

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

6. Mitteilung

Über die Amyrine aus Manila-Elemiharz I. Trennung der Amyrine

Von

Alois Zinke, Alfred Friedrich und Alexander Rollett

(Mit 1 Tafel und 3 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. März 1920)

Die Harzbestandteile gliedern sich nach Tschirch¹ im wesentlichen in folgende Klassen:

- A. Die Resinotannole, das sind amorphe Harzalkohole, die manche Reaktionen mit den Gerbstoffen gemeinsam haben.
- B. Farblose, zum Teil schön krystallisierte Harzalkohole, die Resinole.
- C. Harzsäuren, Resinosäuren, die eine Carboxylgruppe enthalten und von denen ebenfalls schön krystallisierte Vertreter bekannt sind.
- D. Resene, das sind indifferente, bisher nur im amorphen Zustande bekannte, sauerstoffhaltige Bestandteile.

Die Substanzen aus den Gruppen der Harzalkohole kommen in den Harzen zum Teil verestert, z. B. mit Benzoe-

¹ Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 1903. Chemie und Biologie pflanzlicher Sekrete. 1908.

säure oder Zimtsäure vor. Diese Ester nennt Tschirch-Resine und unterscheidet je nach der Art der alkoholischen Komponente Resinotannolresine und Resinolresine.

Besonders den Resinotannolen, von denen nicht ein einziger krystallisierter Vertreter bekannt ist, schrieb Tschirch eine größere Bedeutung zu. Aus den Farbenreaktionen schloß er auf enge Beziehungen zu den Gerbstoffen und dachte sogar an die Möglichkeit, daß letztere die Muttersubstanzen sein könnten, aus denen manche Harze entstehen. Der eine von uns hat in einem am 2. Mai 1919 vor der chemischen Sektion des »Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark« gehaltenen Vortrage »Über die Chemie der Harze« seine Bedenken gegen diese Hypothese geäußert, ohne von einem Aufsätze von Tschirch¹ Kenntnis zu haben, in dem er selbst seine früheren Anschauungen korrigiert. Der Inhalt des eben erwähnten Aufsatzes wurde uns erst im Auszuge durch das am 14. Mai 1919 erschienene Zentralblatt² bekannt. Unsere Argumente gegen die oben angeführte Auffassung decken sich in den Hauptpunkten mit den von Tschirch dann selbst vorgebrachten. Die von Tschirch isolierten Resinotannole scheinen, wie am Beispiele der Siambenzoe ersichtlich, Zersetzungsprodukte von anderen Harzbestandteilen zu sein.

Die Sauerstoffempfindlichkeit der Siambenzoe ist, wie aus den Untersuchungen Reinitzer's³ hervorgeht, auf ihren Gehalt an Lubanolbenzoat⁴ zurückzuführen. Beim Verseifen des reinen Lubanolbenzoates (durch Kochen mit starker Kalilauge) hat Reinitzer⁵ eine braunstichige, amorphe Substanz isoliert, die, wie wir uns überzeugt haben, nicht nur in ihren Eigenschaften, sondern auch in ihrer Zusammensetzung⁶ mit dem Siarésino-

¹ Schweiz. Apothekerzeitung, 57, Heft 5 und 6, 61, 77 (1919).

² C. 1919 (Techn. Teil), 673 (I).

³ Arch. d. Pharm., 252, 341 (1914).

⁴ Tschirch (a. a. O.) spricht auch vom Benzoat des Siarésinols. Diese Substanz, die, wie wir nachgewiesen haben, eine Säure ist, kommt, wie schon Reinitzer zeigte, frei im Harze vor und ist nicht sauerstoffempfindlich.

⁵ Privatmitteilung.

⁶ Genaue Angaben erfolgen, wenn die Untersuchung über Lubanolbenzoat, die im Gange ist, abgeschlossen sein wird.

tannol Tschirch's und Lüdy's¹ übereinstimmt. Vermutlich dürften sich auch aus anderen Harzen Substanzen isolieren lassen (die Protoretine Tschirch's), die bei energischen Eingriffen (z. B. Behandlung mit heißer Kalilauge) die Resinotannole geben. Das Lubanolbenzoat, das, wie seine Farbenreaktion mit Eisenchlorid zeigt, freie phenolische Hydroxylgruppen² enthält, dürfte in chemischer Hinsicht Ähnlichkeit haben mit dem Guajacresinol (Guajacharzsäure), dessen Konstitution von Schroeter und Mitarbeitern³ erschlossen wurde, sowie mit dem Larici- und Pinoresinol M. Bamberger's.⁴ Diese Harzalkohole scheinen Alkohole von phenolischem Charakter zu sein. Untersuchungen, um Zusammenhänge in dieser Richtung aufzudecken, sind im Gange.

Tschirch sieht jetzt in den Phytosterinen, mit denen manche Harzbestandteile Farbenreaktionen gemeinsam haben, die Muttersubstanzen der Protoretine. Es mögen ja sicherlich Beziehungen zwischen manchen Harzsubstanzen und den Phytosterinen bestehen, aber oben erwähnte Auffassung derart bestimmt auszusprechen, fehlt uns noch ein genügendes Tatsachenmaterial. Diese lediglich auf gemeinsame Farbenreaktionen zu stützen, deren Ursache noch gar nicht erkannt ist, ist als Argument wohl noch wenig.

