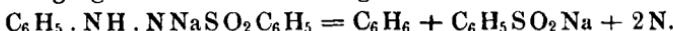


entsteht, welche von Escales auch wirklich, obgleich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht vollkommen rein, aus Phenylbenzolsulfazid und Natriumalkoholat erhalten worden ist. Die Löslichkeit der oben beschriebenen Nitrosulfazide in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuren wieder unverändert gefällt werden und mit der sie sich erst beim Kochen zersetzen, spricht ebenfalls für die Ansicht. Die Zerlegung beim Erwärmen erfolgte dann nach der Gleichung:



Greifswald, den 20. April 1887.

264. Alb. Vesterberg: Ueber Amyrin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in kaltem Alkohol schwerlösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes ist früher von Rase¹⁾, Hess²⁾, Johnston³⁾, Baup⁴⁾, Flückiger⁵⁾, Buri⁶⁾, Ciamician⁷⁾ und Hesse⁸⁾ untersucht worden. Baup, Flückiger, Buri und Hesse bezeichnen denselben als Amyrin, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden ist. Buri zeigte, dass Amyrin ein einwertiger Alkohol sein müsste, denn es gab mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetyl derivat. Die Formel des Amyrins wird von Rase als $C_{20}H_{32}O$, $C_{40}H_{66}O$ oder $C_{40}H_{68}O$, von Hess und Johnston $C_{40}H_{66}O$, von Buri $C_{25}H_{42}O$ und von Hesse als $C_{47}H_{76}(OH)_2$ (also zweiwertig) angenommen. Als Schmelzpunkt geben Baup 174° , Buri 177° an.

Da eine nähere Untersuchung des Elemiharzes wegen der vorliegenden verschiedenen Angaben wünschenswerth erschien, habe ich mich zunächst mit dem Amyrin beschäftigt. Es zeigte sich denn bald

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 13, 191; 32, 297; 11, 307.

²⁾ ibid. 29, 137.

³⁾ ibid. 44, 338.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. LV, 83.

⁵⁾ N. Rep. für Pharm. XXIV, 220.

⁶⁾ ibid. XXV, 193.

⁷⁾ Diese Berichte XI, 1344.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 180.

unmöglich, durch blosses Umkristallisiren Amyrin von glattem und constantem Schmelzpunkte zu erhalten, auch wenn andere Lösungsmittel als Alkohol wie Benzol, Ligroin oder Eisessig verwendet wurden. Ich verwandelte daher die Substanz in ihr Acetyl-derivat, was sich durch blosses Kochen mit Essigsäure-anhydrid thun lässt. Die Eigenenschaften dieser Verbindung stimmten augenscheinlich ganz mit Buri's Angaben. Sie schmolz, wenn auch nicht ganz glatt, gegen 200° (Buri giebt 198° an), war auch in heissem Alkohol schwerlöslich und krystallisierte daraus in dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt änderte sich nur wenig durch Umkristallisiren aus Alkohol, Petroleumäther oder Eisessig. Aber bei erneutem, langsamem Umkristallisiren aus nicht allzu concentrirter Ligroinlösung wurden zwei deutlich verschiedene Arten von Krystallen erhalten: theils zu festen Aggregaten vereinigte Prismen, theils locker zusammenhängende dünne Blätter. Sie konnten, wenn auch etwas schwer durch Aussuchen und Abschlämmen annähernd getrennt werden. Die erstgenannten Krystalle schmolzen bei $223-230^{\circ}$, die letzteren bei $206-212^{\circ}$. Nach mehrmaligen Umkristallisirungen wurden die Schmelzpunkte constant bei 235° resp. 220° .

Es ist hieraus ersichtlich, dass das sogenannte Amyrin ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen ist, weil es mit Essigsäure-anhydrid zwei verschiedene Acetyl-derivate gibt.

Diese zwei Acetyl-derivate geben daher nach Verseifung mit alkoholischem Kali zwei Amyrine, welche ich bis auf Weiteres α - und β -Amyrin nennen will. Sie sind isomer und besitzen, nach den bisher ausgeführten Analysen zu urtheilen, die Formel $C_{30}H_{49}OH$. Ich habe von denselben einige gut charakterisierte Derivate erhalten, deren nähere Beschreibung indessen aufgeschoben werden mag, bis die Untersuchung mehr ausgearbeitet sein wird. Nur Folgendes mag jetzt angeführt werden.

