

391. Alb. Vesterberg: Zur Kenntniss des Elemiharzes. V¹⁾.

(Eingegangen am 2. Juli 1906.)

Unter allen Harzen dürfte es nur wenige geben, die wegen ihres Reichthums an krystallisirenden Substanzen in chemischer Hinsicht von so hohem Interesse sind, wie das Elemiharz.

Die Hauptmenge der krystallisirenden Substanzen des Elemiharzes (im Manilla-Elemi etwa 25 pCt. vom Harze) wurde von Baup 1851 mit dem Namen Amyrin bezeichnet. Von diesem zeigte Verfasser 1887, dass es ein Gemenge ist von zwei isomeren, einwerthigen, optisch rechtsdrehenden Alkoholen $C_{30}H_{49}.OH$, die α - und β -Amyrin genannt wurden. Es wurden von beiden sowohl Acetyl- und Benzoyl-Derivate, substituirte Bromderivate, $C_{30}H_{48}Br.OH$ und $C_{30}H_{48}Br.O.C_2H_5O$, Ketone und Ketoxime²⁾ wie auch (durch Wasserabspaltung) Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$, wahrscheinlich als Triterpene zu bezeichnen, dargestellt. Aus α -Amyrinacetat wurde durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das Acetat eines eigenthümlichen Oxy- α -Amyrins, $C_{30}H_{47}O.OH$, erhalten.

Ich möchte an dieser Stelle auch die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass der krystallisirende, bei $177-178^{\circ}$ schmelzende, alkoholartige Körper, welchen van Romburgh³⁾ neuerdings in Form von Zimmtsäureester in gewissen Guttaperchasorten aus Neu-Guinea aufgefunden hat, wahrscheinlich Amyrin oder wenigstens damit nahe verwandt ist.

Breïn (Baup), ein zweiwerthiger Harzalkohol im
Manilla-Elemi.

Aus Manilla-Elemi, das noch jetzt im Handel die gewöhnlichste Elemiart ist, stellte schon Baup⁴⁾ ausser Amyrin noch drei andere krystallisirende Substanzen dar, die von ihm mit den Namen Breïn, Breïdin und Bryoïdin belegt, aber nur spärlich beschrieben wurden. Von diesen wurde das Bryoïdin später (1875) durch Flückiger⁵⁾

¹⁾ Frühere Mittheilungen hierüber siehe diese Berichte 20, 1242 [1887]; 23, 3186 [1890]; 24, 3834, 3836 [1891].

²⁾ Tschirch und Saals (Arch. für Pharm. 242, 361 [1904]); die aus Amyrin ($\alpha + \beta$) durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig dargestellte »Amyrinsäure«, $C_{29}H_{47}.COOH$, welche die primäralkoholische Natur wenigstens eines der Amyrine beweisen sollte, muss noch näher untersucht werden.

³⁾ Diese Berichte 37, 3441 [1904].

⁴⁾ Jahresbericht für Chem. 1851, 528. — Das »Arbol a-brea«-Harz von Baup ist nach Tschirch und Cremer (Arch. für Pharm. 1902, 313) sicher Manilla-Elemi und stammt von *Canarium commune* L.

⁵⁾ N. Rep. Pharm. 24, 220.

etwas näher untersucht und nach der Formel $C_{30}H_{58}O_3$ zusammengesetzt gefunden. Auch bei meinen oben genannten Untersuchungen konnte ich constatiren¹⁾, dass Elemiharz eine Substanz enthält, die in Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt u. s. w. mit Flückiger's Bryöidin übereinstimmt. Zum Unterschied vom Amyrin fand ich, dass Bryöidin mit dem Liebermann'schen Cholestolreagens²⁾ eine gelbe Lösung giebt, die beim Erwärmen dunkler wird. Wegen Mangel an Material konnte ich leider keine nähere Untersuchung dieses zweifelsohne sehr interessanten Terpenderivates vornehmen. Neuerdings haben auch Tschirch und Cremer³⁾ Bryöidin aus Manilla-Elemi dargestellt, dessen Gehalt daran ca. 1 pCt. betragen soll.

Das »Brein« Baup's dagegen wird von keinem späteren Autor erwähnt; auch ich habe bei meinen genannten Untersuchungen lange vergeblich versucht, dasselbe wiederzufinden. Erst später⁴⁾, bei Verarbeitung von Rückständen der Darstellung von grösseren Mengen Amyrin, wurde eine Substanz gefunden, welche wahrscheinlich Baup's Brein entspricht.

