

# Über das $\beta$ -Amyrin aus Manila-Elemiharz

## IV. Mitteilung

Von

Alexander Rollett

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1926)

Bei der Veresterung des Rohamyryns mit Benzoylchlorid entstehen eine Reihe von Nebenprodukten, die sowohl bei direkter Aufarbeitung als auch nach vorheriger Behandlung der Reaktionsmasse mit kalter Natronlauge<sup>1</sup> einen wechselnden jedoch häufig empfindlichen Verlust an Material bedeuten, da bei ihrer Entfernung stets größere Mengen des Benzoatgemisches, welches an und für sich in Alkohol sehr schwer löslich ist, mitgerissen werden. Im besonderen dürfte dies mit dem großen Lösungsvermögen und mit der hohen Molekulardepression dieser Körper verbunden sein, die sich wie Rast<sup>2</sup> gezeigt hat, bei Kampfer direkt zur Mikromolekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktapparat mit gewöhnlichen Thermometern verwenden läßt. Aus den alkoholischen Auskochungen scheidet sich eine meist amorphe, häufig auch halbfeste Masse aus, die nur äußerst schwierig und mit schlechten Ausbeuten auf die darin enthaltenen Anteile an Mischbenzoat verarbeitet werden kann.

Dieser Übelstand konnte durch Verwendung von Benzoessäureanhydrid zur Veresterung des Rohamyryns fast gänzlich vermieden werden. Der Körper, der sicherlich in der organisch präparativen Praxis trotz verschiedener guter Erfolge bei der Darstellung empfindlicher Substanzen zu wenig gewürdigt wird, hat sich im Verlaufe der Arbeiten als äußerst zweckmäßiges Benzoylierungsmittel erwiesen und dürfte in vielen Fällen der Verwendung von Benzoylchlorid in Gegenwart tertiärer Basen vorzuziehen sein.

Bei der Verschmelzung der beiden Komponenten wurde ein geringer Überschuß über die berechnete Menge des Anhydrids, welcher sich bei der weiteren Verarbeitung leicht entfernen läßt, angewendet, und konnte von den verschiedenen in der Literatur erwähnten Zusätzen abgesehen werden.

Das in Wasser gegossene Reaktionsgemisch erstarrt binnen kurzem zu einer glasigen, spröden Masse, die sich in der Reibschale leicht pulvern läßt. Nach ein- bis zweimaligem Auskochen mit geringen Mengen Alkohol, in welchem sich nur ein kleiner, zum größten Teil noch gewinnbarer Anteil an Mischkrystallen der beiden Isomeren

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 45, 519 (1924).

<sup>2</sup> Ber., 55, 1051, 3727 (1922).

löst, erhält man das Rohbenzoat praktisch frei von fremden Verunreinigungen, worauf die Trennung durch fraktionierte Krystallisation nach einer der verschiedenen veröffentlichten Methoden durchgeführt werden kann.

Eine Reihe von Versuchen, die Dehydrierung von Amyrinderivaten mittels metallischen Kupfers durchzuführen, ein Verfahren, welches bereits bei verschiedenen Terpenkörpern gute Erfolge gezeitigt hat, gab bis jetzt keine krystallisierbaren oder sonst wohldefinierten Körper. Es konnten unter anderem bei längerem Erhitzen von Amyrin mit fein verteiltem Kupfer bis zum beginnenden Sieden wohl teilweise Veränderungen des Ausgangsmaterials festgestellt, jedoch hieraus keine einheitlichen Substanzen isoliert werden; außerdem steht allen diesen Versuchen die unvermeidliche Verwendung größerer Materialmengen entgegen.

