

erleichtert werden. Auf diesem Gebiet habe ich die physikalischen Untersuchungsmethoden mit Erfolg angesetzt, um die Mikrobeobachtungs-Ergebnisse zu unterstützen. Die α -methylierten Zimtester sind etwas hitzebeständiger als die Stamm-Ester. Ein Ersatz des α -Methyls durch α -Äthyl-, -Propyl-, -Phenyl u. a., also eine stärkere Dissymmetrie durch Verzweigung der Kette, schwächt oder vernichtet den kr.-fl. Zustand. Die Zimtester lassen sich nicht ersetzen durch offenkettige aromatische α -ungesättigte Ketone⁵³), denn durch die ungerade Zahl von C-Atomen in der Kette zwischen den aromatischen Kernen werden in Übereinstimmung mit dem „Baugesetz“ die kr.-fl. Eigenschaften herabgedrückt. Die freien Zimtsäuren, an sich vielleicht stärker kr.-fl. als die Ester (in Anbetracht der kr. fl. Existenzgebiete), sind für die fl. Polymorphie gänzlich ungeeignet wegen der Zersetzlichkeit in der Hitze. Die einfacheren, kürzeren Vertreter *trans-p*-Methoxy-, *p*-Äthoxy- und *p*-Phenyl-zimtsäure⁵⁴) zeigen nur 1 kr.-fl. Form; ihre Ester sind nicht kr.-fl. Bei straffer einachsiger Ordnung der längeren Molekeln nehmen bei Ersatz des endständigen Phenyls durch *p*-Tolyl, Anisyl, Phenetyl, Carboxäthylphenyl usw. in Nr. 22—26 zwar die Existenzgebiete der kr.-fl. Schmelzen stark zu, nicht aber die Neigungen zur kr.-fl. Polymorphie. Umgekehrt wird man in die dissymmetrisch stärkeren und demnach kr.-fl. schwächeren Zimtsäureester-Derivate, auch in kürzere Molekeln mit Vorteil für ihre fl. Polymorphie *p*-Tolyl, Anisyl, Phenetyl, Xenyl u. a. einbauen (Nr. 7—14, 16—20, 29—39, 41, 42, 45—51). Benzal-*p*-aminozimtsäure-äthylester (ohne *para*-Substituenten am Benzalrest) ist nicht kr.-fl.

Es wird meine nächste Aufgabe sein, aus der Vielheit von Substanzen und Erscheinungen mehrere Hauptvertreter der fl. polymorphen Kombinationen herauszugreifen und so genau zu beschreiben, daß jedermann instande ist, die Existenz der „mehr als 2 kr.-fl. Phasen“ zu beurteilen und nachzuprüfen. Ferner wird man aus dem Gesamtmaterial eine chemische Strukturlehre ableiten können⁵⁵), wenn man den Mut hat, diejenigen Teile der Molekeln, deren Gegenwart als wesentlich für die Erzeugung der Polymorphie erwiesen sind, auch als Bindestellen oder Bindefelder zwischen den Molekeln bei Assoziationen und Additionen anzunehmen.

214. W. Voss und G. Butter: Über die Isomerie der Glycyrrhetinsäure (III. Mitteil. über Glycyrrhizin).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 11. Mai 1937.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ ist für die Glycyrrhizinsäure die Bruttoformel $C_{42}H_{62}O_{16}$ und für ihr Aglykon, die Glycyrrhetinsäure, die Formel $C_{30}H_{46}O_4$ entwickelt worden. L. Ruzicka, M. Furter und H. Leuenberger²⁾ haben in der Zwischenzeit durch neues Versuchsmaterial die Formel $C_{30}H_{46}O_4$ der Glycyrrhetinsäure so weit stützen können, daß diese Zusammensetzung als völlig gesichert angesehen werden muß. Übereinstimmung bei der

⁵³) Viele Arylidenverbindungen der Ringketone sind dagegen kr.-fl., doch nicht mehr als dimorph, B. **54**, 2261 [1921]. ⁵⁴) B. **68**, 453 [1935].

