Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über das β-Amyrin aus Manila-Elemiharz

III. Mitteilung

Von

Alexander Rollett und Alfred Schmidt

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 20. November 1924.

Im Verlaufe der Arbeiten über das β-Amyrin[1] hat sich die Trennung der beiden Isomeren über die Benzoate, insbesondere zur Aufarbeitung der durch den Umweg bedingten größeren Materialmengen als etwas langwierig und kostspielig erwiesen. Wir haben demnach versucht, die Trennung in der Weise zu bewerkstelligen, daß wir die bei der Bromierung, beziehungsweise bei der Oxydation des Rohamyrins entstehenden Körper in die entsprechenden α, respektive β-Derivate zerlegen wollten. Das Ergebnis war meist für die α-Anteile günstig, jedoch im Hinblicke auf die gesuchten β-Fraktionen wenig erfreulich, da sie ihrer geringen Menge halber zum Teil zersetzt oder mit einer großen Menge Nebenprodukte verunreinigt in den Mutterlaugen zurückblieben und hieraus nicht gewonnen werden konnten. Auch zeigte sich die von uns schon früher bei Amyrinderivaten und von verschiedenen Forschern bei ähnlich konstituierten Körpern beobachtete Eigenschaft der Bildung von Mischkristallen, welche sich nicht oder nur sehr schwer in ihre Bestandteile trennen lassen.

Wir haben zuerst die Trennung über Oxydationsprodukte der Amyrine versucht und zu diesem Zwecke das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigte Rohamyrin in der für die Darstellung des Oxy-β-Amyrins[2] angegebenen Weise behandelt. Das nach dem Erkalten aus der Reaktionsmasse ausgefallene Produkt, sowie der aus der Mutterlauge mit Wasser ausgefällte Körper zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 215 bis 216° (unkorr.), welcher sich auch bei weiterer Behandlung nicht mehr änderte. Andere Produkte konnten hieraus nicht isoliert werden. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Oxy-β-Amyrinazetat (Fp. 291° unkorr.) lag bei 217° Dieser Körper stellt Mischkrystalle der beiden isomeren Oxyamyrinazetate vor. In welchem Mischungsverhältnisse sich diese vorfinden, konnte nicht ermittelt werden.

Da, wie schon in den früheren Arbeiten gezeigt, das β-Amyrinbenzoat gegen Einwirkung von Chromsäure sehr beständig ist, das

---

[1] Rollett, Mon. f. Chemie *43* (1922), 413. Rollett und Bratke, Mon. f. Chemie, *43* (1922), 685.

Mon. f. Chemie, *43* (1922), 685.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

α-Isomere dagegen bei derselben Behandlung einen dem Oxyazetat entsprechenden Körper[1] liefert, wollten wir die Zerlegung des Gemisches auf diese Weise versuchen. Wir haben deshalb das nach der Benzoylierung durch kalte Natronlauge und siedenden Alkohol vorgereinigte Benzoat in Eisessiglösung mit Chromsäure versetzt, einige Zeit zum Sieden erhitzt und sodann mit Wasser fraktioniert gefällt. Aus den ersten Fraktionen konnte ein schön krystallisierbarer Körper gewonnen werden, der, nach vielfachem Umkrystallisieren bei 263° (unkorr.) schmolz und sich beim Vergleich als identisch mit dem Oxy-α-Amyrinbenzoat erwies. Aus den schmierigen meist halbfesten letzten Fraktionen konnte bis jetzt kein weiterer wohlcharakterisierter Körper gewonnen werden. Ein gleicher Versuch mit den bei der üblichen Trennung verbleibenden Rückständen führte zum selben Ergebnis. Die oben angeführte Vorbehandlung mit Natronlauge hat sich nicht bloß für diesen Fall, sondern auch bei den Trennungen durch Lösungsmittel als vorteilhaft erwiesen.

