

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

## Über Harze und Harzsubstanzen VIII

Von

ALEXANDER ROLLETT

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1931)

### Ozonisierung von $\beta$ -Amyrin und Derivaten.

Durch die Auffindung von Doppelbildungen in Substanzen, die bisher ihrem Verhalten nach als gesättigt angesehen werden mußten, war auch für die in der Natur weitverbreiteten Amyrine die Frage nach dem Vorkommen solcher latenter Doppelbindungen wieder in den Vordergrund gerückt.

Die bisherigen Angaben stützen sich auf die Tatsache, daß einerseits die Amyrine sowie eine Reihe ihrer Abkömmlinge mit BAEYERSCHEM Reagens keine positive Reaktion zeigen, hingegen die bei den verschiedenen Arbeiten dargestellten, sicher ungesättigten Derivate (Amyrilene, Amyrenolbenzoate) normal reagieren, andererseits bei der Einwirkung von Brom stets Bromwasserstoffabspaltung beobachtet wurde. Gegen die Annahme der Amyrine als gesättigte Verbindungen spricht allerdings beim  $\beta$ -Amyrin die Bildung von Dibromderivaten, die zum Teil leicht zersetzlich sind.

Ich habe deshalb versucht, durch Einwirkung von Ozon auf  $\beta$ -Amyrin und seine Derivate diese Frage, und zwar soweit als möglich auch quantitativ, zu behandeln.

Schon bei den ersten orientierenden Vorprüfungen sowohl mit  $\beta$ -Amyrin als auch mit seinem Benzoat zeigten sich wesentliche Veränderungen des angewandten Materials. Die Ozonisierung wurde in Chloroform durchgeführt. Aus  $\beta$ -Amyrin erhielt ich nach Abdunsten dieses Lösungsmittels unter Vakuum eine dicke, zäh-ölige Masse, die im Vakuumexsikkator über aktiver Kohle weiterbehandelt wurde und unter Abgabe der letzten Lösungsmittelanteile eine feste, blasig aufgetriebene Substanz zurückließ. Bei langsamem Evakuieren bzw. Trocknen hinterblieb ein fester, lackartiger Rückstand.

Proben verschiedener Ozonisierungen wurden elementaranalytisch untersucht und ergaben bei kurzer Einwirkungszeit

67·54% C und 8·36% H, bei längerer 60·48% C und 8·05% H gegen 84·44% C und 11·82% H des Ausgangsmaterials.

In gleicher Weise wurde auch  $\beta$ -Amyrinbenzoat behandelt. Auch hier traten analoge Erscheinungen wie beim freien Amyrin auf. Aus verschiedenen Darstellungen mit steigender Ozonisierungszeit wurden Analysenwerte von 73·43% C und 8·72% H, 67·84% C und 8·05% H sowie 67·34% C und 8·21% H erhalten.

Alle diese Körper sowie auch die aus dem freien  $\beta$ -Amyrin dargestellten Substanzen verbrennen am Platinblech lebhafter als die Ausgangsmaterialien, jedoch ohne Verpuffung.

Bei relativ kürzerer Einwirkungsdauer des Ozons und langsamem Abdunsten des Lösungsmittels zeigten sich im Reaktionsprodukt, in der zähen Masse eingebettet, nadelförmige Kriställchen. Diese erwiesen sich in Azeton wesentlich schwerer löslich als die amorphen Restanteile, welche in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich sind, und konnten mit Hilfe dieses getrennt werden.

Aus den Elementaranalysen, die der Sicherheit halber mit Produkten verschiedener Darstellung ausgeführt wurden, ergab sich eine Bruttoformel von  $C_{37}H_{54}O_5$ , welche für die Aufnahme von 1 Mol Ozon pro Mol  $\beta$ -Amyrinbenzoat spricht.

Dieser Körper zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bereits um 100°, bei sehr raschem tritt deutliche Veränderung zwischen 200 und 230° unter Zusammenschmelzen ein. Der Körper ist auch sonst sehr stabil und konnte bisher auch bei stundenlangem Kochen mit Wasser keine Veränderung festgestellt werden. Beim Verseifen dieser Substanz mit alkoholischer Kalilauge wurde in der Hauptmenge  $\beta$ -Amyrin erhalten, während ein kleiner Teil scheinbar weiter abgebaut wird, doch konnte aus der Reaktionsmasse bisher kein weiterer kristallisierter Anteil erhalten werden. Daß es sich hier nicht um die Ozonisierung des Benzoesäureanteiles im Ester handeln kann, wird unter anderem auch durch eine erst kürzlich erschienene Arbeit von RUPE und HIRSCHMANN<sup>1</sup> bewiesen, welcher zeigt, daß Benzoesäure nur relativ schwer in ihr Ozonid übergeführt werden kann und dieses weiterhin sehr leicht zersetzlich und explosiv ist.

Ein der Analyse nach gleich zusammengesetzter Körper konnte durch Einwirkung von Ozon auf  $\beta$ -Amyrinbenzoat in Eisessig und nachheriges Fällern mit Wasser erhalten werden. Er

<sup>1</sup> Helv. chim. acta 14, 1931, S. 49.

entspricht seinem Verhalten nach der aus Chloroformlösung erhaltenen und mit Azeton gereinigten Substanz und läßt sich aus Azeton in nadelförmigen Kristallen gewinnen.

