

Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz

Von

Alexander Rollett

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1922

Vesterberg¹, der als Erster die Bestandteile des Elemiharzes genauer untersuchte, konnte durch Einwirkung von Brom auf β -Amyrinacetat keine krystallisierten Produkte erhalten. Wie ich mit Zinke und Friedrich² zeigte, gelingt es, aus β -Amyrinbenzoat ein krystallisiertes Dibromsubstitutionsprodukt darzustellen. Ich habe nun versucht, durch Verseifung dieses Körpers zu dem Dibrom- β -Amyrin zu gelangen. Zum Unterschied vom isomeren α -Amyrin³ wirkt aber die Kalilauge hier aufspaltend. Ich habe je nach den Bedingungen mehr oder weniger eines Körpers erhalten, der sehr schwer löslich ist, nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und der, am Platinblech verascht, einen alkalischen Rückstand hinterläßt. Bei Aufschwemmen in Alkohol und Ansäuern mit Salzsäure wird der Niederschlag amorph und löst sich nunmehr in heißem Alkohol; beim Abkühlen jedoch entsteht auch bei Gegenwart von Mineralsäuren eine Gallerte.

Da daß β -Amyrinbenzoat sich in kaltem Eisessig sehr schwer löst und sich das gebildete Bromeinwirkungsprodukt beim Abdestillieren des Lösungsmittels zersetzt, kann es nur durch Ausfällen mit Wasser ohne große Verluste gewonnen werden. Um diesen kostspieligen Weg zu umgehen, habe ich versucht, vom freien β -Amyrin, welches in Eisessig bedeutend leichter löslich ist, ausgehend, zu einem Bromamyrin zu gelangen. Ich erhielt jedoch kein einheitliches Produkt, sondern eine Mischung zweier Körper, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt

¹) B 20, 1242 (1887), 23, 3186 (1890); 24, 3834, 3836, 3840 (1891).

²) Monatshefte für Chemie, 41, 253 (1920).

³) > > > 42, 439 (1921).

werden konnten. Der größere Teil bestand aus in warmem Alkohol leicht löslichen Nadeln, der andere aus viereckigen Blättchen, die ziemlich schwer löslich sind. Der erste Bestandteil läßt sich nicht acetylieren und erwies sich durch die Analyse als Monobrom- β -Amyrinacetat, welches durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt von 235 bis 236° (unkorrigiert) gebracht werden konnte. Der zweite Körper schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren stets zwischen 210 bis 216° (unkorrigiert) unter Zersetzung und kann nach der Analyse als Dibrom- β -Amyrin angesehen werden.

Bei der Oxydation mit Chromsäure, nach Vesterberg¹ entsteht ein Keton, das β -Amyron, welches in seinen Eigenschaften sowie den Eigenschaften seines Oxims, mit den Angaben des angeführten Autors übereinstimmt. Den Schmelzpunkt des Oxims fand ich bei 265 bis 267° (unkorrigiert) (Vesterberg 262 bis 263°). Wie Herr Privatdozent Dr. A. Zinke, der mir in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung des β -Amyrin überlassen und dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, vorgeschlagen hat,² ist dieser Körper, der Genfer Nomenklatur angemessen, besser als Amyranon zu bezeichnen und möchte ich die Substanz in Hinkunft in diesem Sinne benennen.

Das β -Amyranon erweist sich gegen Oxydationsmittel äußerst beständig. Versuche zur Oxydation mit Permanganat in Aceton ergaben stets das unveränderte Ausgangsmaterial zum größten Teile zurück. Auch die Oxydation des β -Amyrin mit der doppelten Menge, der zur Darstellung des Amyranons verwendeten Chromsäure, ändert nichts wesentlich an dem Reaktionsverlauf.

Wie schon Vesterberg angibt, kann das Produkt nicht völlig rein und mit scharfem Schmelzpunkt erhalten werden. Es lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um die gleiche Erscheinung wie beim α -Amyrin² handeln könnte, was die Versuche auch bestätigten. Durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 200° erhält man, nach Ausschütteln mit Natronlauge und Umkrystallisieren aus Aceton (vorsichtiger Wasserzusatz in der Siedehitze), einen in schönen Nadeln krystallisierenden Körper, der die Eigenschaften des β -Amyranon nicht mehr zeigt und einen scharfen Schmelzpunkt von 181 bis 182° (unkorrigiert) besitzt. Die Mischung dieses Produktes mit β -Amyranon Fp. 167 bis 168° ergab einen Schmelzpunkt von 136 bis 150°. Die Analysen stimmen mit den zu erwartenden Werten für das β -Amyrenolbenzoat überein. Durch Verseifung dieses Körpers erhält man das β -Amyranon zurück, welches durch Mischschmelzpunkt und Oxim identifiziert werden konnte.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹ B 24, 3836 (1891).

² Zinke, Monatshefte für Chemie, 42, 439 (1921).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal für die mir bei dieser Arbeit gewährten Unterstützungen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

Verseifung des Dibrom- β -Amyrinbenzoates.

0.16 g Substanz wurden mit 2.8 g Kaliumhydroxyd in 60 cm^3 Alkohol 3 Stunden am Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Bei Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen tritt kein Schmelzen ein, sondern färbt sich die Substanz bis 300° langsam braun. Am Platinblech verascht, hinterbleibt ein stark alkalischer Rückstand.

Das Produkt wurde in Alkohol aufgeschwemmt und mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es geht dabei in Lösung und fällt durch Wasserzusatz in weißen amorphen Flocken. Bei Versuchen, den Körper umzukristallisieren, erhielt ich stets Gallerten.