Wir möchten nur auf die Tatsache hinweisen, daß das Guajacresinol, das, wie jetzt bekannt, kein hydroaromatischer Körper⁵ ist und mit dem den Phytosterinen verwandten Cholesterin chemisch sicherlich nichts zu tun hat, sondern ein Brenzkatechinderivat vorstellt, nach Literaturangaben⁶ positive Cholesterinreaktionen gibt.

Aus der hypothetischen Cholesterinformel von Windaus,⁷ die dieser neuerdings selbst wieder abgeändert hat,⁸ vermeint

¹ Arch. d. Pharm., 231, 461 (1893).

² Außer den freien Hydroxylen enthält es Benzoylreste und Methoxyle.

³ B. 51, 1587 (1918).

⁴ Monatshefte für Chemie, 12, 441 (1891); 15, 505 (1894); 18, 481 (1897); 20, 647, 755 (1899); 21, 564, 949 (1900); 24, 209 (1903).

⁵ Schroeter, Lichtenstadt und Irenau, B. 51, 1587 (1918).

⁶ Tschirch, Harze und Harzbehälter, 1906, p. 1084, 1088, 1089.

⁷ Arch. d. Pharm., 246, 117 (1908).

⁸ Nachrichten der Ges. der Wissensch. zu Göttingen, 1919.

Tschirch, durch das Vorhandensein des Phenanthrenkernes, den er auch in der Abietinsäure vermutet,¹ Beziehungen zwischen beiden annehmen zu müssen. Das Vorhandensein des Phenanthrenkernes in der Abietinsäure leitet er unter anderem aus der Tatsache ab, daß diese bei der Destillation mit Schwefel Reten liefert.² Auch findet sich dieser Kohlenwasserstoff in den Produkten der trockenen Destillation von Koniferenharzen vor. Ohne die Möglichkeit außer acht zu lassen, daß das Skelett des Retens am Aufbau der Abietinsäure beteiligt sein könnte, möchten wir doch darauf hinweisen, daß bei diesen pyrogenen Reaktionen sehr leicht Ringschlüsse auftreten können, wie ja auch aus Guajacresinol bei der trockenen Destillation ein Naphtalinderivat (das Pyroguajacin) durch Ringschluß aus einer aliphatischen Seitenkette³ gebildet wird.

An dieser Stelle sei noch folgendes erwähnt. Tschirch gibt an, daß er mit Lüdy⁴ durch Veresterung des »Benzoresinols« mit Zimtsäure das erste Resin »synthetisch« dargestellt hat. Abgesehen davon, daß, wie wir bewiesen haben,⁵ das Benzoresinol eine Harzsäure ist, es sich also bei dem erhaltenen amorphen Produkt um keinen Ester handeln kann, wäre nach dieser Auffassung jede Benzoylierung eines Harzalkohols die »Synthese« eines Resins.

Um in den Chemismus der Harzbildung einzudringen, sind wir noch genötigt, weiteres Material zu sammeln und vor allem die Konstitution typischer Vertreter aufzuklären. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, in dieser Richtung auf das Ziel hinzuarbeiten. In den bisherigen Mitteilungen hat der eine von uns im Vereine mit Hans Lieb und Mitarbeitern⁶ den Nachweis erbracht, daß die »Benzoresinole« aus Siam- und Sumatrabenzoe nicht identische, sondern isomere Harzsäuren,

¹ Harze und Harzbehälter, 1906.

² Vesterberg, B. 36, 4200 (1903).

³ Schroeter, l. c.

⁴ Harze und Harzbehälter, p. 203, 204 (1906).

⁵ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 627 (1918).

⁶ Zur Kenntnis von Harzbestandteilen, Monatshefte für Chemie, 39, 95, 219, 627, 865 (1918); 40, 277 (1919).

vermutlich aus der Gruppe der Triterpene, sind. Auch haben wir begonnen, die Konstitution dieser Säuren durch Abbau zu erschließen. Die Arbeiten werden, soweit es die Verhältnisse jetzt gestatten, fortgesetzt und haben zum Teil auch schon weitere Fortschritte gebracht. Um andere Vertreter der Klasse der Triterpene kennen zu lernen, haben wir das Studium der Amyrine und des Euphorbons aufgenommen.

Das Amyrin bildet einen schon lange im krystallisierten Zustande bekannten Hauptbestandteil des Elemiharzes. Die älteren Untersuchungen¹ dieses interessanten Harzkörpers haben keine besonderen Ergebnisse gezeitigt. Vesterberg² hat sich dann eingehender mit diesem Gegenstand beschäftigt. Ihm ist es gelungen, das Acetat durch Umkrystallisieren in zwei verschiedenen Formen zu erhalten. Durch Aussuchen und Abschlämmen konnte er sie trennen. Durch neuerliches Umkrystallisieren erhielt er schließlich zwei verschiedene Produkte, die sich als die Acetate zweier isomerer Harzalkohole von der Formel $C_{30}H_{49}OH$ erwiesen. Vesterberg hat also den Nachweis erbracht, daß das Amyrin ein Gemenge zweier Resinole ist, die er α - und β -Amyrin nennt.

Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhielt Vesterberg aus den Amyrinen zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{48}$. Durch Oxydation der Amyrine mit Chromsäure entstehen die Amyrone, aus den Acetaten die Öxyamyrinacetate. Durch Bromieren des α -Amyrinacetats entsteht ein krystallisiertes Monobromderivat, das β -Amyrinacetat liefert hierbei nur ein amorphes Monobromprodukt. Beide Amyrine drehen rechts und Vesterberg vermutet, daß sie den Phytosterinen verwandt sind und in die Klasse der Triterpene gehören.

Tschirch und Cremer³ haben das Elemiharz neuerdings untersucht. Zur Trennung der Amyrine behandeln sie das Benzoatgemisch mit siedendem 80prozentigen Alkohol, wobei nur das α -Amyrinbenzoat in Lösung gehen soll. Sonst hat ihre

¹ Die ältere Literatur ist in den Mitteilungen Vesterberg's sowie in Tschirch's »Harze und Harzbehälter« zu finden.

² B. 20, 1242 (1887); 23, 3186 (1890); 24, 3834, 3836, 3840 (1891).

³ Arch. d. Pharm., 240, 293 (1902).

Untersuchung in chemischer Hinsicht nichts wesentlich Neues gebracht.

Da wir uns aus vorher angeführten Gründen näher mit den Amyrinen beschäftigen wollen, haben wir zunächst nach einem Wege gesucht, um die beiden isomeren Resinole aus dem Rohamyryn auf möglichst einfache Weise isolieren zu können. Die von Vesterberg angegebenen Methoden erschienen uns zur Darstellung größerer Mengen als ungeeignet. Wir haben deshalb zuerst versucht, nach dem Verfahren von Tschirch und Cremer die Benzoate durch 80prozentigen Alkohol zu trennen. Die Löslichkeit der Benzoate in Alkohol ist jedoch so gering, daß uns eine Trennung mit Hilfe dieses Lösungsmittels trotz verschiedener Abänderungen nicht gelungen ist. Versuche mit anderen Mitteln (Aceton, Essigsäureäthylester) zeigten jedoch, daß die Löslichkeit immerhin so verschieden ist, daß eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation Aussicht auf Erfolg hatte.

Die ersten Versuche wurden mit Aceton allein unternommen. Durch fraktionierte Krystallisation aus diesem Mittel konnte das Rohbenzoat in β -Amyrinbenzoat und tiefer schmelzende Fraktionen, die der Hauptsache nach aus α -Amyrinbenzoat bestehen, trennen. Das letztere kann erst durch abwechselnde Anwendung von Essigester und Aceton vollkommen rein erhalten werden. Da sich der Essigsäureäthylester als besonders geeignetes Lösungsmittel erwies, haben wir späterhin diesen für sich zur Trennung verwendet. Was die Ausbeuten anbelangt, so sind sie, wenn man den umständlichen Weg in Betracht zieht, nicht gerade schlecht zu nennen. Wohl am besten läßt sich infolge seiner Schwerlöslichkeit das β -Amyrinbenzoat gewinnen. Es dürfte nach unserer Schätzung ungefähr ein Fünftel des Rohbenzoates ausmachen. Immerhin wird unser Verfahren dem von Vesterberg vorzuziehen sein. Nach den Angaben von Tschirch sind wir zu keinem Ergebnis gelangt.

Die von uns isolierten α - und β -Amyrinbenzoate sowie die entsprechenden Verseifungsprodukte stimmen in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Vesterberg überein. Beide Benzoate sind rechtsdrehend. Die ermittelten Werte sind im

experimentellen Teil angegeben. Durch Einwirkung von Brom erhielten wir aus dem α -Amyrinbenzoat unter Bromwasserstoffentwicklung ein schön krystallisiertes Monobrom- α -Amyrinbenzoat.

Das β -Amyrinbenzoat liefert unter denselben Bedingungen ein Dibromsubstitutionsprodukt, das aus Aceton in Nadeln krystallisiert und bei 211 bis 212° (unkorr.) schmilzt. Aus Alkohol oder wässerigem Aceton erhält man es ebenfalls in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt aber bei 180 bis 185° liegt. Der Bromgehalt dieses Produktes ist etwas tiefer als der des aus reinem Aceton umkrystallisierten. Ob es sich um eine Zersetzung oder eine Wasseranlagerung handelt, konnte noch nicht festgestellt werden. Bei einem Versuche, diese Substanz im Vakuum bei 11 *mm* Druck bei 120° zu trocknen, trat Zersetzung ein.

Bei der Isolierung der Benzoate mit Essigester wurde immer eine in quadratischen Blättchen krystallisierende, dem Aussehen nach an das β -Amyrinbenzoat erinnernde Fraktion vom Schmelzpunkt um 176° erhalten. Das Produkt dreht ebenfalls rechts, jedoch ist die spezifische Drehung um einen kleinen Betrag geringer als die der beiden anderen Benzoate. Krystallisiert man das Produkt öfters um, so trennt es sich in α - und β -Amyrinbenzoat. Eine Entscheidung, ob es sich bei dieser Fraktion um Mischkrystalle handelt oder ob vielleicht, was das Drehvermögen vermuten läßt, in ihr ein dritter Bestandteil enthalten ist, konnte bisher nicht getroffen werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Amyrine aus dem Elemiharz.