Die fraglichen Rückstände rührten von alkoholischen Mutterlaugen aus Umkrystallisationen von Roh-Amyrin her. Als ich dieselben mit Alkohol von etwa 80—85 pCt. (Vol.) auskochte, setzte sich aus der heiss abfiltrirten Flüssigkeit nach einiger Zeit eine Krystallmasse ab, deren Aussehen die Vermuthung erweckte, dass sie nicht ausschliesslich nur aus Amyrin bestände. Denn sie zeigte unter dem Mikroskop neben den charakteristischen, biegsamen, feinen Nadeln von Amyrin auch prismatische Krystalle von messbarer Breite. Auch gab die Masse mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure (Liebermann's Cholestolreagens, siehe oben) nicht die reine und starke, permanganatrothe Färbung, die für die Amyrine und die meisten ihrer Derivate so charakteristisch ist; sondern es wurden mehr unreine Färbungen erhalten. Ich versuchte dann, die Masse durch Umkrystallisiren aus Benzol von beigemischtem Amyrin zu reinigen. In der That wurden nach zwei solchen Umkrystallisirungen zwei deutlich verschiedene Krystallaggregate erhalten; theils (A) klare, durchsichtige, farblose, anscheinend tafelförmige Krystalle; theils (B) mehr derbe, ein wenig gelbliche, anscheinend prismatische Krystalle. Die erstgenannten Krystallaggregate wurden durch Umkrystallisiren

¹⁾ Siehe meine schwedische Abhandlung: *Kemiska studier öfver nagra hartser*. Upsala 1890, S. 99.

²⁾ Vergl. diese Berichte 24, 3841 [1891].

³⁾ l. c. S. 308.

⁴⁾ Meine unten beschriebenen Untersuchungen über Brein sind zum grossen Theil schon um das Jahr 1895 ausgeführt worden.

aus Benzol leicht rein und von constantem Schmelzpunkte (216—217°) erhalten. Bis auf weiteres behalte ich für diese Substanz, welche unten näher beschrieben wird, den Baup'schen Namen Breïn bei.

Die Krystallaggregate B zeigten einen ziemlich unbestimmten Schmelzpunkt (bei etwa 170—180°) und lieferten erst nach mehreren fractionirten Umkrystallisierungen aus Benzol eine kleine Menge Substanz vom Schmelzpunkt des Breïns. Trotzdem gaben aber die ursprünglichen Aggregate B durch Kochen mit Essigsäureanhydrid reichlich dasselbe Acetylderivat (vom Schmp. 195°) wie das Breïn A. Die Substanz B wäre daher entweder als unreines Breïn zu betrachten, oder sie enthält vielleicht eine besondere Modification dieser Substanz, ähnlich wie Bamberger und Landsiedl¹⁾ für das Lariciresinol (aus Lärchenharz) gezeigt haben, dass dasselbe in verschiedenen Modificationen vorkommt, welche ein und dasselbe Acetylderivat geben.

Breïn, $C_{30}H_{48}(OH)_2$?, schmilzt bei 216—217° (uncorr.). Es löst sich nicht sehr leicht in kaltem, leichter in heissem Benzol und krystallisirt daraus in krystallbenzolhaltigen, verwitternden Blättern. In kaltem Alkohol ist Breïn ziemlich schwer löslich, etwas leichter in warmem.

Für Alkohol von 97.5 pCt. (Vol.) wurde bei 14.2° folgende Löslichkeit erhalten: 1 + 37.1 oder 2.7 + 100. Die Löslichkeit des Breïns in concentrirtem Alkohol ist also etwa dieselbe wie diejenige des β -Amyrins, aber in kochendem, ein wenig verdünntem (etwa 80—85 volumproc.) Alkohol löst sich Breïn, wie das oben genannte Trennungsverfahren andeutet, leichter als Amyrin.

Baup's Breïn löste sich bei 20° in 70 Theilen Alkohol von 85 pCt. (Vol.?). Ausser der Löslichkeit in Alkohol und den unten citirten Winkelmessungen giebt Baup von seinem Breïn keine anderen Constanten als den Schmelzpunkt (187°) an. Auch Elementaranalysen scheint Baup nicht ausgeführt zu haben. Dass er für Breïn einen niedrigeren Schmelzpunkt als der Verfasser gefunden hat, kann ungezwungen dadurch erklärt werden, dass Baup's Breïn wahrscheinlich durch die obengenannte Substanz B und vielleicht auch durch Amyrin verunreinigt gewesen ist.

Aus Alkohol krystallisirt Breïn in kleinen Prismen. Messbare Krystalle habe ich noch nicht erhalten. Nach Baup soll Breïn rhombische Prismen mit einem Winkel von 110° bilden, deren Endflächen unter 80° zusammenstossen.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 20, 755 [1899]; 21, 564 [1900].

