

versuchen verzichten und haben uns damit begnügt, noch die Reactionen der neutralen Ammonsalzlösung zu studiren. Es geben mehr oder weniger schwerlösliche Niederschläge die Salzlösungen von Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Zink und Mangan. Mit Eisenchlorid wurde eine dicke hellgelbe Ausscheidung erhalten, während Chlorbaryum und Chlorcalcium in der Kälte keine, beim Erwärmen aber sofort weisse Fällungen erzeugten, die in viel Wasser sich wieder lösten.

Wir hoffen durch gelegentliche weitere Ausarbeitung diese noch etwas unvollkommenen Versuche ergänzen zu können.

Leipzig, I. chem. Universitätslaboratorium.

524. Alb. Vesterberg: α - und β -Amyrin, ihre Ester und Bromderivate.

(Eingegangen am 31. October.)

Vor drei Jahren machte ich in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung: Ueber Amyrin¹⁾. Die weiteren Ergebnisse dieser nachher fortgesetzten Untersuchung will ich in diesen und einigen folgenden Aufsätzen kurz wiedergeben²⁾.

Das meiste von mir verarbeitete Elemiharz habe ich unter dem Namen Manillaelemi von der Instructions-Apotheke »Nordstjernen« zu Stockholm bezogen. Es zeigte mit etwas Alkohol angerührt, unter dem Mikroskope zahllose, prismatische Krystalle von Amyrin nebst wenigen isodiametrischen Krystalle von Elemisäure. Dieses Harz gab mir 16.5 pCt. aus Alkohol einmal umkrystallisiertes Amyringemenge (davon $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ α -, das übrige β -Amyrin). Der Totalgehalt von Amyrin im Harze dürfte zu 20—25 pCt. geschätzt werden können.

Auch die zu 50—60 pCt. geschätzten amorphen Bestandtheile des Harzes sind, wenigstens theilweise, alkoholischer Natur, denn 1 g Harz bindet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid soviel desselben,

¹⁾ Diese Berichte XX, 1242.

²⁾ Eine ausführliche Darstellung dieser und einiger verwandter Untersuchungen findet sich in meiner neuerdings ausgegebenen Inaugural-Dissertation: Kemiska studier öfver några hartser. 1. Om de kristalliserande hartssyrorna i gaipot. 2. Om elemihartsets kristalliserande beständsdelar. Upsala 1890.

als 17.9 ccm $\frac{1}{10}$ Normalalkali entspricht. 25 pCt. Amyrin entsprechen aber nur 5.9 ccm.

Bestimmung der empirischen Formel der Amyrine.

Die Elementaranalyse der beiden Amyrine ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
	α	β	
C	84.47	84.44	84.51 pCt.
H	12.07	12.03	11.74 »

Dass Rose, Hess und Johnstone in Amyrin scheinbar um 0.7 pCt. mehr Kohlenstoff gefunden haben, bängt, wie mir Hr. R. Mauzelius mitgetheilt hat, davon ab, dass ihre Analysen mit dem ältesten, fehlerhaften Atomgewichte des Kohlenstoffes berechnet sind. Buri dagegen hat nahe 1 pCt. Kohlenstoff weniger als ich gefunden.

Da indessen die Elementaranalysen nicht entscheiden können, ob Amyrin C_{29} , C_{30} oder C_{31} enthält, habe ich die Frage durch Verseifung der Amyrinacetate mit titrirter alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure ¹⁾ und Phenolphthaleïn zu beantworten versucht. Je 2 g α -Amyrinacetat verbrauchten in drei Versuchen: 8.35; 8.34; 8.35 ccm $\frac{1}{2}$ Normalalkali und β -Acetat auf dieselbe Weise 8.30 und 8.40 ccm. Hieraus berechnet sich für die beiden Acetate dasselbe »Verseifungsäquivalent«, 479. Es ergibt sich hieraus: 1) dass α - und β -Amyrin isomer (nicht homolog) sind; 2) dass die Formel $C_{30}H_{49}.OH$ die richtige ist. Denn zwar liegt das für die Acetate gefundene Aequivalent etwas näher: $C_{33}H_{54}O_2$ (= 482) als $C_{32}H_{52}O_2$ (= 468); es ist aber wahrscheinlich, dass das gefundene Aequivalent eher zu hoch als zu niedrig ist.

