vereinigten NaOH-Lösungen extrahierte man zweimal mit je 500 ml  $Et_2O$ . Die vereinigten Etherauszüge wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknet, abfiltriert und auf dem Wasserbade schonend eingeeengt. Der Rückstand betrug 4780 g („ON“).

Die mit 50proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten NaOH-Lösungen (*pH* 1) extrahierte man dreimal mit je 2 l  $Et_2O$ . Die vereinigten Etherextrakte wurden mit dest. Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknet, abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeeengt. Der Rückstand betrug 2400 g („OS“).

*Pyrolyse*: Die neutrale Fraktion des Olibanumextraktes (2350 g „ON“) wurde bei 2 mbar und einer bis auf 310 °C steigenden Innentemperatur in einer Destillationsapparatur mit Liebigkühler pyrolysiert, wobei 650 g Pyrolysat („ON-P“) erhalten wurden. Dieses Pyrolysat wurde neunmal mit je 50 ml 10proz. NaOH bei 0—5 °C ausgeschüttelt. Die vereinigten NaOH-Lösungen extrahierte man zweimal mit je 50 ml  $Et_2O$ . Die vereinigten Etherauszüge wurden mit dest. Wasser neutral gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknet, filtriert und auf dem Wasserbade vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand betrug 623 g („ON—P—N“).

Die saure Fraktion des Olibanumextraktes (2400 g „OS“) wurde wie die neutrale Fraktion pyrolysiert. Man erhielt 356 g („OS—P“). Das Pyrolysat wurde wie beschrieben in eine saure und neutrale Fraktion aufgetrennt. Der Eindampfrückstand des Neutralteils („OS—P—N“) betrug 210 g.

*Abtrennung der Kohlenwasserstoffe* von den neutralen Pyrolysatanteilen

(„ON—P—N“ und „OS—P—N“): 622 g „ON—P—N“ wurden auf eine mit 4 kg KG 60 trocken gefüllte Säule gegeben und die Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit 10 l Petrolether (PE) eluiert. Der Eindampfrückstand betrug 180 g („ON—P—NKW“). Die Elution mit 10 l  $Et_2O/MeOH$  (80 + 20) lieferte nach dem Eindampfen 420 g „ON—P—NHY“.

210 g „OS—P—N“ trennte man über 1,5 kg KG 60 wie beschrieben auf. Die Eindampfrückstände betragen: PE-Eluat: 79 g „OS—P—NKW“,  $Et_2O/MeOH$ -Eluat: 110 g „OS—P—NHY“.

Von den bei Ansatz (a) angefallenen Fraktionen wurde die Fraktion „ON—P—NHY“ (kohlenwasserstofffreier Anteil der Neutralfraktion des Pyrolysates aus dem Neutralteil des Weihrauchextraktes von *Boswellia carteri* Birdw.) zur weiteren Trennung und in der Folge zur Identifizierung bzw. Strukturaufklärung von Bestandteilen herangezogen.

*Ansatz (b)* (siehe Trennschema 2).

10,0 kg Olibanumharz wurden in mehreren Schritten mit insgesamt 15 l  $Et_2O$  extrahiert. Der Extrakt wurde auf dem Dampfbad schonend eingeeengt (Innentemp. 65 °C). Ausb. 8,6 kg.

Den Eindampfrückstand erhitze man zur Pyrolyse in einer Destillationsapparat im Vakuum (2 mbar) langsam auf 300 °C. Das Destillat wurde vom Wasser befreit (Scheidetrichter), man erhält 1,5 kg („OP“).

Das Pyrolysat wurde in 800 ml  $Et_2O$  aufgenommen und fünfmal mit je 50 ml 20proz.  $H_2SO_4$  ausgeschüttelt (Basenaufarbeitung, Rückstand nach Alkalisieren und Ausethern: 4 g „OPB“). Danach extrahierte man mit insgesamt 2 l 2 N—NaOH zur Abtrennung der Säuren (130 g „OPS“).

Nach dem Neutralwaschen und Trocknen der Etherphase ergab das Eindampfen 1,2 kg neutrales Pyrolysat „OPN“, das weiter aufgetrennt und hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht wurde.