Das Produkt ist in heißem Eisessig leicht, in Aceton schwer löslich. In warmer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rötlichgelber Farbe. Mit Eisenchlorid zeigt es keine Reaktion.

Bromierung des β -Amyrin.

0.6 g β -Amyrin wurde in warmem Eisessig gelöst, auf etwa 30° abkühlen gelassen und mit 7.5 cm^3 einer Lösung von 1 cm^3 Brom in 30 cm^3 Eisessig versetzt. Es tritt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach eintägigem Stehen unter Chlorcalciumverschluss wurde vorsichtig mit Wasser gefällt, der ausgefallene Körper abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, zeigt er einen konstanten Schmelzpunkt von 235 bis 236° (unkorrigiert).

Der Körper läßt sich nicht acetylieren und erweist sich nach den Analysen als Monobrom- β -Amyrinacetat. Er ist in Äther, Alkohol (warm) und Eisessig leicht, in Chloroform, Ligroin, Essigester, Benzol und Aceton sehr leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz.

5.092 mg Substanz gaben 13.100 mg CO_2 und 4.270 mg H_2O .

Ber. für $C_{32}H_{51}O_2Br$: 70.17% C, 9.39% H.

Gefunden: 70.18% C, 9.38% H.

Aus den Mutterlauge dieses Körpers läßt sich durch vorsichtiges Umkristallisieren eine kleine Menge eines Produktes gewinnen, welches in Alkohol bedeutend schwerer löslich ist. Es zeigt trotz mehrmaligem Umkristallisieren stets einen Schmelzpunkt von 210 bis 216° (unkorrigiert) unter stürmischer Zersetzung.

Der Körper ist, wie die Analyse ergibt, als Dibrom- β -Amyrin anzusehen.

4·985 *mg* Substanz gaben 11·285 *mg* CO₂ und 3·705 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₇OH.Br₂: 61·630% C, 8·280% H.

Gef.: 61·760% C, 8·320% H.

β -Amyranon (Amyron).

0·6 *g* β -Amyrin wurden in 15 *cm*³ Eisessig gelöst und mit 0·2 *g* in Eisessig gelöster Chromsäure tropfenweise versetzt. Nach Nachlassen der ersten Reaktion wurde eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, worauf das Produkt mit Wasser ausgefällt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte ein Schmelzpunkt von 177 bis 179° (unkorrigiert) erreicht werden.

Das β -Amyranon ist in heißem Alkohol sowie in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Der Körper konnte durch Umkrystallisieren nicht weiter gereinigt werden.

4·362 *mg* Substanz gaben 13·485 *mg* CO₂ und 4·250 *mg* H₂O,

Ber. für C₃₀H₄₈O 84·910% C, 11·320% H.

Gef.: 84·340% C, 10·900% H.

Amyranonoxim.

0·15 *g* β -Amyranon wurde in Alkohol und Äther gelöst und mit 1 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·3 *g* krystallisiertem Natriumcarbonat 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch vorsichtigen Wasserzusatz und Erwärmen konnte das Amyranonoxim krystallisiert gewonnen werden. Der Schmelzpunkt lag nach Umkrystallisieren aus Alkohol—Äther bei 265—267° (unkorrigiert).

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

4·402 *mg* Substanz gaben 13·205 *mg* CO₂ und 4·450 *mg* H₂O.

Berechnet für C₃₀H₄₈NOH: 81·940% C, 11·240% H.

Gef.: 81·900% C, 11·310% H.

Versuch zur Oxydation des β -Amyranons mit Kaliumpermanganat.

β -Amyranon wurde mit der halben Menge Kaliumpermanganat in Acetonlösung gekocht. Das erhaltene Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Oxalsäure zur Entfernung des Braunsteins versetzt. Der ausgefallene Körper zeigte nach dem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 176 bis 177° (unkorrigiert) und erweist sich auch durch die Oximierung als unverändertes Ausgangsmaterial. Nebenprodukte konnten hierbei nicht gewonnen werden.

β -Amyrenolbenzoat.

β -Amyranon Fp. 170° wurden mit einem Überschuß von Benzoylchlorid im Ölbad innerhalb einer Stunde auf 200° erhitzt. Bei 130° beginnt lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung; das erkaltete Produkt wurde zur Zerstörung des Benzoylchlorids mit Lauge geschüttelt, der ausgefallene Körper abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus Aceton mit vorsichtigem Wasserzusatz in der Siedehitze oder aus Alkohol umkrystallisiert, konnte der konstante Schmelzpunkt von 181 bis 182° (unkorrigiert) erhalten werden.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe.

4·465 mg Substanz gaben 13·770 mg CO_2 und 3·985 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_3$: 84·03% C, 9·92% H.

Gef.: 84·13% C, 9·99% H.

Verseifung des β -Amyrenolbenzoats.

0·15 g Benzoat wurde mit 25 cm^3 5prozentiger alkoholischer Kalilauge am Wasserbad erhitzt, schließlich mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und erwärmt. Bei Abkühlen schied sich das Verseifungsprodukt in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 168° aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Fp. 174° (unkorrigiert) erhalten.

Der Mischschmelzpunkt mit reinem β -Amyranon Fp. 178° lag bei 176° . Der Schmelzpunkt des reinen Oxims dieses Körpers war 267° (unkorrigiert), welcher mit dem des β -Amyranonoxims identisch ist.