Als Ausgangsmaterial diente ein Harz, bezogen von der Firma Fritz, Petzold & Süss in Wien, das bezeichnet war als »Manila Elemi optimum albissimum«.

500 g der Droge wurden mit 96prozentigem Alkohol übergossen und unter öfterem Umschütteln solange stehen gelassen, bis der harzige Anteil in Lösung gegangen und unter dem Mikroskop nur mehr das krystallinische Amyrin erkenntlich

war. Das auf diesem Wege erhaltene Rohamyryn (aus 100 g Harz 20 bis 22 g) wurde zur weiteren Reinigung aus Äther-Alkohol umkrystallisiert. Um die Abwesenheit von Harzsäuren nachzuweisen, wurde die ätherische Lösung von etwas Rohamyryn mit verdünnter Natriumhydroxydlösung mehrmals ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure entstand nur eine sehr geringe Trübung, woraus ersichtlich war, daß das Rohamyryn fast keine Elemisäuren enthielt.

Trennung der Benzoate.

Die Benzoylierung des Amyryns wurde nach der von Vesterberg¹ angegebenen Vorschrift durchgeführt. Das erkaltete Reaktionsprodukt erhielten wir meist in Form einer glasigen, durchsichtigen Masse.

Zur Trennung wurde das Rohbenzoat mit Aceton im Reaktionskölbchen ausgekocht. Ein Teil geht hierbei in Lösung (Ac I), während das Ungelöste krystallinisch wird. Dieser Anteil wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen.

Zur Gewinnung des β -Amyrinbenzoats kann man den ungelösten Anteil mehrmals aus Aceton fraktioniert krystallisieren, wobei man als erste Fraktion ein ziemlich reines Produkt vom Schmelzpunkt etwa 195 bis 200° erhält. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Petroläther, Chloroform-Alkohol oder Schwefelkohlenstoff-Alkohol bekommt man es vollkommen rein in fast rechtwinkeligen, hie und da quadratisch erscheinenden Blättchen (Abbildung III) vom Schmelzpunkt 229 bis 230° (unkorr.).

Die beim Einengen der Acetonmutterlaugen erhaltenen Krystalle, die meist nur mehr sehr geringe Mengen an β -Amyrinbenzoat enthalten, müssen dann zur Gewinnung des α -Amyrinbenzoats, wie unten angegeben, mit Essigsäureäthylester behandelt werden, da sie durch Umkrystallisieren aus Aceton allein nur bis auf einen Schmelzpunkt von etwa 180° gebracht werden können.

Einfacher als der hier angegebene, zuerst beschrittene Weg ist vielleicht folgender. Der bei der Auskochung mit

¹ B. 23, 3186 (1890).

Aceton erhaltene ungelöste Anteil wird gleich mit wenig Essigester behandelt. Im Essigsäureäthylester ungelöst bleibt schon ziemlich reines β -Amyrinbenzoat vom Schmelzpunkt etwa 215° , das, wie früher ausgeführt, weiter gereinigt wird. Aus der Essigesterlösung scheidet sich zunächst noch eine kleine Menge β -Amyrinbenzoat ab.

Durch Einengen der Mutterlauge wurden derbe Nadeln erhalten, die bei 175 bis 178° schmolzen. Sie wurden mit den später angeführten Produkten vereinigt und zur Gewinnung von α -Amyrinbenzoat verwendet. Der Hauptanteil an diesem Benzoate steckt in der zuerst erhaltenen Acetonlösung (Ac I), die es teilweise schon bei längerem Stehen, zum Teil erst nach dem Einengen abscheidet, und zwar entweder in derben Nadeln oder in verzerrten Rhomboedern. Der Schmelzpunkt dieser Fraktion liegt zwischen 167 bis 182° und nähert sich also demjenigen der aus den eingeengten Essigsäureäthylester-Mutterlaugen erhaltenen Krystalle.

Destilliert man den Rest der Acetonlösung fast ganz ab, so erhält man eine zähe, harzige Masse, aus der nichts Brauchbares zu gewinnen ist.

Die oben erhaltenen tiefschmelzenden Fraktionen wurden vereinigt und nun abermals aus Essigester fraktioniert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in möglichst wenig heißem Essigsäureäthylester gelöst. Beim Erkalten schieden sich zuerst gewöhnlich quadratisch scheinende Blättchen ab (Abbildung IV), die, wie wir schon ausgeführt haben, dem Aussehen nach dem β -Amyrinbenzoat gleichen. Sie schmelzen sehr unscharf um 176° (unkorr.), ihre weiteren Eigenschaften sind später angegeben.