#### *Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen aus „ON—P—NHY“*

Eine Lösung von 9 g „ON—P—NHY“ (Neutralfraktion der Pyrolyseprodukte, hergestellt aus dem Neutralteil des Olibanumextraktes, abzüglich der Kohlenwasserstoff-Verbindungen) in 70 g  $EtOH$  und 7 g Eisessig wurde mit 6 g *Girard-P*-Reagenz versetzt und 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten neutralisierte man vorsichtig mit 50proz. NaOH und brachte durch Zugabe von 1 l Wasser die  $EtOH$ -Konzentration auf etwa 10%. Anschließend wurden die Nicht-Carbonyl-Verbindungen mit  $Et_2O$  erschöpfend ausgeschüttelt, die vereinigten Etherextrakte mit dest. Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  sicc. getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit (Wasserbadtemp. 40 °C). Der Rückstand betrug 6,1 g „ON—P—NHY—1 NCO“ (67%).

Die wäßrige Phase wurde mit 6 N—HCl auf pH 0,5 angesäuert und zur Spaltung der Betainhydrazone bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 3 h extrahierte man mit  $Et_2O$  die freigesetzten Carbonyl-Verbindungen. Die vereinigten Etherauszüge wurden mit  $NaHCO_3$  neutralisiert, mit dest. Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum eingeeengt (Wasserbadtemp. 40 °C). Der Eindampfrückstand betrug 2,2 g „ON—P—NHY—1 CO“ (24%).

Nach weiterem Stehen (12 h) bzw. Rückflußkochen (4 h) konnten abermals kleine Mengen von Carbonyl-Verbindungen abgetrennt werden („ON—P—NHY—1 CO<sub>2</sub>“ 0,2 g bzw. „ON—P—NHY—1 CO<sub>3</sub>“ 0,1 g).

#### *Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen aus „OPN“*

Die Abtrennung der Carbonyl-Verbindungen aus „OPN“ (Neutralteil des Weihrauchextraktpyrolysates) erfolgte in zwei Ansätzen. Aus praktischen

Gründen wurde beim 2. Ansatz die Arbeitsvorschrift in einzelnen Details modifiziert; die in Klammer stehenden Angaben beziehen sich jeweils auf den 2. Ansatz:

50 g (105 g) „OPN“ wurden in 370 ml *EtOH* (800 ml *MeOH*) und 37 ml (80 ml) Eisessig gelöst. Darauf wurden unter Rühren portionsweise 39 g (80 g) *Girard*-Reagenz-*P* eingebracht und nach Beendigung der Zugabe 2 h (1,5 h) zum Rückfluß erhitzt (und anschließend aus der Reaktionslösung 600 ml *MeOH* abdestilliert). Die Reaktionslösung wurde mit 2,8 l Wasser (500 g Eis und 400 ml Eiswasser) versetzt und mit  $\text{NaHCO}_3$  (2 *N*-*NaOH* und  $\text{NaHCO}_3$ ) neutralisiert. Zur Abtrennung der Nicht-Carbonyl-Verbindungen wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  erschöpfend extrahiert, die vereinigten Etherauszüge mit dest. Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  *sicc.* getrocknet, filtriert und der  $\text{Et}_2\text{O}$  im Vakuum abgedampft (Wasserbadtemp. 40 °C). Der Rückstand betrug 36,3 g „OPN—1 NCO“, 72,6% (72,5 g „OPN—2 NCO“, 69,05%).