Auch mit  $\beta$ -Amyrinbenzoat bei gewöhnlichem Druck konnten keine Ergebnisse erzielt werden, hingegen ließ sich durch Destillation dieses Körpers im Vakuum sowohl in einer Wasserstoff- als auch besser in einer Kohlendioxidatmosphäre über Kupfer, welches mit einem Temperaturgefälle bis fast zur beginnenden Rotglut erhitzt wurde, eine halb feste, zähe Masse erhalten, die eine kleine Menge von Krystallen einschloß. Gleichzeitig setzt sich an den entfernteren Teilen des Rohres ein schwaches Sublimat ab, das die Reaktionen der Benzoesäure gab.

Durch vorsichtige Anwendung von Äthylalkohol wurde der schwerer lösliche krystallisierte Anteil von der amorphen Hauptmenge getrennt und durch Umkrystallisieren, beziehungsweise bei kleinsten Mengen durch langsames Abdunsten aus Aceton, gereinigt. Hierdurch ließ sich ein Schmelzpunkt von 135 bis 137° (unkorr.) erreichen, der sich um ein Geringes erhöhen dürfte, da einer weiteren Reinigung der Substanz durch die geringen Ausbeuten (in einzelnen Fällen wurden kaum die zu einer Mikroanalyse nötigen Mengen gewonnen) ein Ziel gesetzt war. Wie die Analysenergebnisse zeigen, enthält sie auf 2 Moleküle des Amyrinrestes ein Atom Sauerstoff und stellt demnach einen Diamyrinäther<sup>1</sup> vor, der in einzelnen Fällen vielleicht durch einen geringen Anteil an  $\beta$ -Amyrilen verunreinigt ist. Der strenge Beweis seiner Konstitution durch Verseifung zu  $\beta$ -Amyrin konnte bis jetzt der geringen Quantitäten halber, die schon der Reinigung erhebliche Schwierigkeiten boten, nicht durchgeführt werden.

Aus dem schiefenartigen Teil des Destillats ließ sich weder direkt noch nach Behandlung mit Brom ein einheitlicher krystallisierbarer Körper gewinnen.

Wie bereits seinerzeit erwähnt, steht der Darstellung des Dibrom- $\beta$ -Amyrinbenzoates die geringe Löslichkeit des Ausgangs-

---

<sup>1</sup> Derartige Körper wurden bereits mehrfach beobachtet; unter anderen auch bei Cholestearin. Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, 17, 38 (1891); Minović, Ber., 41, 1562 (1908).

materials in Eisessig hindernd im Wege und liefert die Bromierung in Schwefelkohlenstoff allein, wie schon Vesterberg<sup>1</sup> zeigte, keine positiven Ergebnisse. Es wurde nun versucht, die Reaktion in einer Mischung der beiden Lösungsmittel durchzuführen.

Bei der Ausarbeitung dieser Versuchsanordnung hat es sich nun gezeigt, daß, abweichend von den bisherigen Erfahrungen bei der Bromierung von Amyrinderivaten und trotz der höheren Konzentration der Lösung, nur ein Brom in das Molekül eintritt.

Hierzu wurde zu einer Suspension des  $\beta$ -Amyrinbenzoates in Eisessig Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Lösung zugesetzt und schließlich zur Bromierung eine Bromeisessiglösung hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen ließ sich durch einfaches Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes mittels eines Luftstromes bei Zimmertemperatur ein bereits krystallisierter Körper erhalten, während der Rest des Reaktionsprodukts durch Wasserzusatz ausgefällt werden konnte.

Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder weniger gut aus Äther wurde das Reaktionsprodukt gereinigt. Aus dem ersten Lösungsmittel scheidet es sich in gut ausgebildeten Krystallen ab und konnten drei verschiedene Formarten beobachtet werden, und zwar: feine Nadeln, die als Rohprodukt bei 190 bis 198° schmolzen, weiters breite, leicht verwitternde Krystalle, schließlich lanzettförmige Nadeln, die an der Luft bei Zimmertemperatur beständig sind, sich jedoch durch Trocknung bei zirka 120° trüben und sodann in Aussehen und Schmelzpunkt den ersterwähnten gleichen. Obwohl letztere bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes nur einen solchen von etwa 0·1% der Gesamtmenge aufwiesen, schmelzen sie, ebenso wie die zweiterwähnten an der Luft verwitternden Krystalle, zwischen 140 und 150° im Krystalllösungsmittel, dessen Natur in Anbetracht der geringen Menge noch nicht bestimmt werden konnte. Bei weiterem vorsichtigem Erhitzen erstarren sie bei etwa 160 bis 170° zu einer Krystallmasse, die schließlich als höchst erreichten Schmelzpunkt 202° (unkorr.) ergab. Daß es sich stets um ein und dieselbe Substanz handelt, ließ sich durch Umkrystallisieren entscheiden, wobei sich je nach Bedingungen, die noch nicht ermittelt wurden, bald die eine, bald die andere Formart abschied.

Von einigem Interesse für die Bearbeitung dieser Körper erscheint es, daß ein derart geringer Trockenverlust bereits die für Krystalllösungsmittel typischen Erscheinungen hervorzurufen im Stande ist, was jedenfalls auf einen sehr komplizierten Bau des Krystallgitters zurückzuführen ist.

Ein ähnliches, wenn auch nicht so ausgeprägtes Verhalten, wurde seinerzeit bereits beim Oxy- $\beta$ -Amyrinacetat<sup>2</sup> beobachtet und dürfte in der Reihe der Harzsubstanzen und entsprechend gebauter Körper nicht allzuseiten zu finden sein und die häufig unerklärlichen Abweichungen der Analysenergebnisse bedingen.

<sup>1</sup> Ber., 20, 1242 (1887).

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 43, 685 (1922).

Dieser Körper enthält, wie bereits erwähnt, nur ein Atom Brom im Molekül und ist demnach ein Monobrom- $\beta$ -Amyrinbenzoat.

Neben diesem Körper wurde in einzelnen Fällen noch eine sehr kleine Menge von Krystallen beobachtet, die in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich sind, deren Identität jedoch noch nicht sichersteht.

Die ersten zum Teil braungefärbten Mutterlaugen dieser Körper zeichnen sich durch ihren Gehalt an Bromaceton, welches durch seinen eigenartigen, reizenden Geruch leicht kenntlich ist, aus. Die Bildung dieser Substanz, für die eine Reaktion mit freiem Brom ausgeschlossen ist, läßt sich nur durch die Annahme eines Austausches von Brom gegen Wasserstoff aus höher bromierten Amyrinderivaten, wobei vielleicht auch Verbindungen vom Typus des Tribromphenolbrom in Betracht kommen können, erklären. Trotz vielfacher Versuche konnten jedoch solche Zwischenprodukte nicht gefaßt werden.

Versuche zur Verseifung dieses Körpers zu dem entsprechenden Monobrom- $\beta$ -Amyrin führten bisher nur zu amorphen Substanzen, die sich aus ihren Lösungen häufig als Gallerten abscheiden.

Wie in früheren Mitteilungen berichtet wurde, haben die Versuche gezeigt, daß die Produkte der Bromierung der  $\beta$ -Amyrinderivate sehr empfindliche Substanzen vorstellen, die häufig bereits beim Umkrystallisieren auch aus tiefsiedenden Lösungsmitteln Zersetzung erleiden; deshalb ist es nur durch direkte Bromierung möglich, zu den entsprechenden Substitutionsprodukten der einzelnen Körper zu gelangen.

Im Gegensatz zu diesen Körpern, für die das Vorhandensein ungesättigter Eigenschaften nicht nachgewiesen werden konnte, steht eine Substanz, die sich durch Einwirkung von Brom bei Zimmertemperatur auf eine Lösung von  $\beta$ -Amyranon in Eisessig erhalten läßt. Durch Umkrystallisieren des mit Wasser ausgefällten Reaktionsprodukts aus Aceton wird sie in feinen Nadelchen abgeschieden, die einen Schmelzpunkt von 198 bis 199° (unkorr.) aufweisen, welche zum Unterschiede von allen übrigen bisher erhaltenen Bromderivaten auch bei bedeutend höherem Erhitzen noch keine Veränderungen zeigen.

