

Über das β -Amyrin aus Manila-Elemiharz VI

Über Harze und Harzsubstanzen IX

Von

ALEXANDER ROLLETT und RUDOLF PETTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Bei Behandeln von β -Amyrinbenzoat in Chloroformlösung mit Ozon erhält man bei nicht allzu langer Einwirkungsdauer nach Abdunsten des Lösungsmittels neben einer schmierigen Masse einen kristallisierten Körper¹, der unerwartet beständig ist und ein Molekül Ozon angelagert hält. Er ist in Azeton wesentlich schwerer löslich als die amorphen übrigen Anteile und dadurch leicht von diesen abzutrennen. Läßt man die Azetonmutterlaugen verschlossen stehen, so scheidet sich daraus nach längerer oder kürzerer Zeit, oft erst nach Impfen, ein kristalliner Körper ab, der durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Chloroform oder besser aus Azeton-Alkohol auf einen Schmelzpunkt von 333° (unkorr.) gebracht wurde. Auch durch Einwirkung von Wasser auf die abgeschiedenen Schmierer konnte dieselbe Substanz neben amorphen Anteilen erhalten werden. Sie stellt somit ein sekundär durch den Wassergehalt des Lösungsmittels entstandenes Produkt vor.

Die Ausbeute nimmt mit zunehmender Ozonisierungsdauer ab. Bei längerer Einwirkung konnte auch durch Impfen keine Abscheidung erzielt werden.

Die Substanz kristallisiert aus Alkohol in rhombischen Blättchen. Nach der Elementaranalyse resultiert die wahrscheinlichste Formel $C_{37}H_{52}O_4$. Da der Körper aus angesäuerter Jodkalilösung Jod in Freiheit setzt, muß eines der beiden neu eingetretenen Sauerstoffatome superoxydartig gebunden sein. Es ergibt sich daraus die Vermutung, daß die Substanz das Superoxyd eines Oxy- β -amyrinbenzoates vorstellt, um so mehr, als ein entsprechendes Oxy-Azetat bereits früher² durch Einwirkung von Kaliumpersulfat auf die mit

¹ Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 113, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 113.

² ROLLETT und BRATKE, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 658, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 637.

etwas Schwefelsäure versetzte Eisessiglösung von β -Amyrin erhalten werden konnte. Da das neu eingetretene Sauerstoffatom in dieser Verbindung keiner Reaktion zugänglich ist, mußte eine ätherartige Bindung angenommen werden. Da gerade eine solche für die Superoxydbildung besonders geeignet ist, findet obige Annahme eine weitere Stütze.

Verseifen mit alkoholischer Kalilauge führt zu einer Substanz, die sich aus ihren Lösungen als Gallerte abscheidet, eine Erscheinung, die so typisch auch bei dem aus dem Oxy-Azetat gewonnenen Oxy- β -amyrin beobachtet wurde. Die Analyse der durch Umfällen aus Alkohol und Wasser gereinigten Substanz gab einen wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt. Es zeigt sich somit, daß bei Verseifen nicht nur der Benzoessäurerest, sondern gleichzeitig auch der superoxydisch gebundene Sauerstoff abgespalten wird.

Durch Azetylieren des Verseifungsproduktes mit Essigsäureanhydrid erhält man eine Substanz, die dem Oxy- β -amyrinazetat gleicht, doch konnte sie bisher nicht von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und nur auf einen sehr unscharfen Schmelzpunkt von 265—275° gebracht werden. Trotzdem liegt wahrscheinlich Identität beider Körper vor.

Die Existenz eines Superoxydes des Oxy- β -amyrinbenzoates läßt weiterhin vermuten, daß die Schwierigkeiten bei der Analyse des Oxy- β -amyrinazetates, die sich erst durch langes Trocknen im Vakuum bei höherer Temperatur vermeiden ließen, nicht wie bisher vermutet, auf hartnäckig zurückgehaltene Feuchtigkeit allein, sondern auch auf geringe Mengen gleichzeitig gebildeten Superoxydes zurückzuführen ist.

Thermische Zersetzung des Moloxonides bei 230—250° führt unter Sauerstoffabspaltung zu einem braunen Reaktionsprodukt, welches aus Alkohol nach langem Stehen eine geringe Menge rhombischer Kriställchen abschied, die aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert wurden. Der Körper ist identisch mit dem Superoxyd des Oxy- β -amyrinbenzoates. Seine Ausbeuten sind sehr gering und stehen in keinem Verhältnis zu der Menge des verwendeten Ausgangsmateriales.