⁵⁵) B. **36**, 1488 [1903]; **67**, 1556 [1934]; Angew. Chem. **48**, 712 [1935].

¹⁾ Voss, Klein u. Sauer, B. **70**, 122, 132 [1937].

²⁾ Helv. chim. Acta **20**, 312 [1937].

Deutung der an den verschiedenen Arbeitsstätten gewonnenen Versuchsergebnisse besteht darin, daß die Glycyrrhetinsäure eine Mono-oxy-carbonsäure, daß keine Doppelbindung vorhanden und daß für das vierte Sauerstoffatom einstweilen eine ätherartige Funktion übriggeblieben ist. Unterschiede bestehen aber darin, daß L. Ruzicka und Mitarbeiter die verschiedenen Formen der Glycyrrhetinsäure als Polymorphie deuten, während Voß und Mitarbeiter eine Deutung als Isomerie bevorzugen. Wir haben diese nach unserer Ansicht für die weitere Forschung vordringliche Frage zunächst am Methylester der Glycyrrhetinsäure weiter verfolgt. Mit der Mitteilung der Versuchsergebnisse sollen gleichzeitig einige inzwischen notwendig gewordene Berichtigungen unserer vorangehenden Mitteilungen verbunden werden.

Das Verhalten der beiden als α - und β -Glycyrrhetinsäure-methylester unterschiedenen Formen spricht eindeutig für das Vorliegen einer Isomerie. Die von L. Ruzicka und Mitarbeitern an der Säure gemachte Beobachtung, daß die durch den Schmelzpunkt unterscheidbaren Formen der Säure in Lösung den gleichen Drehwert geben und insbesondere durch passend gewählte Versuchsbedingungen bei der Krystallisation wechselseitig ineinander überführt werden können, wiederholt sich beim Ester nicht. Die hochschmelzende β -Form unterscheidet sich von der niedrig schmelzenden α -Form nicht nur durch Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit, auch die Drehwerte in verschiedenen Lösungsmitteln unterscheiden sich, und diese Unterschiede sind weder durch Krystallisation noch durch Sublimation aufzuheben.

Um etwaige durch das Material oder durch die Arbeitsbedingungen veranlaßten Zufälligkeiten auszuschließen, haben wir Methylester der Glycyrrhetinsäure benutzt, die durch Alkoholyse der freien Glycyrrhizinsäure, des Monoammoniumsalzes und des Monokaliumsalzes der Glycyrrhizinsäure erhalten worden waren. Die Herstellung wurde zu den verschiedenen Zeiten und von den verschiedensten Bearbeitern durchgeführt und schließlich wurden als ursprüngliches Ausgangsmaterial Produkte aus verschiedenen Fabrikationsstätten³⁾ verwandt. Aus den einzelnen Proben des Glycyrrhetinsäure-methylesters ließen sich die beiden Formen durchweg nur durch Krystallisation aus Methanol gewinnen. Die gewonnenen Mengen an leichter löslicher und niedrig schmelzender α -Form sind in zwei Fällen fast gleich, nur bei dem aus der Glycyrrhizinsäure gewonnenen Produkt ist die Menge an α -Form geringer, dafür ist in diesem Fall die Menge an β -Form mit 17.5% erheblich höher als dort (4.6 und 1%). Die von uns gefundenen Schmelzpunkte und Drehwerte des β -Glycyrrhetinsäure-methylesters stimmen gut mit den Angaben von L. Ruzicka, M. Furter und H. Leuenburger²⁾ überein, mit den Angaben in der Arbeit von W. Voß, P. Klein und H. Sauer¹⁾ stimmt wohl der Schmelzpunkt, der in der 1. Mitteilung mit $[\alpha]_D +90$ angegebene Drehwert liegt aber erheblich unter dem jetzt ermittelten Wert. Der jetzt ermittelte Drehwert und Schmelzpunkt des α -Esters lassen sich mit Angaben anderer Autoren nicht vergleichen, da über Versuche zur Isolierung dieser Form noch nichts berichtet ist. Der von W. Voß und J. Pfirsche⁴⁾ angeführte Methylester, Schmp. 229°, $[\alpha]_D +139.2^\circ$ in Methanol, wird nach den gegenwärtigen Erfahrungen ein Gemisch von relativ viel α -Form mit einem gewissen Anteil β -Form

³⁾ Der Goda A.-G. in Breslau sind wir für die Förderung unserer Arbeit durch Überlassung von Material zu Dank verpflichtet.