$C_{30}H_{50}O_2 + 2 C_6H_6$? Aus heissem Benzol krystallisirt Brein nicht, wie aus Alkohol, in Prismen, sondern in schmalen, spitzigen Blättern, die bisweilen rhombische Umrisse zeigen. Dieselben verwittern an der Luft in Folge eines Gehalts von Krystallbenzol, von dem eigenthümlicher Weise, ganz wie bei vielen krystallwasserhaltigen Salzen, ein Theil leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Rest erst bei höherer Temperatur fortgeht. Wahrscheinlich sind daher zwei Moleküle Krystallbenzol vorhanden, obgleich bei der Analyse nur etwa 1.6 gefunden wurden, was durch die Schwierigkeit, die Krystalle ohne Verwitterung von der Mutterlauge zu trennen, erklärt wird.

Drehungsvermögen. Brein ist, wie die beiden Amyrine, rechtsdrehend. Unter gütiger Zustimmung des Hrn. Prof. O. Widman habe ich im neuen Universitätslaboratorium zu Upsala mittels eines guten Halbschattenapparates von Laurent folgende Bestimmungen ausführen können.

Eine alkoholische Breinlösung, die in 100 ccm 1.008 g Substanz enthielt, drehte bei 15.5° in 2 dm-Rohr 1.321° :

$$[\alpha]_D = + 65.5^\circ.$$

Liebermann's Cholestol-Reaction. Eine Spur von Brein, in einigen Tropfen Acetanhydrid gelöst, giebt auf Zusatz von einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine klargelbe Flüssigkeit, deren Farbe indessen, besonders beim Erwärmen, bald in schwarzbraun umschlägt. Das Breinacetat verhält sich ebenso, wenn es zuvor in zwei Tropfen Chloroform gelöst wird. Unterschied von Amyrin!

Durch Behandlung mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung wurde das Brein nicht verändert.

Brein ist ein ausgesprochen zweiwerthiger Alkohol, denn es giebt mit Acetanhydrid ein Diacetylderivat, aus dem es durch Verseifung mit alkoholischem Alkali wiedergewonnen werden kann. Schon durch andauerndes Kochen mit Eisessig wird Brein theilweise acetylirt:

Breinacetat, $C_{30}H_{48}(C_2H_3O_2)_2$, wird leicht erhalten durch Kochen von Brein während einiger Stunden mit der gleichen Menge Acetanhydrid, Ausfällen mit Alkohol (zu etwa gleichem Volumen wie die Flüssigkeit) und Umkrystallisiren aus Ligroin. Zur Darstellung von Breinacetat braucht das Brein, wie oben angedeutet, von der mit B bezeichneten Substanz nicht befreit zu werden. Das Gemenge von Brein mit der fraglichen Substanz und mit Amyrin, welches beim Auskochen von Amyrinresten mit verdünntem Alkohol erhalten wird, kann in folgender Weise auf Breinacetat verarbeitet werden. Das Gemenge wird in heissem Alkohol (von etwa 96 Vol.-pCt.) gelöst. Beim Erkalten krystallisirt dann ein Gemenge von Prismen (Brein) mit feinen Nadeln (Amyrin). Man erwärmt mit der Mutterlauge kurze Zeit ganz gelinde, bis die feinen Nadeln eben gelöst worden sind, und lässt wieder krystallisiren. Durch Wiederholen desselben Verfahrens wachsen die Breinprismen, sodass es zuletzt gelingt, das Amyrin durch kurzdauerndes, gelindes Erwär-

men zu lösen, während das Brein grösstentheils ungelöst bleibt. Letzteres wird dann sogleich abgesogen und kann, sowie es mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure keine Rothfärbung giebt, nach dem Trocknen ohne weiteres¹⁾ zur Darstellung von Breinacetat dienen.

Das Breinacetat schmilzt bei 196°. Es löst sich wenig in Alkohol, leicht auch in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heissem Eisessig sowie in kaltem Ligroin, und wird am besten aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Man erhält es so leicht in grossen, oft zu Drusen vereinigten, spitzen Tafeln, oder bisweilen in mehr »isodiametrischen« Krystallen.

0.2397 g Subst. (bei 90–100° getrocknet): 0.6823 g CO₂, 0.2246 g H₂O. — 0.2140 g Subst.: 0.6070 g CO₂. — 0.2026 g Subst.: 0.1918 g H₂O.

C₃₄H₅₄O₂. Ber. C 77.51, H 10.34.
Gef. » 77.63, 77.36, » 10.41, 10.59.

Die Formel muss noch durch weitere Untersuchungen erhärtet werden.

Verseifungsäquivalent. Zwei Proben von Breinacetat wurden durch zweistündiges Kochen unter Rückfluss mit überschüssiger²⁾ alkoholischer Kalilauge (¹/₁₀-n.) verseift. Nach Erkalten und Zusatz von etwas Alkohol (um das Brein in Lösung zu halten) wurde mit ¹/₁₀-n. Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitrirt. In den beiden Versuchen wurde so erhalten:

¹/₂ C₃₄H₅₄O₄. Ber. 263.2. Gef. 267.2, 248.3.