Die Ergebnisse, welche der eine von uns bei der Bromierung des β-Amyrins[2] erzielt hatte, ließen bei gleicher Behandlung des Gemisches differenzierte Körper der Isomeren erwarten. Bei der Einwirkung von Brom auf das Rohamyrin in Eisessiglösung erhielten wir schöne Krystalle eines Körpers, der nach wiederholtem Umkrystallisieren ebenfalls bei 215 bis 216° (unkorr.) schmolz. Dieses Produkt, welches keinem der bisher bekannten Bromamyrinen und Bromamyrinazetaten entspricht, erwies sich in der Folge der Arbeiten als Mischkrystalle der α- und β-Bromazetate.

Als wir des weiteren mehr Bromlösung anwandten, konnten wir ein Ansteigen des Schmelzpunktes auf 262° (unkorr.) feststellen. Dieser Körper gibt mit reinem Brom-α-Amyrinazetat keine Schmelzpunktdepression, auch weist die Analyse auf ihre Identität hin. Aus den Mutterlaugen ließen sich auch hier keine krystallisierbaren β-Amyrinderivate gewinnen. Es steht demnach zu vermuten, daß die an und für sich gut krystallisierenden, jedoch leicht zersetzlichen Bromsubstitutionsprodukte des β-Amyrins bei dieser Behandlung zerstört werden. Daß es sich in diesem Falle um keinen anderen Verlauf der Reaktion handelt, konnten wir durch weitere Einwirkung von Brom auf die oben erhaltenen Mischkrystalle (Fp. 215 bis 216°) zeigen, welche wiederum zu reinem α-Körper und einer kleinen Menge nicht krystallisierbarem Rückstande führte.

Diese Versuche, bei denen eine nicht beabsichtigte Azetylierung gleichzeitig verläuft, brachten uns auf die vorher vergeblichen Bemühungen der Trennung des in Schwefelkohlenstoff bromierten Azetatgemisches nach der Angabe Vesterbergs[3] zurück. Dieser Forscher konnte auch ausschließlich das Brom-α-Azetat erhalten,

---

1 Monatshefte für Chemie, *42* (1921), 439.
Monatshefte für Chemie, *43* (1922), 413.
Vesterberg B., *23*, 3168 (1890).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

was, wie oben gezeigt, auf einen Überschuß an Brom, gleichzeitig vielleicht auch auf eine allzu große Konzentration der Lösung zurückzuführen ist.

Im Verlaufe dieser Arbeiten haben wir auch das bisher nur von Vesterberg[1] beschriebene β-Amyrinazetat dargestellt und decken sich unsere Beobachtungen hinsichtlich der Eigenschaften dieses Körpers mit den Angaben des genannten Autors.

Zusammenfassend ist demnach zu sagen, daß die Trennungsversuche mit den angeführten Amyrinderivaten entweder zu α-Körpern unter Verlust des β-Anteiles oder zu durch fraktionierte Krystallisation nicht trennbaren Mischungen führen.

Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung durch einen Freund des Institutes durchgeführt, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Rohamyrins mit Persulfat und Schwefelsäure.

1 *g* Rohamyrin in 150 cm^3 90prozentiger Essigsäure gelöst, wurden mit 4 *g* Kaliumpersulfat und 1 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, zur Entfernung des reichlich beigemengten Kaliumsulfates mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erreichten so einen Schmelzpunkt von 215 bis 216° (unkorr.), der auch beim Wechsel des Lösungsmittels konstant blieb. Aus den Essigsäuremutterlaugen konnte durch Fällen mit Wasser noch eine weitere Menge dieses Körpers gewonnen werden.

Der Mischschmelzpunkt mit reinem Oxy-β-Amyrinazetat (291° unkorr.) ergab 216 bis 217° Dieses Produkt ist in den meisten Lösungsmitteln gut löslich.

Oxydation des Rohbenzoates mit Chromsäure.

Das auf dem gewöhnlichen Wege gewonnene Rohbenzoat wurde noch warm in eine Reibschale ausgegossen, nach Erkalten zerkleinert, mit zirka 6prozentiger Natronlauge übergossen und unter häufigem Zerreiben mehrere Tage stehen gelassen, bis der Geruch des überschüssigen Benzoylchlorides verschwunden war. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und mehrmaligem Auskochen mit Alkohol erschien der Körper für weitere Versuche geeignet.