α - und β - A m y r i n

gleichen einander sehr. Sie bilden lange, seidenglänzende, biegsame, feine Nadeln, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwerer lösen. Von Alkohol (98.3 pCt., Richter) erfordern zur Lösung bei 19—19.5° C. α -Amyrin 21.36, β -Amyrin 36.44 Theile (Verhältniss wie 3:5.12).

α -Amyrin schmilzt, wenn rein bei 181—181.5°, β -Amyrin bei 193—194°. Gewöhnlich schmelzen sie aber etwas niedriger, denn sie sind schwer von glattem Schmelzpunkte zu erhalten.

α - und β -Amyrin sind beide rechtsdrehend. Hr. Aron Sveusson, der auf mein Verlangen das optische Drehungsvermögen der Amyrine und mehrerer ihrer Derivate gütigst bestimmt hat, fand für Benzollösungen beim α -Amyrin (3.839 g in 100 ccm Lösung) bei 16.7° C.:

¹⁾ Besser noch ist $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Normalsäure zu verwenden. Beim Titriren muss etwas säurefreier Aether zugesetzt werden um das Amyrin in Lösung zu halten.

$[\alpha]_D = + 91.59^0$ und beim β -Amyrin (1.9055 g in 100 ccm Lösung) bei 19.1 C.: $[\alpha]_D = + 99.81^0$.

Auch nach Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol enthalten die beiden Amyrine im Gegensatze zu Cholesterin ($C_{26}H_{44}O + H_2O$), Lactuceryl ($C_{18}H_{20}O + H_2O$) u. a. verwandten, einwerthigen Alkoholen kein Krystallwasser.

Sie sind secundäre (möglicher Weise primäre) Alkohole, denn sie geben mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Ester und durch Oxydation mit Chromsäure Ketone (Aldehyde?), $C_{30}H_{48}O$, α - und β -Amyron¹⁾.

Mit Phosphorpentachlorid geben sie keine Chloride sondern Kohlenwasserstoffe, $C_{30}H_{48}$, die rechtsdrehenden Amyrilene. Durch Wasserentziehung mittelst Phosphorpen-taoxyd giebt wenigstens das α -Amyrin einen mit diesen isomeren aber linksdrehenden Kohlenwasserstoff, das Lävö- α -amyrilin¹⁾.

Da die Amyrinacetate mit Brom keine Additions-, sondern Substitutionsderivate geben²⁾, haben die Amyrine im Gegensatze zu den Terpenen und Cholesterinen keine hervortretenden ungesättigten Eigenschaften.

Ester des α - und β -Amyrins.

1. Die Acetate, $C_{30}H_{49} \cdot C_2H_3O_2$, werden erhalten bei der Trennung der beiden Amyrine³⁾, aber müssen um rein zu werden wiederholt aus Ligroin oder Benzol umkrystallisirt werden.

Beide sind sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton; leichter in Ligroin (besonders warm), noch leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Chloroform. Die α -Verbindung ist wie gewöhnlich leichter löslich als die β -Verbindung.

Beide sind rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösungen erhalten:

	Gramm Substanz in 100 ccm Lösung	Temperatur	$[\alpha]_D$
α -Acetat	4.074	17.6 ⁰	77.0 ⁰
β -Acetat	4.151	16.7 ⁰	78.6 ⁰

α -Amyrinacetat bildet grosse (1 bis mehrere ccm), spaltbare Tafeln, die völlig rein bei 221⁰ schmelzen.

β -Amyrinacetat bildet (1--2 ccm) lange, prismatische Krystalle, die rein bei 236⁰ schmelzen.

Durch Oxydation mit Chromsäure vertauschen die Acetate H_2 gegen O und geben Oxyamyrinacetate, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$

¹⁾ Siehe einen späteren Aufsatz.

²⁾ Siehe unten.

³⁾ Diese Berichte XX, 1243.

(siehe einen späteren Aufsatz). — Brom giebt Monosubstitutionsproducte (siehe unten).

2. Amyrinbenzoate, $C_{30}H_{49} \cdot C_7H_5O_2$, erhält man durch Lösen von 2 Theilen der resp. Amyrine in 1 Theil Benzoylchlorid und Erhitzen auf 130° , so lange Chlorwasserstoffgas entweicht. Die Reactionproducte werden mit ein wenig Alkohol ausgekocht und aus Aetheralkohol (α) resp. Ligroïn (β) umkrystallisirt.

α -Amyrinbenzoat löst sich schwer in kaltem Alkohol, etwas leichter in warmem; ziemlich leicht in Aether; am leichtesten in Ligroïn und Benzol.