Nach den neuen Anschauungen, welche STAUDINGER<sup>2</sup> über die Konstitution der Ozonide entwickelt, scheint es sich hier um ein sehr stabiles Molozonid zu handeln, bei welchem durch den Bau des Moleküls die gewöhnliche Umlagerung in das Isozonid sogar in dem diese Reaktion sonst besonders begünstigenden Eisessig nicht oder nur sehr langsam eintritt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Experimenteller Teil.

Der für die Versuche verwendete ozonisierte Sauerstoff wurde in einem Apparat aus vier hintereinander geschalteten Siemens-Berthelot-Röhren erzeugt, mit Natronlauge gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Hochspannung wurde durch ein Röntgen-Induktorium mit Elektrolytunterbrecher erzeugt. Die Gasstromgeschwindigkeit betrug 5—6 l pro Stunde, der Ozongehalt nach dem Waschen etwa 4%.

### Vorversuche.

$\beta$ -Amyrin wurde in Chloroform gelöst und durch diese Lösung bei Zimmertemperatur ozonisierter Sauerstoff während etwa einer Stunde durchgeleitet. Bei Abdunsten des Lösungsmittels in schwachem Vakuum und bei gewöhnlicher Temperatur hinterblieb eine ölige, noch etwas chloroformhaltige, schwach gelbgrüne Schmiere, die daraufhin im Vakuumexsikkator über aktiver Kohle weiterbehandelt wurde. Unter Aufschäumen entstand schließlich eine feste, blasige Masse. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, tritt bereits unter 100° Zersetzung ein.

4·030 mg Substanz gaben 9·980 mg CO<sub>2</sub> und 3·010 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 67·54 und H 8·36%.

Derselbe Ansatz, jedoch etwa 2 Stunden der Ozoneinwirkung ausgesetzt und auf dieselbe Weise weiterverarbeitet, gab aus:

4·018 mg Substanz 8·910 mg CO<sub>2</sub> und 2·890 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 60·48 und H 8·05%.

0·5 g  $\beta$ -Amyrinbenzoat wurden ebenfalls in Chloroformlösung in der analogen Weise ozonisiert und aufgearbeitet. Es zeigt ge-

<sup>2</sup> Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1088.

trocknet dasselbe Aussehen wie die aus dem freien Amyrin erhaltenen Produkte und gaben:

4·275 mg Substanz 11·510 mg CO<sub>2</sub> und 3·330 mg H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 73·43 und H 6·72%.

Unter den gleichen Bedingungen, jedoch durch längere Zeit (2—2½ Stunden) behandelt, fiel der Kohlenstoffgehalt weiter um 6%.

4·000 mg, 4·131 mg Substanz gaben 9·950 mg, 10·20 mg CO<sub>2</sub> und 2·880 mg, 3·03 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>10</sub>: C 67·43, H 8·27%.

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>11</sub>: C 65·83, H 8·07%.

Gef.: C 67·84, 67·34; H 8·05, 8·21%.

Alle diese Körper sind in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Petroläther dagegen unlöslich.

#### Verbindung C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub> aus Chloroformlösung.

1 g β-Amyrinbenzoat wurde im mittelschnellen Gasstrom 1 Stunde ozonisiert. Bei Abdunsten des Chloroforms schieden sich nadelförmige Kristalle ab, die in einem zähflüssigen Anteil eingebettet waren. Durch vorsichtige Behandlung mit wenig Azeton, in welchem der Hauptsache nach nur die amorphen Bestandteile in Lösung gehen, konnten sie von diesen getrennt werden. Sie wurden mit Azeton nachgewaschen und getrocknet, schmolzen sehr unscharf zwischen 196 und 215°, zersetzten sich langsam, jedoch schon bei wesentlich tieferer Temperatur.

Diese Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als die stärker ozonisierten Körper, löst sich jedoch sehr leicht in kaltem Chloroform, leicht in Essigester.

Analysen aus verschiedenen Darstellungen:

3·899 mg, 3·799 mg Substanz gaben 11·02 mg, 10·73 mg CO<sub>2</sub> und 3·04 mg, 3·22 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub>: C 76·76, H 9·41%.

Gef.: C 77·08, 77·03; H 8·73, 9·48%.

#### Verbindung C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub> aus Eisessig.

0·5 g β-Amyrinbenzoat wurden in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert und durch 2 Stunden ozonisierter Sauerstoff in der eingangs erwähnten Gasgeschwindigkeit und Ozonkonzentration durchgeleitet. Etwa der dritte Teil der Materialien blieb unverändert und ungelöst und wurde durch Filtrieren abgetrennt. Aus der

Eisessiglösung fällt bei Verdünnen mit Wasser ein weißer, nach einigem Stehen scheinbar kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurde. Durch Lösen in Azeton und langsames Eindunsten kann er in nadelförmigen Kristallen erhalten werden.

Analyse der gefällten Substanz:

4·170 *mg* Substanz gaben 11·74 *mg* CO<sub>2</sub> und 3·60 *mg* H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>5</sub>: C 76·76, H 9·41 %.

Gef.: C 76·78, H 9·66 %.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt er zwischen 140 und 160° unter Gasentwicklung zu sintern und schmilzt schließlich zwischen 225 und 235°. Am Platinblech erhitzt, verbrennt er ohne Verpuffung.

---