⁴⁾ B. 70, 135 [1936].

gewesen sein. Der in der Arbeit von W. Voß, P. Klein und H. Sauer¹⁾ angeführte α -Ester wird ebenfalls ein Gemisch gewesen sein, allerdings ist auch in diesem Fall der Drehwert wieder erheblich niedriger. Es ist natürlich schwierig, diese Unterschiede nachträglich zu klären.

Da der als β -Form bezeichnete Methylester sowohl von uns als auch von L. Ruzicka und Mitarbeitern²⁾ zum Unterschied von dem in unserer I. Mitteilung angegebenen Wege ohne Anwendung von Alkali auf einen bereits isolierten Methylester der Glycyrrhetinsäure erhalten werden konnte, müssen wir annehmen, daß die damals bei der Herstellung der β -Glycyrrhetinsäure beschriebene Reaktion nicht in einer Isomerisierung bestand, sondern daß in einem Gemisch von α - und β -Glycyrrhetinsäure-methylester der enthaltene Anteil an β -Methylester schneller verseift worden ist. Im Sinne dieser Deutung müßten die beiden isomeren Methylester der Glycyrrhetinsäure recht erhebliche Unterschiede in der Verseifungsgeschwindigkeit zeigen.

Wir nehmen weiter auch nicht an, daß die verschiedenen Methylester der Glycyrrhetinsäure erst bei der Spaltung des Glykosids entstehen, sondern daß die Isomerie des Aglykons auch in das Glykosid eingeht, d. h. daß die Glycyrrhizinsäure schon ein Gemisch von Isomeren ist. Veranlaßt werden wir zu dieser Arbeitshypothese durch verschiedene Beobachtungen. Es kann nicht zufällig sein, daß sich durch Spaltung der Glycyrrhizinsäure die größten Mengen an β -Glycyrrhetinsäure-methylester gewinnen ließen. Weiter wurde bei Wiederholungen der früher³⁾ beschriebenen Darstellung der Glycyrrhizinsäure aus dem Ammoniumsalz oder auch dem Kaliumsalz beobachtet, daß diese Überführung von einer Reihe unerklärlicher Umstände abhängt, die aber deutlich auf Abstufungen der Glycyrrhizinsäure, z. B. in der Wasserlöslichkeit, hinweisen. Über diese gemeinsam mit J. Ringel bearbeiteten Fragen soll später berichtet werden.

Wir möchten weiter über eine Änderung unserer Vorstellungen über das Kohlenstoffgerüst der Glycyrrhetinsäure berichten. In der 1. Mitteilung war angeführt, daß der Oxydring, welcher sich bei der von uns angenommenen ätherartigen Funktion des 4. Sauerstoffatoms ergibt, und der von Ruzicka angenommene sechste Kohlenstoffring zu Schwierigkeiten führen. Wir haben inzwischen durch Modellbetrachtungen gefunden, daß das gleichzeitige Bestehen eines hexacyclischen Kohlenstoffgerüsts, eines Pyranringes und von

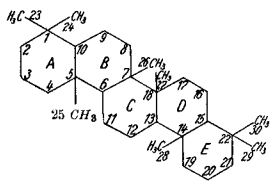


Fig. 1.

3 bis 4 Methylgruppen möglich ist. Diese Betrachtung, die wohl nur bei Anwendung von geeigneten Modellen deutlich werden kann, sei unter Verwendung der kürzlich von F. Spring⁵⁾ erörterten Struktur der Triterpene dargelegt.