Auch in seinem Verhalten gegenüber siedenden Lösungsmitteln zeigt dieses Produkt ein den bisherigen Erfahrungen entgegengesetztes Verhalten; so läßt es sich auch aus kochendem Essigsäureanhydrid, durch welches keine Acetylierung eintritt, unverändert zurückgewinnen, während die meisten anderen Halogenkörper bereits in siedendem Äthylalkohol teilweise Zersetzung erleiden. Seine alkoholische Lösung entfärbt Baeyer'sches Reagens mit der gleichen Geschwindigkeit, wie sie Zimtsäure unter denselben Bedingungen aufweist. Die gleichzeitig angestellten Kontrollproben mit anderen Amyrinderivaten ergaben stets negative Resultate. Es muß demnach in diesem Falle eine intramolekulare Bromwasserstoff- oder Bromabspaltung eingetreten sein, die zur Bildung der Doppelbindung geführt hat.

Nach ihrem Verhalten ist die Substanz als Monobrom- $\beta$ -Amyrenon anzusprechen, welche Annahme auch durch die Analyseergebnisse erhärtet wird. Ein Oxim hiervon konnte noch nicht erhalten werden, was auf die hindernde Wirkung des Halogens sowie der Doppelbindung zurückzuführen sein dürfte, deren Stellung zur Carbonylgruppe noch nicht bestimmbar ist.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Ich gestatte mir an dieser Stelle, meinem hochgeehrten Herrn Vorstand Prof. Dr. Anton Skrabal für die mir bei allen meinen Arbeiten gewährten Unterstützungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

## Experimenteller Teil.

### Benzoylierung mit Benzoesäureanhydrid.

Fünf Gewichtsteile gereinigten Rohamyrens werden mit drei Teilen Benzoesäureanhydrid (ber. 2·65 Teile), am zweckmäßigsten in einem Weithalskolben, welcher mit einer Korkplatte lose verschlossen ist, im Ölbad auf ungefähr 150° 3 bis 5 Stunden erhitzt. Die goldgelbe Schmelze wird schließlich noch warm in reichlich Wasser gegossen, worin sie nach kurzem zu glasklaren, gelben Körnern erstarrt, die nach Entfernung des Wassers in der Reibschale zerrieben und schließlich ein- bis zweimal mit wenig 96prozentigem Alkohol ausgekocht werden. Der Rückstand läßt sich nach einer der früher beschriebenen Methoden am zweckmäßigsten durch Chloroform-Alkohol oder Essigester trennen.

Aus den Alkoholauskochungen krystallisiert eine geringe Menge der Mischkrystalle der beiden Isomeren in Plättchen aus, die nach weiterer Reinigung mit demselben Lösungsmittel für sich allein oder mit der Hauptmenge vereinigt, aufgearbeitet werden kann.

Die Ausbeute an Mischbenzoat ist beinahe quantitativ; der ganze Trennungsvorgang wesentlich rascher und reinlicher als bisher.

### Di- $\beta$ -Amyrinäther.

Gereinigtes  $\beta$ -Amyrinbenzoat wurde in einem Porzellanschiffchen in ein kurzes Hartglasrohr gebracht, welches auf der einen Seite mit einer Waschflasche mit Kapillarrohr und weiters mit dem Gasentwickler ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2$ ), auf der andern mit Manometer und Pumpe verbunden wurde. Das Rohr war mit einer ungefähr 13 *cm* langen Schichte metallischen Kupfers beschickt, welches aus drahtförmigem Kupferoxyd durch Reduktion im Wasserstoffstrom gewonnen und von außen durch eine Drahtnetzrolle vor der direkten Einwirkung der Flammen geschützt wurde.