Die wäßrige Lösung wurde mit konz. *HCl* auf *pH* 3 gebracht und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 2 h wurden die bereits regenerierten Carbonyl-Verbindungen dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt und die wäßrige Phase mit 2 *N*-*HCl* schrittweise auf *pH* 1 gebracht, wobei nach jeder Säurezugabe mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert wurde. Die gesammelten Etherauszüge wurden mit gesättigter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - bzw.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, mit Wasser nachgewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  *sicc.* getrocknet, filtriert und im Vakuum schonend (Wasserbadtemp. 40 °C) vom Lösungsmittel befreit. Der Eindampfrückstand betrug 8,5 g „OPN—1  $\text{CO}_2$ “, 17%. Nach drei Tagen wurde die salzsaure Lösung noch einmal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und die vereinigten Etherphasen wie oben aufgearbeitet. Der Rückstand betrug 0,5 g „OPN—1  $\text{CO}_2$ “, 1%. (Die wäßrige Lösung des 2. Ansatzes wurde mit etwa 100 ml konz. *HCl* auf *pH* 1,5 gebracht, nach 2 h Stehen bei Raumtemperatur mit  $\text{Et}_2\text{O}$  erschöpfend ausgeschüttelt und die gesammelten Etherauszüge wie beschrieben aufgearbeitet. Eindampfrückstand: 14 g „OPN—2  $\text{CO}_1$ “, 13,3%. Nach 16 h wurde abermals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, Eindampfrückstand nach üblicher Aufarbeitung: 4,5 g „OPN—2  $\text{CO}_2$ “, 4,3%; „OPN—2  $\text{CO}_1$ “ und „OPN—2  $\text{CO}_2$ “ vereinigte man zu „OPN—2  $\text{CO}$ “. Durch Ansäuern auf *pH* 1 konnten nach 25 Tagen abermals kleine Mengen von Carbonyl-Verbindungen abgetrennt werden.)

#### Säulenchromatographische Trennung (SC 7) von „ON—P—NHY—1 $\text{CO}$ “ und GC/MS-Analyse vereinigter Elutionsfraktionen

SC: Säule: 190 g Stufensäule, 36/28/18/14 mm Querschnitt, 76 cm Länge, Adsorbens: 150 g KG 60 Merck (70—230 mesh), aufgeschlämmt in *PE* +  $\text{Et}_2\text{O}$  (75 + 25), Probenmenge: 2 g „ON—P—NHY—1  $\text{CO}$ “ gelöst in *PE* +  $\text{Et}_2\text{O}$  (75 + 25), Laufmittel: Stufengradientenelution, *PE*/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemische von (75 + 25) bis (0 + 100), insgesamt 3,7 l, Fraktionen: 490 Elutionsfraktionen zu je 250 Tropfen (ca. 7,5 ml), die nach GC- und DC-Kontrolle zu folgenden 28 Fraktionen vereinigt wurden:

SC 7/	1— 50 Spuren	108—116	105 mg
	51— 60 Spuren	117—123	25 mg
	61— 65 Spuren	124—129	30 mg
	66— 75 55 mg	130—144	36 mg
	76— 93 203 mg	145—163	58 mg
	94—100 122 mg	164—178	23 mg
	101—107 43 mg	179—196	13 mg

SC 7/197—205	102 mg	282—297	71 mg
206—226	25 mg	298—307	12 mg
227—234	15 mg	308—314	25 mg
235—240	22 mg	315—326	21 mg
241—249	27 mg	327—350	38 mg
250—264	26 mg	351—365	45 mg
265—281	109 mg	366—490	280 mg

GC/MS: Massenspektren, deren Zuordnung ausschließlich nach <sup>a</sup> (siehe Tabelle 2) erfolgte:

SC 7/76—93 (7):  $M^+$  152 (10%); *Phellandral*

<i>m/e</i> :	109	81	55	67	79	41	95	83	69	70	43	39
%:	100	44	41	41	41	37	37	25	20	20	15	12

SC 7/123—129 (2):  $M^+$  150 (35%); *1-Acetyl-4-isopropenylcyclopenten*

<i>m/e</i> :	43	135	91	107	79	150	65	93	80	105	39	77
%:	100	75	67	64	55	35	24	24	23	22	21	20

SC 7/145—163 (1):  $M^+$  138 (9%); *Nopinon*

<i>m/e</i> :	83	55	81	95	41	109	96	67	97	39	69	123
%:	100	51	36	36	31	28	25	24	23	18	17	17

Säulenchromatographische Trennung (SC 9) von „OPN—1 CO“ und GC/MS-Analyse vereinigter Elutionsfraktionen