Durch Ozonisieren von β -Amyrin in Tetrachlorkohlenstofflösung konnte RUZICKA³ einen Körper gewinnen, für den er aus den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten die Zusammensetzung

³ Ann. 471, 1929, S. 30.

$C_{30}H_{50}O \cdot O_{15}$ berechnet, wobei er allerdings noch die Möglichkeit einer Spaltung in Betracht zieht.

Da eine derartige Sauerstoffaufnahme mit unseren Erfahrungen nicht übereinstimmt, andererseits bei längerer Einwirkung selbst in Chloroformlösung stets mehr oder minder chlorhaltige Produkte beobachtet wurden, war dies bei den Tetralösungen um so mehr zu erwarten. Wir haben deshalb analog den Angaben des genannten Autors die Ozonisierung des β -Amyrinbenzoates auch in diesem Lösungsmittel durchgeführt und erhielten dabei einen Körper, der bei 55.88% C und 6.99% H einen Chlorgehalt von 8.37% aufwies. Das Filtrat hievon, im Vakuum über aktiver Kohle vom Lösungsmittel befreit, war ebenfalls stark chlorhaltig. Rechnet man die von Ruzicka für das freie Amyrin gefundene Formel auf das Benzoat um, so ergibt sich eine Zusammensetzung von 57.6% C und 7.0% H, also eine etwas geringere Sauerstoff-, bzw. Chloraufnahme als bei unseren Versuchen. Bei Berücksichtigung des Chlorgehaltes und unter der Voraussetzung eines gleichbleibenden Kohlenstoffgerüsts entspricht die Zunahme ungefähr 10 Sauerstoffatomen.

In der letzten Zeit wurde von ROSSMANN⁴ eine modifizierte Methode nach BECKER veröffentlicht, die es gestattet, durch Anlagerung von Brom in Dampfform auch inaktive Doppelbindungen nachzuweisen. Wir haben dieses Verfahren sowohl bei β -Amyrin als auch bei seinem Benzoat anzuwenden versucht, konnten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate gelangen. Die ersten Schwierigkeiten ergaben sich bereits darin, daß sich die Körper im Bromdampfe verflüssigten. Wir mußten deshalb niedere flache Schalen an Stelle der Glasplatten verwenden, wodurch ein gleichmäßig dünnes Aufstreichen der Substanzen sehr erschwert wurde. Durch die Verflüssigung trat weiterhin auch der Übelstand auf, daß die für diese Methode wesentliche dünne Schichte des Reaktionsproduktes nicht erhalten blieb, was die Aufnahme und besonders die Abgabe des gelösten Broms sehr erschwerte. Trotz sorgfältigen Lichtabschlusses trat entgegen den veröffentlichten Erfahrungen schon während der Bromierung stets starke Bromwasserstoffentwicklung auf. Konstante Wägungen konnten dadurch in keiner Weise erzielt werden. Die Zunahmen betragen bei β -Amyrin 67—68% beim Benzoat 66—68%.

Die tief dunkelgrün gefärbten Körper wurden in kaltem

⁴ Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 1847.

Chloroform gelöst und durch Alkohol in braunen Flocken gefällt. Wenn auch einheitliche Produkte nicht zu erwarten waren, wurden, um wenigstens die Größenordnung zu bestimmen, solche aus verschiedenen Darstellungen analysiert. Unter der Voraussetzung der Aufrechterhaltung des Kohlenstoffgerüsts ergab sich für das Benzoat eine Aufnahme von etwa 14, für das β -Amyrin eine solche von zirka 12 Atomen Brom.

Zusammenfassung.

Aus den Einwirkungsprodukten von Ozon auf β -Amyrinbenzoat wurde ein sekundär entstandener kristallisierter Körper isoliert, der das Superoxyd eines Oxy- β -amyrinbenzoates vorstellt. Die von ROSSMANN modifizierte Methode der Bromdampfanelagerung von BECKER führt bei β -Amyrin und seinem Benzoate zu keinen greifbaren Ergebnissen.

Versuche.

Die Einwirkung von Ozon auf β -Amyrinbenzoat erfolgte auf die bereits früher angegebene Weise¹ bei Zimmertemperatur, doch wurde die Reaktionsmasse durch Umhüllen mit schwarzem Papier nach Möglichkeit von der Lichteinwirkung geschützt. Das im Vakuum vom Lösungsmittel befreite Produkt wurde in Azeton aufgenommen und nach Abfiltrieren des ungelösten Molozonides verschlossen stehengelassen. In den meisten Fällen schieden sich nach einiger Zeit Kristalle ab, in anderen konnten diese erst nach Impfen gewonnen werden. Die Ausbeute wird mit zunehmender Ozonisierungsdauer geringer und verschwindet bei zu langer Einwirkung völlig.