Die Erhitzung mit einem Reihenbrenner geschah derart, daß ein kleines Temperaturgefälle gegen die Austrittsseite hin bestand und daß die stärksterhitzten Teile des Kupfers eben dunkle Rotglut erreichten. Sodann wurde das Ausgangsmaterial bei einem Vakuum von etwa 12 *mm* überdestilliert.

An den kältesten Stellen des Rohres setzte sich alsbald ein schwaches Sublimat ab, das Reaktionen der Benzoesäure zeigte. In der Nähe des Kupfers sammelte sich ein zähes Öl, welches eine kleine Menge eines krystallisierten Körpers einschloß.

Nach Beendigung des Destillationsvorganges wurde das Rohr nach Entfernung des Kupfers als Steigrohr auf einen kleinen Weithalskolben gesetzt und mit sehr wenig Alkohol ausgekocht. Da sich die Schmierien in diesem Lösungsmittel leicht lösen, bleiben die Krystalle bei größerer Ausbeute zurück; in den meisten Fällen können sie jedoch erst durch langsames Auskrystallisieren gewonnen werden. Zur weiteren Reinigung wurden sie in Aceton gelöst und diese Lösung in einer Epruvette zum freiwilligen Einengen aufgestellt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges konnte der Körper soweit als möglich von den Verunreinigungen befreit werden und wies einen etwas unscharfen Schmelzpunkt von 135 bis 136° (unkorr.) auf. Einer eingehenderen Untersuchung war durch die geringen Ausbeuten an gereinigtem Körper, die bei einzelnen Darstellungen 4 bis 6 *mg* nicht überschritten, ein Ziel gesetzt.

Der Körper ist in kaltem Alkohol wenig, in Aceton ziemlich leicht löslich.

Zur Analyse wurde das lufttrockene Produkt verwendet.

3·317 *mg* Substanz gaben 10·575 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·45 *mg* H<sub>2</sub>O.

4·072 » » » 12·850 » CO<sub>2</sub> » 4·185 » H<sub>2</sub>O.

4·219 » » » 13·435 » CO<sub>2</sub> » 4·38 » H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>: 88·20% C, 11·76% H.

» » C<sub>60</sub>H<sub>98</sub>O: 86·25% C, 11·89% H.

Gef.: 86·93, 86·25, 86·85% C, 11·60, 11·77, 11·62% H.

### Bromierung des $\beta$ -Amyrinbenzoates in Eisessig-Schwefelkohlenstoff.

3 g  $\beta$ -Amyrinbenzoat wurden in 130 *cm*<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und langsam unter kräftigem Umschütteln Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Lösung der Teilchen hinzugefügt. Dieses tritt bei der angegebenen Konzentration knapp vor Erreichung der Mischungslücke der beiden Solventien ein. Der Zusatz des Broms erfolgte bis zur bleibenden Braunfärbung bei Zimmertemperatur in Form einer Lösung, die in 30 *cm*<sup>3</sup> Eisessig 1 *cm*<sup>3</sup> Brom enthielt.

Nach mehrtägigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff durch einen Luftstrom abgeblasen, das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert und der Rest aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Äther oder zweckmäßiger aus Aceton, schied sich je nach den Bedingungen eine der drei Krystallarten ab. Der höchsterreichte Schmelzpunkt war 202° (unkorr.). Durch erneuertes Umkrystallisieren unter wechselnden Bedingungen lassen sich die Krystalle ineinander überführen. Der Mischschmelzpunkt mit Dibrom- $\beta$ -Amyrinbenzoat lag bei 190°. Mit Baeyer'schem Reagens konnte keine Doppelbindung festgestellt werden.

Der Körper ist in heißem Alkohol, kaltem Aceton und Essigsäureäthylester gut, in Chloroform und heißem Essigester sehr leicht löslich. Seine Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach braungelb.