SC: Säule: 750 g Stufensäule, 56/40/30/22/16 mm Querschnitt, 1,6 m Länge, Adsorbens: 720 g KG 60 Merck (70—230 mesh), aufgeschlämmt in *n*-Hexan, Probenmenge: 5,3 g „OPN—1 CO“ aufgenommen in 10 ml *n*-Hexan, Laufmittel: Stufengradientenelution, *n*-Hexan/*Et*<sub>2</sub>O-Gemische von (100 + 0) bis (0 + 100), insgesamt 24,5 l, anschließend 4 l *Et*<sub>2</sub>O/*Me*OH-Gemische von (100 + 0) bis (0 + 100), Detektion: 254 nm, Serva Chromatocord, Fraktionen: 1773 Elutionsfraktionen á 500 Tropfen (ca. 15 ml) und eine zu 500 ml, die nach GC- und DC-Kontrolle zu folgenden 58 Fraktionen vereinigt wurden:

SC 9/	1—84	Spuren	444—457	33 mg
	85—119	Spuren	458—470	10 mg
	120—122	Spuren	471—485	172 mg
	123—157	Spuren	486—523	205 mg
	158—168	Spuren	524—554	10 mg
	169—182	10 mg	555—580	10 mg
	183—188	Spuren	581—644	24 mg
	189—255	Spuren	645—660	20 mg
	256—261	10 mg	661—723	86 mg
	262—271	10 mg	SC 9/ 724—749	27 mg
	272—295	10 mg	750—783	112 mg
	296—303	10 mg	784—815	31 mg
	304—361	66 mg	816—850	29 mg
	362—381	125 mg	851—904	47 mg
	382—386	87 mg	905—935	32 mg
	387—395	75 mg	936—965	39 mg
	396—402	136 mg	966—1055	610 mg
	403—425	147 mg	1056—1141	57 mg
	426—431	43 mg	1142—1170	41 mg
	432—443	36 mg	1171—1190	37 mg

1191—1225	39 mg	1471—1500	220 mg
1226—1260	97 mg	1501—1542	129 mg
1261—1272	43 mg	1543—1587	69 mg
1273—1280	22 mg	1588—1617	42 mg
1281—1335	39 mg	1618—1659	32 mg
1336—1356	20 mg	1660—1689	23 mg
1357—1400	20 mg	1690—1713	185 mg
1401—1440	135 mg	1714—1773	125 mg
1441—1470	150 mg	1774	350 mg

GC/MS: Massenspektren (Varian MAT 111), deren Zuordnung nach <sup>a</sup> (siehe Tabelle 2) erfolgte:

SC 9/304—361 (1):  $M^+$  152 (8%);  $\gamma$ -Campholenaldehyd

*m/e*: 93 95 108 67 41 43 39 55 57 91 79 77

%: 100 88 82 54 44 42 38 36 36 30 28 26

SC 9/432—443 (16):  $M^+$  166 (6%); Myrtensäure

*m/e*: 79 123 122 41 43 105 77 124 91 57 39 55

%: 100 84 69 66 63 44 41 41 35 34 28 25

SC 9/724—749 (3):  $M^+$  152 (6%); 3,6,6-Trimethylnorpinan-2-on

*m/e*: 83 95 55 109 41 67 81 69 82 110 39 43

%: 100 53 48 35 25 23 23 20 20 20 11 11

Säulenchromatographische Trennung (SC 10) von „OPN—2 CO“

SC: Säule: 750 g Stufensäule, 56/40/30/22/16 mm Querschnitt, 1,6 m Länge, Adsorbens: 730 g KG 60 Merck (70—230 mesh), aufgeschlämmt in *n*-Hexan, Probenmenge: 12 g „OPN—2 CO“ in 15 ml *n*-Hexan, Laufmittel: Stufengradientenelution, *n*-Hexan/*E*<sub>2</sub>O-Gemische von (100 + 0) bis (0 + 100), insgesamt 29,75 l, anschließend 3,3 l *E*<sub>2</sub>O/*M*eOH-Gemische von (100 + 0) bis (0 + 100), Fraktionen: 2200 Elutionsfraktionen zu je 800 Tropfen (etwa 25 ml), die nach GC- und DC-Kontrolle zu folgenden 44 Fraktionen vereinigt wurden:

SC 10/ 1— 20	Spuren	SC 10/ 866— 890	~ 50 mg
21— 45	Spuren	891— 940	~ 100 mg
46— 70	Spuren	941— 964	~ 50 mg
71—140	Spuren	965—1040	~ 200 mg
141—161	~ 10 mg	1041—1135	244 mg
162	~ 30 mg	1136—1210	335 mg
163—186	~ 300 mg	1211—1251	150 mg
187—200	~ 200 mg	1252—1280	211 mg
201—227	~ 500 mg	1281—1345	287 mg
228—242	~ 100 mg	1346—1380	~ 50 mg
243—280	~ 400 mg	1381—1435	~ 50 mg
281—293	~ 50 mg	1436—1520	~ 100 mg
294—350	~ 100 mg	1521—1605	198 mg
351—360	~ 150 mg	1606—1649	312 mg
361—390	~ 300 mg	1650—1680	112 mg
391—470	~ 400 mg	1681—1820	192 mg
471—553	~ 400 mg	1821—1920	159 mg
554—567	~ 400 mg	1921—1960	241 mg
568—640	~ 800 mg	1961—1963	67 mg
641—760	763 mg	1964—1970	123 mg
761—837	202 mg	1971—2020	~ 800 mg
838—865	~ 50 mg	2021—2200	~ 800 mg

Partialsynthese von  $\alpha$ -Amyrenon (2) und 11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (4)

130 mg (0,3 mmol)  $\alpha$ -Amyrin (1), gelöst in 50 ml Eisessig, wurden mit einer Lösung von 40 mg  $\text{CrO}_3$  (0,4 mmol) in 10 ml Eisessig versetzt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde die Reaktionslösung mit 50 ml *MeOH* verdünnt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand in  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Durch Extraktion mit 5proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung konnten Spuren saurer Produkte abgetrennt werden. Die Etherphase wurde mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. im Wasserbade eingeeengt. Präparative Dünnschichtchromatographie (PSC-Fertigplatten KG 60  $\text{F}_{254}$ ; Merck; Benzol +  $\text{Et}_2\text{O}/90 + 10$ ) lieferte neben Verunreinigungen zwei Hauptprodukte im Verhältnis von etwa 3:2; 61 mg  $\alpha$ -Amyrenon (2) (47%) und 32 mg 11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (4) (24%).

 $\alpha$ -Amyrenon (2):

Schmp. 119—122 °C,  $R_f$  0,67 (Benzol +  $\text{Et}_2\text{O}/90 + 10$ ; KG 60  $\text{F}_{254}$  Fertigpl. Merck).

MS (Varian MAT 111, Tiegel):

$m/e = 424$  ( $M^+$ , 25%), 218 ( $M^+ - 206$ , 100%) RDA-Bruchstück.

$m/e$ :	218	203	109	189	95	205	123	135	219	55	81	121	122
%:	100	42	34	34	33	31	28	28	26	25	25	25	25
	424	149	43	57	69	119	136	161	204	133	41	137	147
	25	23	22	21	21	21	21	21	21	20	18	18	18

IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980—2860 (C—H), 1700 (C=O), 1455, 1377, 1135, 1108.

11-Keto- $\alpha$ -amyrenon (4):

Schmp. 161—165 °C,  $R_f$  0,17 (Benzol +  $\text{Et}_2\text{O}/90 + 10$ ; KG 60  $\text{F}_{254}$  Fertigpl. Merck).

MS (Varian MAT 111, Tiegel):

$m/e = 438$  ( $M^+$ , 18%), 232 ( $M^+ - 206$ , 49%) RDA-Bruchstück, 273 ( $M^+ - 165$ , 56%) *McLafferty*-Spaltprodukt.

$m/e$ :	135	91	273	95	232	69	41	55	43	81	57	121	107
%:	100	80	56	49	49	44	41	41	39	34	29	28	27
	149	423	67	105	299	79	83	123	233	44	93	119	71
	25	25	24	24	24	22	22	22	22	21	21	21	20

IR ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2980—2860 (C—H), 1700 (C=O), 1650 ( $\alpha, \beta$ -ungesättigte C=O), 1450, 1375, 1130, 1100.