In der Figur ist der pentacyclische Grundkohlenwasserstoff angegeben, der symmetrisch nach dem Isoprenschema aufgebaut ist. L. Ruzicka hat bereits vor F. Spring derartige Systeme erörtert; er bevorzugt⁶⁾ ein Gerüst, das sich durch eine andere Anordnung der Isoprenreste im Ring D und E unterscheidet. Aus der in der Figur wiedergegebenen Springschen Anordnung läßt sich das Gerüst von Ruzicka ableiten, wenn man die am Ring-

⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind., Chem. u. Ind. **55**, 1050 [1936].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **20**, 326 [1937].

C-Atom 14 befindliche Methylgruppe (C-Atom 28) an das Ring-C-Atom 13 versetzt und die beiden am Ring-C-Atom 22 vorhandenen Methylgruppen (C₂₉ und C₃₀) auf die Ring-C-Atome 15 und 20 verteilt. Die z. B. in der Oleanol-säure befindliche Carboxylgruppe nehmen beide Autoren als aus dem C-Atom 28 entstanden an.

Hat man sich das in der Figur wiedergegebene Gerüst mit Modellen so aufgebaut, daß bei vollständiger *trans*-Verknüpfung aller Ringe das räumliche System möglichst flach ausgebreitet vorliegt, so kommt man ohne Veränderung der gegenseitigen Ringanordnung zu einem spannungsfreien Einfügen eines Pyranringes, wenn man die räumlich nahen C-Atome 23 und 25 durch ein O-Atom verbindet. Der entstandene Pyranring würde außer dem O-Atom die C-Atome 23, 1, 10, 5 und 25 enthalten. Das Auftreten eines Pyranringes könnte einen Hinweis zur späteren Aufklärung des merkwürdigen Farbumschlages der Glycyrrhetinsäure⁷⁾ bei der Titration mit Alkali geben. Außerdem stellt die Verbindung des C-Atoms 23 mit einem O-Atom in dieser Stoffgruppe nichts Ungewöhnliches dar, da z. B. im Hederagenin an dieser Stelle der Rest $-\text{CH}_2\text{OH}$ angenommen wird⁸⁾.

Zur spannungsfreien Ausbildung eines 6. Kohlenstoffringes kommt man an dem oben beschriebenen flach ausgebreiteten System mit bereits geschlossenem Pyranring, wenn man durch Änderung der Verknüpfung zwischen Ring C und D den Ring E dem oben beschriebenen Pyranring räumlich nähert, selbstverständlich unter Erhaltung der *trans*-Verknüpfung zwischen Ring C und D. Durch diese Änderung kommen das C-Atom 26 der am Ring-C-Atom 7 befindlichen Methylgruppe und Ring-C-Atom 15 einander so nahe, daß sich am Modell zwangsläufig ein 1.4-Bicyclo-octan in diesem Teil ergibt. Das Bicyclo-octan enthält dann die C-Atome 26, 7, 18, 17, 16, 15, 14, 13. Diese Anordnung ist rein carbocyclisch in Naturstoffen wohl noch nicht aufgefunden, könnte aber, da sie in ihrer Symmetrie und Stabilität dem Chinucidin entspricht, nicht als unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Der beschriebene Einbau eines Bicyclo-octans ist aber nicht der einzig mögliche. Er kann am Kohlenstoffgerüst von Spring bei Erhaltung des Pyranringes noch durch Ringschluß zwischen den C-Atomen 10 und 27 durchgeführt werden. Es ist leicht ersichtlich, daß bei dem symmetrischen Kohlenstoffgerüst von Spring dieser 2. Ringschluß völlig analog ist. Bei dem Triterpengerüst von Ruzicka ist die Bicyclo-octan-Bildung zwischen C₁₀ und C₂₇ die allein mögliche; der Ringschluß zwischen C₂₆ und C₁₅ ist nicht möglich, da in der Ruzickaschen Formulierung der pentacyclischen Triterpene das C-Atom 15 eine Methylgruppe trägt, also bereits quartär ist. Bei dem gegenwärtigen Stand des Versuchsmaterials ganz allgemein soll die Wahl des Springschen Gerüsts für unsere Modellbetrachtungen keine Stellungnahme bedeuten. Die Bevorzugung der symmetrischen Form ist nur erfolgt, um unsere Ableitungen möglichst allgemein zu halten.