Molekulargewichtsbestimmung. Durch gütige Vermittelung von Hrn. A. Ekbohm ist für mich im Universitätslaboratorium zu Upsala durch Hrn. B. Beckman folgende Molekulargewichtsbestimmung des Breinacetats ausgeführt worden:

0.7239 g Subst. in 19.0096 g Benzol ergaben eine Erniedrigung der Erstarrungspunkte von 0.385°, also:

Mol.-Gew. C₃₄H₅₄O₄. Ber. 526.4. Gef. 484.7.

Ogleich die Uebereinstimmung keine besonders gute ist, wird doch hierdurch eine sonst vielleicht denkbare Halbierung der Formel C₃₀H₄₈(OH)₂ des Breins ausgeschlossen.

Verhalten zu Brom und Jod. Als Breinacetat in derselben Weise, wie früher Amyrinacetat³⁾, mit Brom behandelt wurde, entfärbte sich die Lösung unter Entwicklung von Bromwasserstoff anfänglich schnell, dann lang-

¹⁾ Nach zweimaligem Umkrystallisiren eines so erhaltenen Breingemenges aus Alkohol war der Schmelzpunkt noch sehr unbestimmt, etwa 175–195°. Aus den Mutterlaugen wurde eine Substanz erhalten, die ein wenig niedriger schmolz (etwa 171–180°). Beide Fractionen gaben aber mit Acetanhydrid Breinacetat von etwa derselben Reinheit.

²⁾ Besondere Versuche hatten gelehrt, dass ein ziemlich andauerndes Kochen mit nicht zu kleinem Alkaliüberschuss nothwendig war, um vollständige Verseifung zu erzielen.

³⁾ Diese Berichte 23, 3189 [1890].

samer. Es gelang aber nicht, krystallisirende Bromderivate zu gewinnen. Bei Behandlung von Breïnacetat mit Jodlösung nach v. Hübl wurde keine »Jodzahl« erhalten. Wahrscheinlich enthält daher das Breïn keine Aethylenbindung.

Breïn ist vielleicht auch deshalb von einigem Interesse, weil es wohl der erste bekannte zweiwerthige Harzalkohol ist. Mit den einwerthigen Amyrinen des Elemiharzes ist es wahrscheinlich nahe verwandt. Wenn die hier angenommene Formel $C_{30}H_{48}(OH)_2$ richtig ist, kann es vielleicht als ein Oxy-amyrin bezeichnet werden. Bestimmt verschieden ist es aber vom eingangs erwähnten, künstlichen Oxy-amyrin, $C_{30}H_{47}O.OH$, das durch Oxydation von α -Amyrinacetat mit Chromsäure erhalten worden ist. Letzteres enthält nämlich nur ein Hydroxyl, und das zweite Sauerstoffatom, welches hier H_2 im Amyrin ersetzt hat, ist wahrscheinlich, wie z. B., im Cineol durch »Brückenbindung« gebunden.

Breïn erinnert weiter an den zweiwerthigen, phyosterinartigen Pflanzenalkohol Arnisterin oder Arnidiol, $C_{28}H_{46}O_2$, das vor kurzem von Klobb¹⁾ aus den Blüten von *Arnica montana* isolirt worden ist.

Ultuna bei Upsala, Juni 1906.

392. A. Hantzsch und K. S. Caldwell: Bildung von *aci*-Nitroformester.

(Eingegangen am 19. Juni 1906.)

Die vor kurzem entdeckten *aci*-Nitrophenolester haben begreiflicher Weise zu Versuchen geführt, die daselbst nachgewiesene Isomerie von farblosen und farbigen Estern einer tautomeren Wasserstoffverbindung auch bei anderen farblosen Pseudosäuren aufzufinden, die gleich den Nitrophenolen unter Atomverschiebung farbige Salze und farbige Ionen bilden. Ein solcher, allerdings nur indirecter Nachweis ist beim Nitroform gelungen. Dasselbe ist nach meinen Untersuchungen²⁾ im undissociirten Zustande als Pseudosäure echtes, farbloses Trinitromethan, aber mit sehr grosser Tendenz zur Ionisationsisomerie begabt, da es schon weitgehend durch Wasser in die gelben Ionen der echten Säure, des *aci*-Nitroforms, und vollständig durch Alkalien in die gleich constituirten gelben *aci*-Nitroformsalze übergeht.

¹⁾ Compt. rend. 138, 763 [1904]; 140, 1700 [1905].

²⁾ Diese Berichte 32, 628 [1899].