## Literatur

- 1 Zörnig, H., *Arzneidrogen*, Bd. I, S. 410. Leipzig: W. Klinkhardt. 1909.
- 2 Zörnig, H., *Arch. Pharm.* **254**, 149 (1916).
- 3 Finnmöre, H., *The Essential Oils*, S. 492. London: E. Benn. 1926.
- 4 Wiesner, J., *Rohstoffe des Pflanzenreiches*, 4. Aufl., Bd. I, S. 1040 und 1097. Leipzig: W. Engelmann. 1927.
- 5 Wolff-Berlin, H., *Die Natürlichen Harze* (Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie, Bd. X), S. 238. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1928.
- 6 Dietrich, K., Stock, E., *Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze*, 2. Aufl., S. 443. Berlin: Springer. 1930.
- 7 Wehmer, C., *Pflanzenstoffe*, 2. Aufl., Bd. 2, S. 645. Jena: G. Fischer. 1931.



- <sup>8</sup> *Thoms, H., Brandt, W.*, Thoms Handbuch der Praktischen und Wissenschaftlichen Pharmazie, Bd. V/2, S. 1257. Berlin-Wien: Urban & Schwarzenberg. 1931.
- <sup>9</sup> *Tschirch, A., Stock, E.*, Die Harze, 3. Aufl., Bd. II/1, S. 239. Berlin: Borntraeger. 1934.
- <sup>10</sup> *Frerichs, G., Arends, G., Zörnig, H.*, Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis, 2. Aufl., Bd. 2, S. 307. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1949.
- <sup>11</sup> *Guenther, E.*, The Essential Oils, Bd. IV, S. 352. Toronto-New York-London: D. van Nostrand. 1950.
- <sup>12</sup> *Gildemeister, E., Hoffmann, F.*, Die Ätherischen Öle, 4. Aufl., Bd. V, S. 653. Berlin: Akademie-Verlag. 1959.
- <sup>13</sup> *Berger, F.*, Handbuch der Drogenkunde, Bd. VI, S. 138. Wien: W. Maudrich. 1964.
- <sup>14</sup> *Hegenauer, R.*, Chemotaxonomie der Pflanzen, Bd. III, S. 310. Basel: Birkhäuser. 1964. Arch. Pharm. **236**, 487 (1898).
- <sup>15</sup> *Pernet, R.*, Lloydia **35**, 280 (1972).
- <sup>16</sup> *Baer, I. E.*, Dissertation Erlangen, 1788.
- <sup>17</sup> *Tschirch, A., Halbey*, Arch. Pharm. **236**, 487 (1898).
- <sup>18</sup> *Beaucourt, K.*, Mh. Chem. **53/54**, 897 (1929).
- <sup>19</sup> *Winterstein, A., Stein, G.*, Z. Phys. Chem. **208**, 9 (1932).
- <sup>20</sup> *Ruzicka, L., Wirz, W.*, Helv. Chim. Acta **24**, 248 (1941).
- <sup>21</sup> *Simpson, J. C. E., Williams, N. E.*, J. Chem. Soc. **1938**, 686.
- <sup>22</sup> *Simpson, J. C. E., Williams, N. E.*, J. Chem. Soc. **1938**, 1712.
- <sup>23</sup> *Beton, J. L., Halsall, T. G., Jones, E. R. H.*, J. Chem. Soc. **1956**, 2904.
- <sup>24</sup> *Corsano, S., Iavarone, C.*, Gazz. Chim. Ital. **94**, 328 (1964).
- <sup>25</sup> *Snatzke, G., Vertesy, L.*, Mh. Chem. **98**, 121 (1967).
- <sup>26</sup> *Corsano, S., Picconi, G.*, Ann. Chim. (Italy) **52**, 802 (1962).
- <sup>27</sup> *Pardhy, R. S., Bhattacharyya, S. C.*, Indian J. Chem. **16 B**, 174 (1978).
- <sup>28</sup> *Pardhy, R. S., Bhattacharyya, S. C.*, Indian J. Chem. **16 B**, 176 (1978).
- <sup>29</sup> *Obermann, H.*, Dragoco Report **1977**, 260.
- <sup>30</sup> *Corsano, S., Nicoletti, R.*, Tetrahedron **23**, 1977 (1967).
- <sup>31</sup> *Nicoletti, R., Forcellese, M. L.*, Tetrahedron **24**, 6519 (1968).
- <sup>32</sup> *Forcellese, M. L., Nicoletti, R., Petrossi, U.*, Tetrahedron **28**, 325 (1972); *Forcellese, M. L., Nicoletti, R., Santarelli, C.*, Tetrahedron Lett. **1973**, 3783.
- <sup>33</sup> *Pardhy, R. S., Bhattacharyya, S. C.*, Indian J. Chem. **16 B**, 171 (1978).
- <sup>34</sup> *El-Khadem, H., Megahed, M. M.*, J. Chem. Soc. **1956**, 3953.
- <sup>35</sup> *Jones, J. K. N., Nunn, J. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5745 (1955).
- <sup>36</sup> *Malandkar, M. A.*, J. Indian Inst. Sci. **8 A**, 240 (1925).
- <sup>37</sup> *Foerst, W.*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 6, 70 (1955), Bd. 8, 393 (1957), Bd. 14, 711, 719 (1963). München-Berlin: Urban & Schwarzenberg.
- <sup>38</sup> *Karrer, W.*, Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe, Nr.: 48, 54, 316, 566, 1879, 1986, 2015, 2017. Basel-Stuttgart: Birkhäuser. 1958.
- <sup>39</sup> *Bhargav, P. P., Chowdhri, B. L.*, Perfumery and Essential Oil Records **54**, 740 (1963).
- <sup>40</sup> *Klein, E., Obermann, H.*, Tetrahedron Lett. **1978**, 349.
- <sup>41</sup> *Obermann, H.*, Dragoco Report **1978**, 55.
- <sup>42</sup> *Yates, R. L., Wenninger, J. A.*, J. Assoc. Off. Anal. Chem. **53**, 941 (1970).
- <sup>43</sup> *Higazy, S. A., Akher, M. A. O. A., El-Wakeil, F. A., Loutfy, M. K.*, Egypt. J. Food Sci. **2** (1), 29 (1974).

