

Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz

2. Mitteilung

Von

Alexander Rollett und Klothilde Bratke

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1922)

Durch Oxydation von α -Amyrinacetat mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielt Vesterberg¹ einen Körper, der sich durch Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms von dem Ausgangsmateriale unterschied. Da dieses Produkt weder die Reaktionen eines Alkohols, noch die eines Ketons sowie einer Säure gab, vermutet der genannte Autor,² daß sich der neu eingetretene Sauerstoff als Ringglied in einer dem Cineol und Pinol oder dem Furan ähnlichen Bindung befinden dürfte. Durch Verseifen dieses Körpers erhielt Vesterberg das Oxy- α -Amyrin, welches er durch Oxydation mit Chromsäure in das entsprechende Keton überführen konnte. Bei dem β -Amyrinazetat, bei welchem er diese Reaktion ebenfalls versuchte, konnte er wohl eine Einwirkung des Oxydationsmittels feststellen, den entstandenen Körper jedoch nicht vom unveränderten Ausgangsmateriale trennen. Zinke³ und Mitarbeiter stellten auf dem gleichen Weg auch aus dem α -Amyrinbenzoat den analogen Oxykörper dar.

Bei dem β -Amyrinbenzoat haben wir dieselbe Reaktion versucht, konnten sie aber, jedenfalls wegen der schweren Löslichkeit dieses Körpers in Eisessig, nicht verwirklichen und stets das Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Wie der eine von uns in der vorigen Mitteilung⁴ zeigte, ist das aus dem β -Amyrin mit Chromsäure erhaltliche β -Amyranon gegen oxydative Einflüsse sehr beständig. Wir haben deshalb versucht, vom β -Amyrin ausgehend, durch andersgeartete Oxydationsmittel den Abbau zu bewerkstelligen. Als solche kamen das Wasser-

¹ B. 24 (1891), 3836.

² B. 24 (1891), 3840.

³ Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 439.

⁴ Monatshefte für Chemie, 43 (1922), Heft 6 und 7.

stoffsuperoxyd und seine Derivate, insbesondere die Persäuren in Frage.

Durch Behandeln von β -Amyrin mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure in 90prozentiger Essigsäure gewannen wir einen, in schönen, sechseckigen Plättchen krystallisierenden Körper, der, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 291 bis 292° (unkorrigiert) aufwies. Bei Verwendung von Eisessig an Stelle der 90prozentigen Essigsäure trat meist weitgehende Zersetzung ein. Der Körper hält hartnäckig Wasser zurück; erst nach mehrtägigem abwechselnden Trocknen bei 130° und im Vakuumexikkator konnten wir dieses zum größten Teil entfernen und aus verschiedenen Darstellungen übereinstimmende Analysenergebnisse erzielen.

Die Substanz zeigt weder saure Eigenschaften, noch ließ sie sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren. Ebenso wenig konnten wir ein Oxim dieses Körpers darstellen.

Aus diesen Tatsachen, sowie aus den Ergebnissen der Elementaranalyse, die auf ein Vorhandensein von drei Sauerstoffatomen im Molekül hindeuteten, mußten wir auf eine gleichzeitige Acetylierung des Produktes schließen, welche Vermutung durch die Verseifung auch bestätigt wurde. Der Körper ist demnach als das dem Oxy- α -Amyrinacetat Vesterbergs analoge Oxy- β -Amyrinacetat anzusehen.

Durch Verseifung dieses Körpers mit alkoholischer Lauge und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man das Oxy- β -Amyrin. Dieses ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Durch vorsichtiges Eindunsten seiner Lösungen in Alkohol oder Aceton konnten wir es in Krystallen erhalten, welche bei 200 bis 201° (unkorrigiert) schmolzen. Wegen der unvermeidlichen Verluste und der geringen Menge des uns zur Verfügung stehenden Materials mußten wir vorläufig auf die Reindarstellung dieses Körpers verzichten und konnten demnach die Analysenergebnisse nicht auf die wünschenswerte Übereinstimmung bringen.

Durch Kochen dieses Körpers mit Essigsäureanhydrid erhielten wir das Oxy- β -Amyrinacetat zurück, welches durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem reinen Oxy- β -Amyrinacetat identifiziert werden konnte.

Bei der Oxydation des Oxy- β -Amyrins mit Chromsäure in Eisessiglösung und durch Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhielten wir das entsprechende Keton (Oxy- β -Amyranon), welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisiert und einen konstanten Schmelzpunkt von 216 bis 217° (unkorrigiert) zeigt. Das Oxim dieses Körpers stellten wir nach der gewöhnlichen Methode mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat dar. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen rhombischen Kryställchen, die trotz mehrmaligem Umkrystallisieren stets zwischen 248 bis

251° (unkorrigiert) unter starker Gasentwicklung und Braunfärbung schmolzen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Oxy- β -Amyrinacetat.