β -Amyrinbenzoat ist fast unlöslich auch in warmem Alkohol, schwer löslich in Aether und in kaltem Ligroïn, leichter in heissem, leicht löslich in Benzol.

Bromderivate von α - und β -Amyrin.

Wenn α - oder β -Amyrinacetat in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst tropfenweise mit Brom (unverdünnt oder in Eisessig gelöst) versetzt wird, färben sich die Lösungen sogleich braungelb, und bald beginnt Bromwasserstoff zu entweichen. Nachdem 2—3 Atome Brom zugesetzt sind, lässt man die Lösung einen Tag stehen und dann freiwillig verdunsten. Man erhält so krystallinische Massen, die durch Umkrystallisiren aus Benzol oder (β) Ligroïn gereinigt werden können. Durch Verseifung der fein gepulverten Bromacetate mit alkoholischer Kalilauge (ziemlich viel, möglichst wasserfreier Alkohol!) erhält man die entsprechenden Bromamyrine.

Brom- α -amyrin, $C_{30}H_{48}Br \cdot OH$, gleicht völlig α -Amyrin. Schmelzpunkt $177—178^\circ$. Es löst sich schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in warmem, ziemlich leicht in Aether und Benzol; fast unlöslich in Ligroïn.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	15.83	15.84 pCt.

Brom- α -amyrin ist rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösung (2.590 g Substanz in 100 ccm Lösung) bei $16.3^\circ C$. $[\alpha]_D = +72.8^\circ$ gefunden.

Brom- α -myrinacetat, $C_{30}H_{48}Br \cdot C_2H_3O_2$, bildet aus Benzol sechsseitige Tafeln oder platte Prismen, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Essigäther, wenig löslich auch in warmem Ligroïn, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Es gelang mir nicht, die Verbindung völlig rein zu erhalten: der Schmelzpunkt war nicht ganz glatt, und die Analyse gab einen etwas zu niedrigen Bromgehalt zu erkennen. Der wahre Schmelzpunkt dürfte indessen nahe bei 268° liegen.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Br	13.16	13.69	14.62 pCt.

Da das Acetat beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Brom-amyrin giebt, muss das Bromatom ziemlich fest gebunden sein. Dasselbe zeigte sich beim Kochen des Acetates mit Anilin oder Erhitzen mit alkoholischem Ammon (3 Stunden bei 145—150°): das Acetat wurde dabei nicht verändert.

Brom- β -amyrin¹⁾, $C_{30}H_{48}Br.OH$, konnte ich nicht krystallisirt erhalten. Die warmen Lösungen desselben in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroïn erstarrten nämlich beim Erkalten zu durchsichtiger Gallerte, auch wenn die Lösungen ziemlich verdünnt waren. Die Verbindung löst sich sehr leicht in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in heissem Alkohol und Ligroïn. Die bei 98° getrocknete Substanz schmolz bei etwa 182—186° und gab bei Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	15.14	15.83 pCt.

Brom- β -amyrinacetat¹⁾, $C_{30}H_{48}Br.C_2H_3O_2$, bildet prismatische Krystalle, die nach Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 238° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn sowie in Aether und Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	14.56	14.62 pCt.

Da Brom- β -amyrinacetat in heissem Ligroïn ziemlich löslich, Brom- α -amyrinacetat dagegen fast unlöslich ist, können sie direct aus einem Gemenge von α - und β -Amyrin dargestellt werden, ohne dass man genöthigt ist, die beiden Amyrine nach der in meiner vorigen Mittheilung²⁾ erwähnten, mühsamen Methode zu trennen. Man behandelt einfach das acetylrte Amyringemenge in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung mit Brom und trennt die beiden Brom-amyrinacetate durch Auskochen des Reactionsproductes mit Ligroïn.

Das Acetylrten des Amyringemenges wird am leichtesten so ausgeführt, dass kochendes Essigsäureanhydrid mit seinem dreifachen Gewichte von Amyrin portionenweise versetzt wird. Anfangs löst sich alles zu einer klaren Flüssigkeit, aber bei fortgesetztem Kochen trübt sich diese nach einigen Minuten, um bald zu einem festen Kuchen von Amyrinacetat zu erstarren.

Ultuna, Upsala, October 1890.

¹⁾ Diese Verbindung ist nicht in meiner schwedischen Abhandlung beschrieben.

²⁾ Diese Berichte XX, 1243.