- <sup>44</sup> *Higazy, S. A., Akher, M. A. O. A., El-Wakeil, F. A., Loutfy, M. K.*, Egypt. J. Food Sci **1** (2), 203 (1973).
- <sup>45</sup> *Hartwell, J. L.*, Lloydia **31** (2), 86 (1968).
- <sup>46</sup> *Menon, M. K., Kar, A.*, Planta med. **19**, 333 (1970).
- <sup>47</sup> *Kar, A., Menon, M. K.*, Life Sci. **8** (I), 1023 (1969).
- <sup>48</sup> *Girard, A., Sandulesco, G.*, Helv. Chim. Acta **19**, 1095 (1936).
- <sup>49</sup> *Stenhagen, E., Abrahamsson, S., McLafferty, F. W.*, Registry of Mass Spectral Data, Bd. 1—4. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience. 1974.
- <sup>50</sup> *Cornu, A., Massot, R.*, Compilation of Mass Spectral Data, 2. Aufl., Bd. 1—2. London-New York-Rheine: Heyden. 1975.
- <sup>51</sup> Imperial Chemical Industries Ltd. — Mass Spectrometry Data Centre. Eight Peak Index of Mass Spektre, 1. Aufl., Bd. 1—2. Mass Spectrometry Data Centre, AWRE, Aldermaston (UK), Reading 1970.
- <sup>52</sup> *Stahl, E.*, Dünnschicht-Chromatographie, 2. Aufl., S. 817. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.
- <sup>53</sup> *Tursch, B., Tursch, E.*, Bull. Soc. Chim. Belg. **70**, 585 (1961).
- <sup>54</sup> *Reichling, J., Becker, H.*, Deut. Apo. Ztg. **117**, 275 (1977).
- <sup>55</sup> *Stahl, E.*, Dünnschicht-Chromatographie, 2. Aufl., S. 827. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.