1 g β -Amyrin in 150 cm^3 90prozentiger Essigsäure gelöst, wurden mit 4 g Kaliumpersulfat und 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, nach Erkalten das ausgeschiedene Oxy- β -Amyrinacetat abgesaugt und zur Entfernung des Kaliumsulfates mit Wasser gewaschen.

Der Körper ist in Alkohol, Eisessig und Ligroin in der Kälte wenig, in den anderen Lösungsmittel meist leicht löslich.

Aus Alkohol scheidet er sich in schönen, sechseckigen Plättchen ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel konnte ein Schmelzpunkt von 291 bis 292° (unkorrigiert) erreicht werden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und schöner rotvioletter Fluoreszenz.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° und im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet.

1. 4·524 mg Substanz gaben 13·190 mg CO_2 und 4·230 mg H_2O .

2. 4·398 mg Substanz gaben 12·805 mg CO_2 und 4·225 mg H_2O .

Ber. für $C_{30}H_{47}O \cdot OOCCH_3$: 79·61% C, 10·45% H;

gef.: 1. 79·54% C, 10·46% H;

2. 79·43% C, 10·75% H.

Oxy- β -Amyrin.

0·6 g Oxy- β -Amyrinacetat wurden mit 25 cm^3 10prozentiger methylalkoholischer Natronlauge und 250 cm^3 Methylalkohol 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschen um hartnäckig zurückgehaltenes Natriumcarbonat zu entfernen.

Der Körper ist in allen Lösungsmittel schon in der Kälte leicht löslich, weshalb vorläufig auf seine völlige Reindarstellung verzichtet werden mußte. Durch langsames Abdunsten seiner Lösungen in Aceton oder Alkohol kann er in derben prismatischen Krystallen erhalten werden, die bei 200 bis 201° (unkorrigiert) schmolzen.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb mit rotvioletter Fluoreszenz.

Die Analyse des rohen krystallisierten Körpers gab:

Aus 4·420 mg Substanz 13·160 mg CO_2 und 4·480 mg H_2O .

Ber. für $C_{30}H_{47}O \cdot OH$: 81·75% C, 10·98% H;

gef.: 81·23% C, 11·32% H.

Acetylierung.

Eine geringe Menge dieses Verseifungsproduktes wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhitzt. Bei Erkalten schied sich das Oxy- β -Amyrinacetat in Form der charakteristischen sechseckigen Plättchen aus. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers war 285° (unkorrigiert), der Mischschmelzpunkt mit Oxy- β -Amyrinacetat (Fp. 288° unkorrigiert) lag bei 285° (unkorrigiert).

4·427 mg Substanz gaben 12·885 mg CO_2 und 4·325 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_3$: 79·61% C, 10·45% H;

gef.: 79·40% C, 10·92% H.

Oxy- β -Amyranon.

0·5 g des rohen, nach der oben angeführten Methode erhaltenen Oxy- β -Amyrins wurden in 25 cm^3 Eisessig gelöst, mit 0·25 g Chromsäure versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser gefällt und gewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnten wir das Oxy- β -Amyranon in Form schöner Nadeln erhalten, die bei 216 bis 217° (unkorrigiert) schmolzen.

Der Körper ist in Alkohol (warm), Äther, Chloroform und Essigester leichter löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich gelb.

Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet.

4·165 mg Substanz gaben 12·511 mg CO_2 und 4·00 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$: 82·13% C, 10·57% H;

gef.: 81·93% C, 10·75% H.

Oxy- β -Amyranonoxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 0·06 g Oxy- β -Amyranon mit 0·05 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·12 g krystallisiertem Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung 2 Stunden am Wasserbade zum Sieden erhitzt und hierauf mit Wasser bis zur beginnenden Abscheidung versetzt. Bei Erkalten krystallisiert das Oxim in kleinen Rhomboedern aus. Es schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stets zwischen 248 bis 251° (unkorrigiert) unter Gasentwicklung und Verfärbung.

Der Körper ist in Äther, warmen Alkohol und Eisessig gut löslich; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe auf.

4·565 mg Substanz gaben 13·340 mg CO_2 und 4·415 mg H_2O .

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}\cdot\text{NOH}$: 79·41% C, 10·45% H.

gef.: 79·72% C, 10·82% H.