Die Analyse des im Vakuumexsikkator getrockneten Rohproduktes gab bei:

3.927 mg Substanz 11.49 mg CO₂ und 3.33 mg H₂O.

Gef.: C 79.80 und H 9.49%.

Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol-Chloroform stieg der Schmelzpunkt, der vorher sets unter 230° lag, bis auf 267°. Durch weitere Behandlung mit Azeton-Alkohol wurden 333° (unkorr.) erreicht.

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, leicht in Azeton, sehr leicht in Chloroform und scheidet aus angesäuerter Jodkali-lösung Jod aus. Aus Alkohol kristallisiert er in feinen, langen Nadeln oder in rhombischen Blättchen. Analysen der im Vakuum

bei Zimmertemperatur getrockneten Substanz aus verschiedenen Darstellungen gaben aus:

4·064, 4·172, 4·060, 4·030 *mg* Substanz 11·71, 12·12, 11·77, 11·69 *mg* CO₂ und 3·60, 3·70, 3·64, 3·64 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₇H₅₂O₄: C 79·23 und H 9·35%.

Gef.: C 78·59, 79·23, 79·06, 79·11 und H 9·91, 9·92, 10·03, 9·69%.

Aus den Mutterlaugen schieden sich weiters nur amorphe Körper ab. Dieselbe Substanz konnte auch durch Einwirkung von Wasser auf die eingedunsteten Azetonmutterlaugen der Ozonisierung gewonnen werden.

Eine geringe Menge des kristallisierten Körpers wurde durch Kochen mit 5% alkoholischem Kali verseift und sodann mit Wasser gefällt. Das entstandene Produkt scheidet sich auch bei vorsichtigster Behandlung immer als Gallerte ab. Die Reinigung erfolgte durch mehrfaches Umfällen aus Alkohol mit Wasser. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

4·211 *mg* Substanz gaben 12·54 *mg* CO₂ und 4·32 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O₃: C 78·88, H 10·60%.

C₃₀H₄₈O₂: C 81·75, H 10·98%.

Gef.: C 81·22, H 11·48%.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachheriges Zersetzen mit Wasser erhält man das Azetat, doch konnte dieses durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol von den anhaftenden Verunreinigungen nicht befreit und nur auf einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (265—275°) gebracht werden.

Einwirkung von Bromdampf.

Die Reaktion wurde nach der von ROSSMANN angegebenen Halbmikromethode durchgeführt, doch mußte die dort verwendete Glasplatte durch eine niedere flache Schale (Boden eines abgesprengten Becherglases mit zirka 5 *mm* Rand) ersetzt werden, um das Herabfließen der sich verflüssigenden Substanz zu verhindern. Durch Tropfenbildung blieb die erforderliche dünne Schichte nicht erhalten. Beim Öffnen des Exsikkators entwichen Ströme von Bromwasserstoff, trotzdem Lichteinfluß peinlichst vermieden wurde. Aus den flüssigen Reaktionsprodukten konnte das gelöste Brom erst nach langem Stehen im Exsikkator über Ätzkali entfernt werden.

Die am nächsten übereinstimmenden Werte waren für:

β -Amyrin bei	0·0467 g	Einwaage	0·099 g	Zunahme	entsprechend	67·9%
„	„	0·1225 g	„	0·264 g	„	68·3%
β -Amyrinbenzoat	0·1583 g	„	0·311 g	„	„	66·2%
„	0·1589 g	„	0·336 g	„	„	67·8%

Nach dieser Methode bromiertes β -Amyrinbenzoat wurde nach mehrwöchigem Stehen über Ätzkali in kaltem Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Es bilden sich braune Flocken, die nach dreimaliger Wiederholung des Fällungsvorganges für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden.

4·062 mg Substanz gaben 4·03 mg CO₂ und 0·69 mg H₂O

2·670 mg „ „ 32 mg AgBr.

Gef.: C 27·06, H 1·90, Br 68·70%.

Bromiertes β -Amyrin, auf dieselbe Weise behandelt, gab bei

4·262 mg Einwaage 4·20 mg CO₂ und 0·79 mg H₂O.

Gef.: C 26·88, H 2·07%.

Diese Ergebnisse ließen auf eine Aufnahme von 14 Atomen Brom für das β -Amyrinbenzoat und auf eine solche von 12 für das freie Amyrin schließen, doch dürften kaum einheitliche Körper, sondern Gemische verschieden bromierter Substanzen vorliegen.