Beim Stehen der Mutterlauge und später nach Einengen derselben erhält man entweder Nadeln oder Rhomboeder, die nach der Abscheidung immer rasch abfiltriert wurden. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Fraktionen liegt zwischen 175 und 185° . Die gleichschmelzenden wurden vereinigt und durch abermaliges Fraktionieren aus Essigester und Umkrystallisieren aus Aceton erhält man schließlich reines α -Amyrinbenzoat vom Schmelzpunkt 190 bis 191° (unkorr.).

Aus den Mutterlaugen wurden immer wieder tief schmelzende Fraktionen erhalten, die bei späteren neuen Benzoylierungen mit Fraktionen von ungefähr demselben Schmelzpunkt vereinigt und weiter verarbeitet wurden.

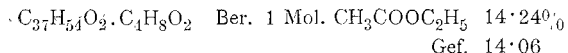
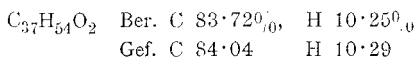
Neuerdings haben wir auch versucht, die Trennung der Benzoate mit Chloroform vorzunehmen. Das Rohbenzoat wurde in wenig Chloroform gelöst und ungefähr das doppelte Volumen an absolutem Äthylalkohol zugefügt. Beim Stehen scheidet sich zuerst das β -Amyrinbenzoat ab, während das α -Amyrinbenzoat in Lösung bleibt. Nähere Angaben über diese noch nicht ganz ausgearbeitete Methode werden wir in einer späteren Mitteilung machen.

α -Amyrinbenzoat.

Der Schmelzpunkt des reinen Benzoats liegt bei 191° (unkorr.). Es ist in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäureäthylester leicht löslich. In Aceton und Eisessig löst es sich erst in der Siedehitze. Ziemlich schwer löst es sich in siedendem Alkohol. Aus den Lösungen scheidet sich das α -Amyrinbenzoat entweder schon beim Stehen oder erst bei teilweisem Eindunsten in Nadeln, die öfter eine breite, prismatische Form annehmen, oder in Nadelbüscheln ab (Abbildung I). Aus konzentrierten Lösungen in Essigsäureäthylester erhält man rhomboedrische Formen, manchmal zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen (Abbildung II), die 1 Molekül Essigsäureäthylester enthalten. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist es unlöslich, bei schwachem Erwärmen erhält man eine zitronengelbe Lösung, die grünlich fluoresziert.

0.1180 g Substanz gaben 0.3635 g CO_2 und 0.1085 g H_2O .

0.3591 g Substanz (lufttrockene Rhomboeder aus Essigester) verloren beim Trocknen bei 115° 0.0505 g.



Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

Lösungsmittel: Chloroform.

$$d = 1.4743, \quad \alpha^{10^\circ} = + 3.74^\circ$$

$$p = 1.316, \quad [\alpha]_D^{10^\circ} = +94.57^\circ$$

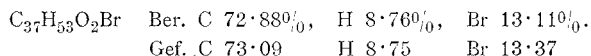
$$l = 2 \text{ dm.}$$

Brom- α -Amyrinbenzoat.

1 g α -Amyrinbenzoat (man kann auch unreinere Fraktionen vom Schmelzpunkt 185 bis 186° verwenden) wurde in 70 cm^3 heißem Eisessig gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit einem Überschuß 10prozentiger Bromeisessiglösung versetzt. Nach zirka einstündigem Stehen unter Chlorcalciumverschluss scheiden sich lange, weiße Nadeln bei Bromwasserstoffentwicklung ab. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mit Eisessig und Wasser gewaschen. Das Bromprodukt ist in der Kälte in Äther, Aceton, Essigsäureäthylester, Chloroform, Benzol und Petroläther löslich. In der Siedehitze löst es sich auch in Eisessig. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Alkohol. Die Substanz schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 229° (unkorr.). In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie fast unlöslich, beim Erwärmen tritt Braunfärbung mit schwacher, grünlicher Fluoreszenz auf.

4.232 mg gaben 11.34 mg CO_2 und 3.31 mg H_2O .

12.143 mg gaben 3.817 mg AgBr.



α -Amyrin.

0.2 g reinstes Amyrinbenzoat wurden mit 15 cm^3 fünfprozentiger methylalkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das über Nacht in schönen, weißen Nadeln ausgeschiedene Verseifungsprodukt wurde abgesaugt und gut mit verdünntem Methylalkohol und Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zufügen von Wasser noch eine kleine Menge α -Amyrin gewinnen. Nach

Umkrystallisieren aus Alkohol durch Zufügen von Wasser in der Siedehitze schmolz das erhaltene Produkt bei 183 bis 184° (unkorr.).

In warmer Schwefelsäure löst es sich mit zitronengelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz auf.

3·658 mg gaben 11·37 mg CO₂ und 3·88 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O Ber. C 84·440/10, H 11·820/10
Gef. C 84·77 H 11·87

β-Amyrinbenzoat.

Das reine, durch häufiges Umkrystallisieren erhaltene β-Amyrinbenzoat schmolz bei 229 bis 230° (unkorr.). Es ist gegenüber dem α-Amyrinbenzoat in fast allen Lösungsmitteln merklich schwerer löslich. Leicht löst es sich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich ist es in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton.

Aus den Lösungen scheidet es sich immer in fast rechteckigen Blättchen (Abbildung III) ab.