Er wurde in Eisessig gelöst mit der ein bis anderthalbfachen Menge Chromsäure versetzt, mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und schließlich durch Wasserzusatz in drei Fraktionen gefällt. Das erste auf diese Weise erhaltene Produkt hinterließ nach zweimaligem

---

[1] B., *20*, 1242 (1887).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Auskochen mit Alkohol einen Körper, der nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Azeton auf einen konstanten Schmelzpunkt von 263° (unkorr.) gebracht werden konnte. Eine Fraktion mit Schmelzpunkt 259 bis 261° gab mit Oxy-α-Amyrinbenzoat (Fp. 259 bis 261°) einen Mischschmelzpunkt von 258 bis 261°

Hieraus sowie aus den übrigen Eigenschaften konnte ihre Identität nachgewiesen werden. Das Oxy-α-Amyrinbenzoat krystallisiert in länglichen sechseckigen Plättchen und läßt sich sehr schwer reinigen.

4·143 *mg* Substanz gaben 12·350 *mg* CO_2 und 3·452 *mg* H_2O,
4·935 *mg* 14·753 *mg* CO_2 4·180 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{37}H_{52}O_3$ 81·54% C; 9·63% H;
gef.: 81·32, 81·56% C, 9·32, 9·48% H.

Aus den beim Umkrystallisieren dieses Körpers, der sich aus allen drei Fraktionen erhalten ließ, hinterbleibenden Rückständen konnten keine krystallisierten β-hältigen Anteile gewonnen werden.

Trennungsversuche über die Bromderivate.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gereinigtes Rohamyrin wurde in Eisessig gelöst, in der Kälte mit einer Mischung von 1 cm^3 Brom in 30 cm^3 Eisessig bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, wobei ziemlich starke Bromwasserstoffentwicklung auftrat, und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage konnte durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser ein Körper erhalten werden, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 215 bis 216° (unkorr.) erreichte, welcher auch durch Wechsel des Lösungsmittels nicht verändert wurde. Dieses Produkt stellt aller Wahrscheinlichkeit nach Mischkrystalle der beiden Bromazetate vor.

Derselbe Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen jedoch mit mehr Bromlösung durchgeführt. Als wir diese bis zur deutlichen und bleibenden Braunfärbung zusetzten, erhielten wir eine Substanz, die einige Male aus Alkohol umkrystallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 263° (unkorr.) zeigte.

Durch seine Eigenschaften, dem Mischschmelzpunkt mit reinem Brom-α-Amyrinazetat und schließlich durch die Bestimmung des Bromgehaltes konnte die Wesensgleichheit dieses Körpers mit dem α-Derivat sichergestellt werden.

8·77 *mg* Substanz gaben 3·03 *mg* AgBr.

Ber. für: $C_{32}H_{51}O_2Br$ 14·61% Br.
Gef.: Br. 14·70% Br.

Zu demselben Körper kamen wir, als wir das schwach bromierte bei 215 bis 216° schmelzende Gemisch auf die gleiche Weise weiter mit Brom behandelten. Die β-Anteile blieben auch hier in nicht krystallisierbarer Form in den Mutterlaugen zurück.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Bromierung des Azetatgemisches.

Das nach der üblichen Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid hergestellte Azetatgemisch wurde wie oben einmal mit wenig, das andere Mal mit mehr Bromlösung sowohl in Schwefelkohlenstoff als auch in Eisessig behandelt. Die auf diese Weise erhaltenen Körper sind mit den direkt aus Rohamyrin entstehenden identisch.

Amyrinazetat.

0·2 *g* reines β-Amyrin wurden in 15 cm^3 Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, wobei alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten scheidet sich der größte Teil des Azetates in wohl ausgebildeten Krystallen ab. Nach Umkrystallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 236° (unkorr.), was mit den Angaben Vesterberg's übereinstimmt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Rollett Alexander, Schmidt Alfred

Artikel/Article: Ober das ß-Amyrin aus Manila-Elemiharz. 519-523