α -Amyrin, $C_{30}H_{49}OH$, ist, wenn auch mit grosser Schwierigkeit, von constantem und glattem Schmelzpunkte erhalten worden, bei 180 bis 181° . Lange, feine Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind. Optisch rechts drehend.

α -Amyrylacetat, $C_{30}H_{49}O C_2H_3O$. Blätter, vom Schmelzpunkt 220° .

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 82.08 | 82.05 pCt. |
| H | 11.52 | 11.11 » |

Beim Versetzen einer Lösung von diesem Acylester in Schwefelkohlenstoff mit Brom bildet sich ein Monobromsubstitutionsproduct, das aus Benzol in grossen Blättern krystallisiert, die bei $258-261^{\circ}$ schmelzen.

α -Amyrylbenzoat, $C_{30}H_{49}OCOC_6H_5$. Aus α -Amyrin und Benzoylchlorid. Lange, platte Prismen, die bei 192° schmelzen.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 83.98 | 83.77 pCt. |
| H | 10.64 | 10.19 » |

Wenn α -Amyrin mit Petroleumäther übergossen und mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phosphorpentachlorid behandelt wird, erhält man nicht, wie zu erwarten wäre, α -Amyrylchlorid, sondern, wahrscheinlich durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, einen Kohlenwasserstoff:

α -Amyrilen, $C_{30}H_{48}$. Sehr schwerlöslich in Alkohol, krystallisiert aus Aether sehr gut in wunderschönen, dicken, kurzen Prismen oder auch bisweilen in sphenoïdischen Formen. Schmilzt, wenn völlig rein, bei $134-135^{\circ}$.

Analyse:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 87.65 | 88.24 pCt. |
| H | 12.02 | 11.76 » |
| | 99.67 | 100.00 |

Die Krystalle von α -Amyrilen, zugleich mit denen des weiter unten zu besprechenden β -Amyrilens sind gütigst von Hrn. Helge Bäckström im Mineralogischen Institut der Hochschule Stockholm's zum Gegenstand einer sehr ausführlichen optisch-krystallographischen Untersuchung gemacht worden. Ein ausführlicher Bericht dieser Untersuchung wird in diesen Tagen von Hrn. Bäckström der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm eingeliefert werden. Das wichtigste derselben mag indessen hier mitgetheilt werden:

α -Amyrilen.

Die Krystalle sind dem rhombischen Systeme angehörig und zeigen ausgezeichnete sphenoïdische Hemiedrie.

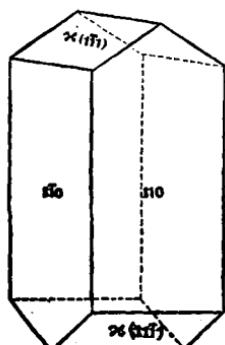
Fig. 1.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.66733 : 1 : 0.40489.$$

Habitus der Krystalle wie Fig. 1 — Combination von $\infty P (110)$ und $-\frac{P}{2} n (1\bar{1}1)$ — doch kommen auch Krystalle mit herrschendem Sphenoïde vor. (Fig. 2.) Auftretende Flächen ausser den bereits erwähnten:

$\infty \bar{P} \infty (010)$; $2 \bar{P} \infty (021)$; $\bar{P} \infty (101)$ und $\infty P 2 (120)$.



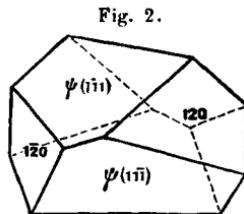
Winkel:

$$110 : 1\bar{1}0 = 67^\circ 26'$$

$$\times(1\bar{1}1) : \times(\bar{1}11) = 72^\circ 13'$$

$$021 : 010 = 51^\circ 0'$$

Optische Axenebene die Basis; die spitze Bisectrix geht der Brachydiagonale parallel.



Sehr starke, positive Doppelbrechung auf jeder der Flächen u.s.w.

Hr. Bäckström hat auch das optische Drehungsvermögen der beiden Kohlenwasserstoffe bestimmt. Für α -Amyrilen (in Benzollösung) wurde $[\alpha]_D$ zu $+109.48^\circ$ (4 g Substanz in 100 ccm) erhalten. Es ist also rechtsdrehend wie α -Amyrin.