0·1199 g gaben 0·3675 g CO₂ und 0·1099 g H₂O.

C₃₇H₅₄O₂ Ber. C 83·720/10, H 10·250/10
Gef. C 83·62 H 10·26

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:

Lösungsmittel: Chloroform.

$$\begin{aligned}d &= 1·4781, & \alpha^{10^\circ} &= + 3·85^\circ \\p &= 1·298, & [\alpha]_D^{10^\circ} &= +100·2^\circ \\l &= 2 \text{ dm.}\end{aligned}$$

Herr Dr. Karl Schulz hatte die Liebenswürdigkeit, das β-Amyrinbenzoat im Mineralogischen Institut der Universität Graz krystallographisch zu untersuchen.

Er teilt folgendes mit:

»Die wohlentwickelten, durchsichtigen Kryställchen, die nach einer Fläche (*a*) tafelförmig ausgebildet waren, stellen eine Kombination von {100}, {110} und {101} dar. Spez. Gewicht = 1.117; Wägefälligkeit: NaCl-Lösung bei 17°.

Gemessen wurden folgende Winkel:

| | Gemessen | Berechnet |
|---|-----------------------|---------------------------|
| $a : m = (100) : (110) =$ | $79^\circ 50'$ | |
| $a : m' = (100) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $79 \quad 51$ | } |
| $a' : m'' = (\bar{1}00) : (\bar{1}10) =$ | $79 \quad 52$ | |
| $a' : m''' = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $79 \quad 49$ | |
| $m : m'' = (110) : (\bar{1}10) =$ | $20 \quad 17$ | |
| $m' : m''' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $20 \quad 20$ | $20 \quad 19$ |
| $a : d = (100) : (101) =$ | $72^\circ 12' *$ | |
| $a' : d' = (\bar{1}00) : (\bar{1}01) =$ | $72 \quad 23 \quad *$ | |
| $d : d' = (101) : (\bar{1}01) =$ | $35 \quad 25$ | $35^\circ 25'$ |
| $d : m = (101) : (110) =$ | $86^\circ 58'$ | $86^\circ 54\frac{1}{2}'$ |
| $d : m' = (101) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $86 \quad 59$ | $86 \quad 54\frac{1}{2}$ |
| $d : m'' = (101) : (\bar{1}10) =$ | $93 \quad 7$ | $93 \quad 5\frac{1}{2}$ |
| $d : m''' = (101) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $93 \quad 8$ | $93 \quad 5\frac{1}{2}$ |
| $d' : m = (\bar{1}01) : (110) =$ | $93^\circ 4'$ | $93^\circ 3\frac{1}{2}'$ |
| $d' : m' = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $93 \quad 9$ | $93 \quad 3\frac{1}{2}$ |
| $d' : m'' = (\bar{1}01) : (\bar{1}10) =$ | $86 \quad 57$ | $86 \quad 56\frac{1}{2}$ |
| $d' : m''' = (\bar{1}01) : (\bar{1}\bar{1}0) =$ | $87 \quad 1$ | $86 \quad 56\frac{1}{2}$ |

$$a : b : c = 5.576 : 1 : 1.789; \quad \beta = 89^\circ 54'$$

$$\chi : \Psi : \omega = 12.592 : 2.186 : 17.249; \quad V = 474.84$$

Die Kryställchen zeigen auf der Fläche a parallele Auslöschung, und zwar entspricht der längeren Kante (a/m) auch die größte Elastizitätsachse a , während c der kürzeren Kante (a/d) folgt.

Auf derselben Fläche $a = (100)$ war auch das Achsenbild eines optisch positiven, zweiachsigen Körpers sichtbar. Dies und die Bestimmung des relativen Wertes der Auslöschungsrichtungen ergeben ein optisches Schema, wie es in Fig. 1 abgebildet ist.

Der scheinbare Achsenwinkel wurde bei Natriumlicht in Paraffinöl mit 76° bestimmt. Unter Berücksichtigung des Brechungsexponenten für Paraffinöl ($= 1.462$) berechnet sich der scheinbare Achsenwinkel in Luft mit $128^\circ 20'$. Achsen-ebene ist (010).

Nach der van der Kolk'schen Methode wurden die Brechungsexponenten ermittelt:

$$n_a = 1.512,$$

$$n_b = 1.553$$

und aus dem wahren Achsenwinkel, der $70^\circ 54'$ beträgt:

$$n_c = 1.642$$

berechnet.

Wegen der deutlich sichtbaren geneigten Dispersion ($\rho < \nu$) müssen die Krystalle als monosymmetrisch angenommen werden, trotz ihres rhombischen Habitus, der aus den Winkelmessungen sich ergeben würde.«

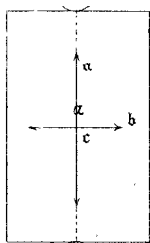


Fig. 1.

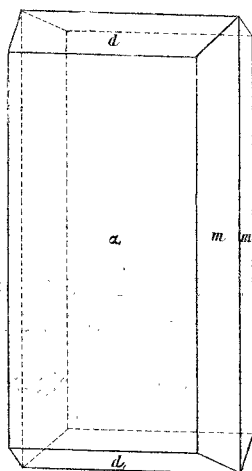


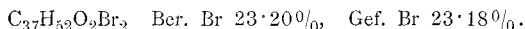
Fig. 2.