Analyse der verwitternden Krystalle:

5·695 *mg* Substanz gaben 1·665 *mg* AgBr.

Ber. für  $C_{37}H_{53}O_2Br + H_2O(?)$ : 12·74<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Gef.: 12·44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Analyse der nicht verwitternden Krystalle bei 100 bis 120° getrocknet.

6·740 *mg* Substanz gaben 2·10 *mg* AgBr.

Ber. für  $C_{37}H_{53}O_2Br$ : 13·19<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Gef.: 13·26<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

159·13 *mg* Substanz gaben bei Trocknung bei langsam gesteigerter Temperatur bis etwa 180° einen Gewichtsverlust von 0·165 *mg*.

Bei einzelnen Darstellungen wurden schwerlösliche Krystalle beobachtet, die einen Schmelzpunkt von 234 bis 235° (unkorr.) aufwiesen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von kaltem Chloroform schwer löslich und geben in konzentrierter Schwefelsäure eine rotgelbe Lösungsfarbe mit schwacher Fluoreszenz. In siedendem Alkohol erleiden sie, wie der Schmelzpunkt zeigt, teilweise Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz lufttrocken verwendet.

5·578 *mg* Substanz gaben 1·730 *mg* AgBr.

Ber. für  $C_{37}H_{53}O_2Br$ : 13·12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

Gef.: 13·19<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Br.

### Monobrom- $\beta$ -Amyrenon.

0·35 *g*  $\beta$ -Amyranon wurden in 20 *cm*<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 1·5 *cm*<sup>3</sup> Bromeisessiglösung von der früher beschriebenen Konzentration tropfenweise unter Umschwenken versetzt. Vor Erreichung eines Bromüberschusses tritt anfangs langsam, später immer rascher Entfärbung ein. Gleichzeitig ließ sich die Entwicklung von Bromwasserstoff beobachten. Nach etwa 12 bis 24 Stunden konnte das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Aceton wurden farblose Nadeln erhalten, die einen konstanten Schmelzpunkt von 198 bis 199° (unkorr.) besaßen.

In einigen Fällen, in welchen sich der Körper stets in Form von Öltropfen abschied, ließen sich durch freiwilliges Abdunsten der Acetonlösung körnige Krystalle gewinnen, welche sodann ohne Schwierigkeiten der weiteren Reinigung zugänglich waren.

Der Körper entfärbt in Alkohollösung Baeyer'sches Reagens mit etwa gleicher Geschwindigkeit wie Zimtsäure, während unter denselben Versuchsbedingungen die Vergleichsversuche mit Alkohol,  $\beta$ -Amyrin- und Monobrom- $\beta$ -Amyrinbenzoat stets negativ ausfielen.

Bei Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Erhitzung bis zu  $30^\circ$  über den Schmelzpunkt wurden keine Veränderungen beobachtet.

Der Körper ist in kaltem Alkohol wenig, in warmem sowie in kaltem Aceton leicht, in kaltem Chloroform sehr leicht löslich.

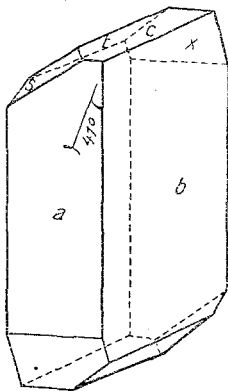


Fig. 1.

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt er bei schwachem Erwärmen und längerem Stehen eine blaßgelbe Lösungsfarbe.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

3·272 mg Substanz gaben 8·64 mg CO<sub>2</sub> und 2·76 mg H<sub>2</sub>O.

3·578 » » » 9·42 » CO<sub>2</sub> » 3·01 » H<sub>2</sub>O.

3·987 » » » 1·525 mg AgBr.

5·323 . » » » 2·033 » AgBr.

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>OBr: 71·55% C, 9·41% H, 15·88% Br.