Bei diesem Modell der Glycyrrhetinsäure sind unter Berücksichtigung der Carboxylgruppe noch 3 oder 4 Methylgruppen vorhanden, je nachdem, ob die Alkoholgruppe primär oder sekundär ist. Die von P. Karrer⁹⁾ und Mitarbeitern gefundene leichte Methanbildung bei der Verbrennung dieser Substanzen kann also mengenmäßig auch erklärt werden.

⁷⁾ B. 70, 130 [1937].

⁸⁾ L. Ruzicka u. G. Giacomella, Helv. chim. Acta 20, 301 [1937].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 4, 108 [1921].

Über die Carboxylgruppe der Glycyrrhetinsäure kann vergleichsweise nur etwas mit der der Oleanolsäure ausgesagt werden, nämlich in der Art, daß das Carboxyl der Oleanolsäure in der Reaktion behindert ist. Bei Untersuchungen mit anderen Zielen gemeinsam mit E. Scholz, über die später berichtet werden soll, wurde gefunden, daß bei Spaltung von Oleanolsäure enthaltenden Glykosiden mit methanolischer Salzsäure unter den gleichen Arbeitsbedingungen wie bei der Glycyrrhizinsäure, die Oleanolsäure ausschließlich als Säure erhalten wurde und nicht, wie die Glycyrrhetinsäure, als Methylester. Es wäre naheliegend, diese Reaktionsbehinderung sterisch in der Art zu deuten, daß das Carboxyl der Oleanolsäure und der Glycyrrhetinsäure an verschiedenen C-Atomen des Triterpen-Grundgerüsts haften. Bei dem zweifellos bestehenden Unterschied in der räumlichen Anordnung des Terpengerüsts in beiden Stoffen ist diese Annahme aber wohl noch nicht unbedingt notwendig.

Zum Schluß sei noch ein Versehen in unserer I. Mitteilung richtiggestellt. Die spezifischen Drehungen von den Salzen der Glycyrrhizinsäure wurden nicht, wie dort angegeben, in Wasser bestimmt, sondern in einem Gemisch von etwa 60 Tln. Wasser mit 40 Tln. Alkohol, da die Salze in reinem Wasser nicht genügend löslich sind.

Beschreibung der Versuche.

Krystallisation von Glycyrrhetinsäure-methylester.

Die durch Einwirkung methylalkohol. Salzsäure bei etwa 40° auf die unten angegebenen Ausgangsprodukte des Glykosids erhaltenen Rohprodukte des Glycyrrhetinsäure-methylesters wurden mit der 20-fachen Menge Methanol auf dem Wasserbade unter Rückfluß behandelt. Nach dem Abtrennen eines schwer löslichen Rückstandes (B) schied sich aus dem Filtrat die größere Menge (A₁) in langen verfilzten Nadeln aus, so daß der Gefäßinhalt zu einem festen Brei erstarrte. Eine zweite kleinere Fraktion (A₂) wurde nach der Konzentration des Filtrates auf die Hälfte erhalten. Auf die Gewinnung der in der Mutterlauge verbliebenen Substanzanteile (20—25%) wurde verzichtet.

Die Krystallisation des schwerer löslichen Anteils (B) aus Methanol erforderte die Anwendung eines großen Überschusses an Lösungsmitteln, etwa 1 g Substanz in 100 ccm. Nach dem Abkühlen schieden sich schnell kleine, derbe Krystalle aus. Durch Konzentration des Filtrates war noch eine kleinere Fraktion zu gewinnen.

1) Methylester, gewonnen durch Spaltung des Mono-Ammoniumsalzes der Glycyrrhizinsäure¹⁰⁾: Aus 30 g Rohprodukt, die als Sammelpräparat der im Jahre 1934 erfolgten Darstellung angefallen waren, wurden erhalten:

A	{	13.2 g (44%)	feine Nadelchen, Schmp. 224—227°.
		3.9 g (13%)	feine Nadelchen, Schmp. 211—215°.
		5 g	Rest in Mutterlauge
B		1.4 g (4.6%)	derbe Prismen, Schmp. 236—245°.