Dibrom- β -Amyrinbenzoat.

0.2 g reines β -Amyrinbenzoat wurden in 60 cm^3 Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur ein Überschuß an Brom in Form einer 10prozentigen Bromeisessiglösung zugefügt. Das ganze wurde über Nacht stehen gelassen, wobei Bromwasserstoff entwich und die Lösung fast entfärbt wurde. Nach Zufügen von Wasser bis zur schwachen Trübung schied sich nach weiteren 24 Stunden das Bromprodukt zumeist in feinen

Nadeln, hie und da auch in kugeligen Krystallaggregaten ab. Aus reinem Aceton erhält man Nadeln, die bei 211 bis 212° (unkorr.) schmelzen.

12·654 mg gaben 6·892 mg AgBr.

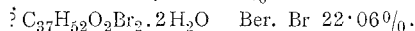


Das aus Alkohol oder verdünntem Aceton umkrystallisierte, bei 180 bis 185° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzende Produkt lieferte folgende Werte:

9·336 mg gaben 4·747 mg AgBr.

7·468 mg gaben 3·840 mg AgBr.

Gef. Br 21·74, 21·88%₀



β-Amyrin.

0·2 g reines β-Amyrinbenzoat wurden mit 40 cm³ 10prozentiger alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Versetzen der heißen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung schied sich das β-Amyrin in Nadeln ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol durch Zufügen von Wasser wurde ein konstanter Schmelzpunkt von 193 bis 194° gefunden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Resinol schon in der Kälte mit zitronengelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

4·681 mg gaben 14·53 mg CO₂ und 4·89 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O Ber. C 84·44%₀, H 11·82%₀.

Gef. C 84·66 H 11·69

Tiefschmelzende Fraktion.

Die bei der Aufarbeitung des Rohbenzoats erhaltene, in fast quadratischen Blättchen krystallisierende Fraktion vom Schmelzpunkt um 176° (Abbildung IV) ist in den meisten organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das reine α-Amyrinbenzoat. Es scheidet sich aus seinen Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff durch Zufügen von Alkohol in derselben Krystallform ab. Das reine α-Amyrin-

benzoat krystallisiert unter denselben Bedingungen nicht oder nur nach langem Stehen in Nadeln aus. Nach öfterem Umkrystallisieren (drei- bis fünfmal) trennt sich die Substanz in α - und β -Amyrinbenzoat, wobei die Menge des ersteren bedeutend überwiegt. Das so erhaltene Gemenge der Benzoate kann aus seiner Lösung in Aceton oder Essigsäureäthylester nicht mehr in einheitlichen Krystallen erhalten werden.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens:

Lösungsmittel: Chloroform.

$$d = 1.4858, \quad \alpha^{100} = + 3.55^{\circ}$$

$$p = 1.311, \quad [\alpha]_D^{100} = +91.15$$

$$l = 2 \text{ dm.}$$

Behandelt man die Lösung dieser tiefschmelzenden Fraktion in Eisessig mit Brom unter denselben Bedingungen wie früher angegeben, so scheiden sich beim Stehen Krystalle in Form gleichseitiger Dreiecke ab, die bei etwa 195° schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, Aceton oder Eisessig erhält man breite Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 228° . Der Mischschmelzpunkt mit reinstem Monobrom- α -Amyrinbenzoat (Fp. 229°) lag bei 226 bis 227° . Es dürfte das erhaltene Bromprodukt Monobrom- α -Amyrinbenzoat sein, das aber, was auch die Analyse zeigt, durch eine höher bromierte Verbindung (Dibrom- β -Amyrinbenzoat?) verunreinigt ist.

5.786 mg gaben 1.905 mg AgBr.

$$\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{Br} \quad \text{Ber. Br } 13.11\%, \quad \text{Gef. Br } 14.01\%.$$

Über die krystallographische Bestimmung des α -Amyrinbenzoates teilte Herr Dr. Karl Schulz folgendes mit:

Krystalle aus Alkohol. Rhombisch. Die Substanz bestand aus kleinen, durchsichtigen Kryställchen, die vorzugsweise nach einer Fläche: $c = (001)$ tafelförmig entwickelt waren und im wesentlichen eine Kombination von $\{101\}$, $\{001\}$ und $\{011\}$ darstellen, wie Fig. 3 zeigt. Die Flächenanlage der meisten Krystalle war stark gestört, so daß die goniometrischen Messungen wenig übereinstimmende Werte ergaben.

Erst durch Umkrystallisieren des vorliegenden Materiales aus Aceton wurden für die Untersuchung brauchbare Krystalle erhalten, die aber nach $d = (101)$ tafelförmig ausgebildet waren (Fig. 3).

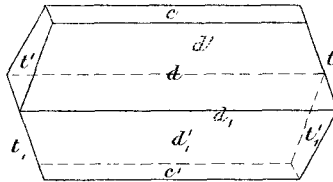


Fig. 3.

α -Amyrinbenzoat.