» » C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>OBr: 61·83% C, 7·97% H, 27·46% Br.

» » C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>OBr: 71·81% C, 9·05% H, 15·94% Br.

Gef.: 72·02, 71·80% C; 9·44, 9·41% H; 16·17, 16·26% Br.

Herr Privatdozent Dr. Felix Machatschki hatte die Freundlichkeit, diesen Körper im Mineralogischen Institut der Universität Graz krystallographisch zu untersuchen. Das Material hierzu wurde durch mehrfaches langsames Eindunsten einer Acetonlösung gewonnen.

Er teilt hierüber nachstehendes mit:

Zur Untersuchung stand eine kleine Gruppe von 1 bis 2 mm hohen, prismatischen, farblosen Krystallen zur Verfügung. Zwei von den Krystallen wiesen gut ausgebildete Köpfe auf, einer war, da seitlich mit den anderen verwachsen, ringsum ausgebildet.



Krystallklasse: triklin-pinakoidal.

Konstanten:  $\alpha = 95^\circ 44'$ ,  $\beta = 101^\circ 46'$ ,  $\gamma = 93^\circ 32'$ ,

$a : b : c = 0.5622 : 1 : 0.6244$ .

Beobachtete Formen:  $a \{100\}$ ,  $b \{010\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $x \{101\}$ ,  $t \{011\}$ ,  
 $s \{155\}$ .

Die Flächen der letzteren Form sind zwar groß entwickelt aber nicht eben, sondern gerundet, daher sind ihre Signale schlecht.

Den Konstanten liegen folgende gemessenen  $+$  und berechneten Winkelwerte zu Grunde:

		gemessen	berechnet
$b : a'$	$(010) : (\bar{1}00)$	$94^\circ 50^{++}$	—
$b' : t$	$(0\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	$63^\circ 23^{++}$	—
$t : c$	$(0\bar{1}1) : (001)$	$31^\circ 8'$	$31^\circ 13'$
$c : b$	$(001) : (010)$	$83^\circ 24'$	$83^\circ 24'$
$a : c$	$(100) : (001)$	$77^\circ 50'$	$77^\circ 47'$
$a' : x$	$(\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	$47^\circ 31^{++}$	—
$t : a$	$(0\bar{1}1) : (100)$	$81^\circ 43'$	—
$s : a$	$(155) : (100)$	zirka $71^\circ$	$70^\circ 52'$
$b : x$	$(010) : (\bar{1}01)$	$89^\circ 10'$	$89^\circ 8'$
$x : t$	$(\bar{1}01) : (0\bar{1}1)$	$59^\circ 16^{++}$	—

In optischer Hinsicht ist folgendes zu bemerken:

Auf  $a \{100\}$  tritt eine Achse aus. Ihre scheinbare Neigung gegen die Normale auf diese Fläche beträgt etwa  $33^\circ$ . Der Hyperbelbalken ist stark gestreckt, daher der Achsenwinkel groß. Die spitze, positive Bisektrix tritt zwischen  $\{001\}$  und  $\{010\}$  aus. Die Achsenebene steht fast senkrecht auf  $a \{100\}$  und ihre Spur auf  $a \{100\}$  bildet mit der Kante  $a : b$  einen Winkel von  $41^\circ$  (siehe Figur).

Dispersion an der Farbenverteilung in den isochromatischen Kurven des Achsenbildes erkennbar. Außerdem ist deutliche Dispersion des Achsenwinkels zu beobachten, und zwar ist  $\rho > \nu$ .

Eine Bestimmung des Achsenwinkels, der Licht- und Doppelbrechung ist nicht möglich, da die Krystalle in den in Betracht kommenden Einbettungsflüssigkeiten, selbst in Kanadabalsam, löslich sind. Durch Vergleich des Achsenbildes mit dem eines gleich dicken Zuckerpräparats ergab sich für die Doppelbrechung ungefähr:  $\gamma - \alpha = 0.03$ .