2) Methylester, gewonnen durch Spaltung vom Mono-Kaliumsalz der Glycyrrhizinsäure im Jahre 1937¹¹⁾. Verwandt wurde ein von der Goda-

¹⁰⁾ W. Voss, P. Klein u. H. Sauer, B. **70**, 127 [1937].

¹¹⁾ s. Diplomarbeit J. Ringel, Techn. Hochschule Breslau 1937.

A.-G., Breslau, zur Verfügung gestelltes Kaliumsalz der Glycyrrhizinsäure, das in diesem Betriebe aus Süßholz gewonnen war. Für die unter 1 und 3 angeführten Produkte ist das Glycyrrhizinum ammoniacale der Firma E. Merck, Darmstadt, benutzt worden. Erhalten aus 22 g Rohprodukt

A	{	9.5 g (43.2%)	feine Nadelchen, Schmp. 226—230°,
		2.7 g (12%)	feine Nadelchen, Schmp. 220—226°,
		5.4 g	Rest in Mutterlauge
B	0.2 g (1%)	derbe Prismen, Schmp. 243—247°.	

3) Methylester, gewonnen durch Spaltung der Glycyrrhizinsäure von W. Voss und J. Pfirschke im Jahre 1935¹²⁾. Aus 20 g Rohprodukt:

A	{	7.6 g (38%)	feine Nadelchen, Schmp. 227—230°,
		2.5 g (12.5%)	feine Nadelchen, Schmp. 217—219°,
		4 g	Rest in Mutterlauge
B	{	2.3 g (11.5%)	derbe Prismen, Schmp. 238—245°,
		1.2 g (6%)	derbe Prismen, Schmp. 234—237°.

Zum weiteren Vergleich wurden von den unter 3) aufgeführten Produkten die zwischen 217 und 219° schmelzende Fraktion und die Fraktion 238—245° benutzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren der letztgenannten Fraktion aus Methanol wurden 0.5 g vom Schmelzpunkt 244.5—246.5° (korr. 253—255°) erhalten. Bestimmt im elektrisch geheizten Schmelzpunktsblock. Von der niedrig schmelzenden Form wurde nach mehrfacher Krystallisation aus Methanol eine zwischen 224.6 und 227° (korr.) schmelzende Fraktion zum Vergleich verwendet. Durch Abwandlung der Krystallisationsbedingungen: Konzentration, Abkühlungsgeschwindigkeit, Impfen mit Proben der anderen Form, war z. B. bei der hochschmelzenden Form niemals ein Auftreten der niedrigschmelzenden Form zu beobachten. Die Kontrolle durch den Schmelzpunkt ist bei dieser Prüfung nicht scharf genug. Am sichersten erkennt man beide Formen nebeneinander bzw. die Anwesenheit geringer Mengen einer beigemengten Form unter dem Polarisationsmikroskop. Die Form von Kryställchen oder Krystalldrusen der hochschmelzenden β -Form und ihre starke Doppelbrechung sind so auffällig, daß auch die geringsten Anteile nicht übersehen werden können (s. Fig. 2).

Die Doppelbrechung der niedrigschmelzenden Nadelchen ist mit dem Auge auch bei Anwendung eines Gipsblättchens nicht zu beobachten; deutlich und sicher erkennbar wird sie erst, wenn ohne Einschaltung des Gipsblättchens vor den Polarisator ein Grünfilter in den Strahlengang eingeschoben wird. Gestützt auf dieses Prüfungsverfahren kann als gesichert mitgeteilt werden, daß der unten als β -Form bezeichnete Methylester völlig frei von α -Ester ist, während die α -Form noch einen geringen Anteil — höchstens etwa 1% — an β -Ester enthält.

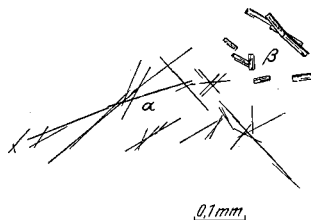


Fig. 2.