β -Amyrin gleicht dem α -Amyrin, aber schmilzt, wenn völlig rein, bei $193-194^\circ$. Ist wie α -Amyrin rechtsdrehend. Die Derivate des β -Amyrins werden auf dieselbe Weise wie die des α -Amyrins erhalten. Sie sind in allen Lösungsmitteln schwerer löslich und zeigen höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden Derivate des α -Amyrins.

β -Amyrylacetat krystallisiert aus Benzol in Prismen, deren Schmelzpunkt bei 235° liegt.

Analyse:

| | Gefunden | Ber. für $C_{32}H_{52}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 81.91 | 82.05 pCt. |
| H | 11.54 | 11.11 > |

β -Amyrylbenzoat krystallisiert aus Ligroin in dünnen, quadratischen oder rectangulären Blättchen vom Schmelzpunkte 230° .

Analyse:

| | Gefunden | Ber. für $C_{37}H_{54}O_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 83.72 | 83.77 pCt. |
| H | 10.55 | 10.19 > |

β -Amyrilen krystallisiert aus Benzol in langen (bis 2—3 cm), schmalen Prismen vom Schmelzpunkte $175-178^\circ$.

Analyse:

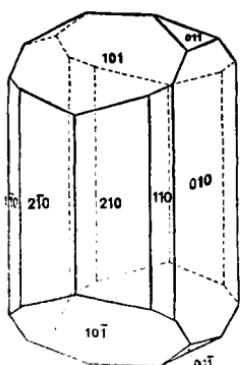
| | Gefunden | Ber. für $C_{30}H_{48}$ |
|---|----------|-------------------------|
| C | 87.78 | 88.24 pCt. |
| H | 12.28 | 11.76 > |
| | 100.06 | 100.00 |

Von Hrn. Bäckström's optisch-krystallographischer Untersuchung mag Folgendes hier mitgetheilt werden:

 β -Amyrilen.

»Krystalsystem Rhombisch; gehört wahrscheinlich der sphenoïdischen Hemiedrie an, obwohl sphenoïdische Flächen nicht beobachtet sind.

Fig. 8.



Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.91655 : 1 : 0.54032.$$

Die Krystalle sind prismatisch, in der Prismenzone herrschen $\infty \bar{P} 2$ (210) und $\infty \bar{P} \infty$ (010); daneben ist auch ∞P (110) vorhanden. Auf den Enden treten $\bar{P} \infty$ (101), $\bar{P} \infty$ (011) und $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ (012) auf. Fig. 3.

$$2\bar{1}0 : 2\bar{1}0 = 49^\circ 14\frac{1}{2}'$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 46'$$

$$101 : 101 = 61^\circ 2\frac{1}{2}'.$$

Optische Axenebene die Basis, die positive, spitze Bisectrix fällt in die Makrodiagonale. Axenwinkel sehr klein, daher die spitze Bisectrix und beide Axen durch die Flächen des Brachypinakoides sichtbar.

Auch β -Amyrilen ist rechtsdrehend, und das specifische Drehungsvermögen scheint sonderbarer Weise dasselbe zu sein wie für α -Amyrilen. Hr. Bäckström erhielt nämlich für Benzollösungen des β -Amyrilen $[\alpha]_D = +112.19^\circ$ (1.5153 g Substanz in 100 ccm) und $= +110.42^\circ$ (0.8 g in 100 ccm).

Die Amyrine sind wahrscheinlich mit Cholesterin verwandt. Mit Chloroform und concentrirter Schwefelsäure geben sie, obgleich erst nach Einwirkung während längerer Zeit, eine Farbenreaction, die der Cholesterinreaction Salkowsky's sehr gleicht. Die Amyrilene gehören wahrscheinlich zu einer Klasse der Terpene, welche man Tri-terpene nennen kann, weil sie das dreifache Molekulargewicht der gewöhnlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$, haben müssen. Das, wie es scheint, einzige hierher gehörende der bisher bekannten Terpene ist ein flüssiger Kohlenwasserstoff, den Kähler¹⁾ durch Einwirkung von Kalium auf einen Bestandtheil der blauen ätherischen Oele von Kamille und Galbanum erhielt. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1887.

¹⁾ Diese Berichte IV, 39.