Das spezifische Gewicht wurde in einer Natriumchlorid-Lösung als Wägeflüssigkeit mit 1.096 bei 18° C. ermittelt.

Es konnten folgende Winkel gemessen werden:

| | Gemessen | Berechnet |
|--|---------------------------|------------------|
| $d_1 : t_1 = (\bar{1}0\bar{1}) : (01\bar{1}) =$ | $83^\circ 13'$ | |
| $d : t' = (101) : (0\bar{1}1) =$ | $83^\circ 23'$ | |
| $d'_1 : t_1 = (10\bar{1}) : (0\bar{1}\bar{1}) =$ | $83^\circ 24\frac{1}{2}'$ | |
| $d'_1 : t'_1 = (10\bar{1}) : (01\bar{1}) =$ | $83^\circ 22'$ | |
| $d : t'_1 = (101) : (01\bar{1}) =$ | $83^\circ 24'$ | |
| $d' : t' = (\bar{1}01) : (0\bar{1}1) =$ | $83^\circ 26'$ | |
| $d : t_1 = (101) : (0\bar{1}\bar{1}) =$ | $96^\circ 40\frac{1}{2}'$ | } $96^\circ 38'$ |
| $d_1 : t' = (\bar{1}0\bar{1}) : (0\bar{1}1) =$ | $96^\circ 40\frac{1}{2}'$ | |
| $d'_1 : t' = (10\bar{1}) : (0\bar{1}\bar{1}) =$ | $96^\circ 37'$ | |
| $d : t'_1 = (101) : (01\bar{1}) =$ | $96^\circ 35'$ | |
| $d_1 : t = (\bar{1}0\bar{1}) : (011) =$ | $96^\circ 41'$ | |
| $d'_1 : t = (10\bar{1}) : (011) =$ | $96^\circ 40'$ | |
| $d' : t'_1 = (\bar{1}01) : (01\bar{1}) =$ | $96^\circ 38'$ | |
| $t'_1 : c = (0\bar{1}\bar{1}) : (001) =$ | $69^\circ 52'$ | $69^\circ 47'$ |
| $t : c = (011) : (001) =$ | $69^\circ 42'$ | $69^\circ 47'$ |
| $t'_1 : t = (0\bar{1}\bar{1}) : (011) =$ | $40^\circ 19'$ | |
| $t_1 : t' = (0\bar{1}1) : (0\bar{1}\bar{1}) =$ | $40^\circ 24'$ | |
| $d'_1 : d_1 = (10\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1}) =$ | $140^\circ 46'$ | $140^\circ 56'$ |
| $d_1 : c = (\bar{1}0\bar{1}) : (001) =$ | $109^\circ 37'$ | $109^\circ 32'$ |
| $d : d'_1 = (101) : (10\bar{1}) =$ | $39^\circ 04'$ | |
| $d : c = (101) : (001) =$ | $70^\circ 24'$ | $70^\circ 28'$ |

Unter Zugrundelegung der Mittelwerte:

$$t : t = 40^\circ 21\frac{1}{2}', d : t = 83^\circ 22', d : d = 39^\circ 04',$$

berechnen sich die krystallographischen Konstanten mit:

$$a : b : c = 2.721 : 1 : 0.973.$$

Die topischen Parameter wurden mit:

$$\chi : \Psi : \omega = 11.087 : 3.618 : 15.194; \quad V = 483.94$$

ermittelt.

Optisches Verhalten: Die Krystalle sind stark doppelbrechend und löschen parallel und senkrecht zu den Prismenkanten aus. Bei Anwendung konvergentpolarisierten Lichtes sieht man auf der Fläche: d den schiefen Austritt eines Achsenbildes eines optisch zweiachsigen Körpers um eine positive Bisektrix. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bisektrix mit der Brachyachse zusammenfällt. Achsenebene ist (010). Der optische Achsenwinkel konnte mit Hilfe der Schwarzmänn'schen Achsenwinkelskala annähernd mit 25° ermittelt werden; Dispersion: $\rho < \nu$, anscheinend normal.

Zinke A., Friedrich A., Rollet A.: Zur Kenntnis von Harzbestandteilen.



Fig. 1.

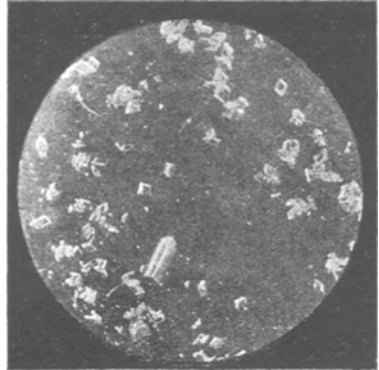


Fig. 2.

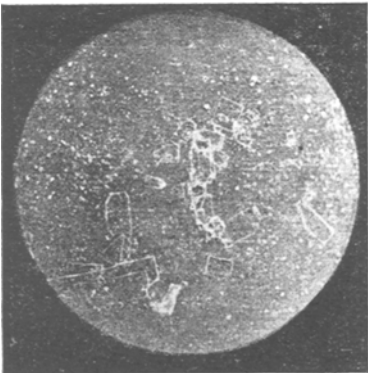


Fig. 3.



Fig. 4.