¹²⁾ B. 70, 135 [1937].

β -Glycyrrhetinsäure-methylester.

Derbe, kantige Prismen, Schmp. 253—255°.

$$[\alpha]_D^{25} = +0.88^\circ \times 6.654/1 \times 0.0467 \times 0.788 = +159.1^\circ \text{ in Äthylalkohol.}$$

$$[\alpha]_D^{25} = +1.53^\circ \times 8.8961/1 \times 0.0602 \times 1.487 = +152.0^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Zur Sublimation bei 0.2 mm wurde eine kleine Schlißapparatur verwendet, bei der ein Innenrohr durch einen Wasserstrom gekühlt werden konnte, während die Heizung des die Substanz enthaltenden Außenrohres durch ein niedrigschmelzendes Metallbad besorgt wurde. Der β -Ester sublimiert ohne zu schmelzen bei einer Badtemperatur von 255°. Der Schmelzpunkt des Sublimats ist nicht einheitlich: dicht an der gekühlten Glasfläche aufsitzende Anteile schmelzen 15—20° niedriger als die frei in den Raum hineinragenden schön ausgebildeten Kryställchen, deren Schmelzpunkt mit dem des Ausgangsmaterials identisch ist. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt auch der nach unvollständiger Sublimation nicht sublimierte Rest. Zur Bestimmung der Drehung des Sublimats wurde eine Durchschnittsprobe der gesammelten, an der Kühlfläche aufgefangenen Anteile verwandt.

$$[\alpha]_D^{25} = +1.05^\circ \times 7.3992/1 \times 0.0626 \times 0.788 = +157.5^\circ \text{ in Äthylalkohol.}$$

Die Unsicherheiten der Schmelzpunktsbestimmung im vorliegenden Fall zeigen sich auch, wenn man den Schmelzvorgang beider Formen unter dem Mikroskop auf dem L. Koflerschen Heitisch verfolgt. Beim β -Ester bilden sich um einen Krystall herum bei 245° kleine Öltröpfchen, bei 251° ist ein Sintern erkennbar und bei 253° ist der Krystall bei Beobachtung mit gekreuzten Nicols völlig geschmolzen. Bei Kryställchen, die diese Zone von Öltröpfchen nicht zeigten, erfolgte das völlige Verschwinden der Gitterordnung erst bei 255°.

 α -Glycyrrhetinsäure-methylester.

Lange, feine Nadelchen mit nur schwierig erkennbarer Doppelbrechung. Schmp. 224.6—227° (korr.).

$$[\alpha]_D^{25} = +0.71^\circ \times 9.3529/1 \times 0.0636 \times 0.788 = +132.5^\circ \text{ in Äthylalkohol,}$$

$$[\alpha]_D^{25} = +1.36^\circ \times 9.0425/1 \times 0.666 \times 1.487 = +124.6^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Beim Sublimieren im Vak. schmolz die Substanz vor der Sublimation, nicht sublimierte Anteile blieben glasig zurück. Das Sublimat war ebenfalls nicht einheitlich. Die direkt an der Kühlfläche befindlichen Teile waren amorph und schmolzen bereits gegen 150°. Die Schmelze krystallisierte sofort nach weiterem Erhitzen, sinterte gegen 215° erneut und schmolz wieder zwischen 217° und 227°. Vom krystallinen Anteil wurden die frei in den Reaktionsraum ragenden Krystalle ausgewählt. Bei 218° Sintern, Schmelzen zwischen 220 und 225°; Drehwert vom Sublimat bestimmt an Durchschnittsprobe:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.80^\circ \times 7.8916/1 \times 0.0604 \times 0.788 = +132.6^\circ \text{ in Äthylalkohol.}$$

Die Verfolgung des Schmelzvorganges unter dem Mikroskop ist wegen der bereits oben erwähnten schwierigen Erkennbarkeit der Doppelbrechung bei der α -Form noch schwieriger als bei der β -Form.