

Bemerkenswerth ist, dass die Länge der α -Axe beim Lävo- α -amyriilen fast in der Mitte liegt zwischen den entsprechenden Axenlängen des Dextro- α - und β -Amyrilens: gefunden 0.789, berechnet 0.792.

β -Amyriilen, $C_{30}H_{48}$,

ist fast unlöslich in Alkohol und Eisessig; in Aether bedeutend, in Ligroin und Benzol merkbar schwerer löslich als Dextro- α -amyriilen.

Das Molekulargewicht des β -Amyrilens fand Hr. R. Mauzelius auf dieselbe Weise wie bei Dextro- α -amyriilen im Mittel von zwei Versuchen zu 401 (berechnet 408).

Hrn. Helge Bäckström's ausführliche optisch-kristallographische Untersuchung des β -Amyrilens ist in der Zeitschrift für Krystallogr. Bd. 14 S. 549 mitgetheilt.

612. Alb. Vesterberg: Oxydationsproducte des
 α - und β -Amyrins.

(Eingegangen am 27. November.)

1. Oxydation der freien Amyrine.

Wenn α - oder β -Amyrin¹⁾ in Eisessig gelöst mit Chromsäure oxydiert wird, so erhält man als hauptsächlichstes Reactionsproduct die entsprechenden Ketone (Aldehyde?), α - und β -Amyron. Indessen bilden sich auch andere Producte (darunter auch Säuren), welche die Reinigung der Amyrone sehr erschweren.

α -Amyron, $C_{30}H_{48}O + H_2O$. 5 g α -Amyrin wird in 15 ccm warmem Eisessig gelöst und mit 1.8 g krystallirter Chromsäure in kleinen Portionen versetzt. Die Reaction ist anfangs sehr lebhaft; sobald sie nachlässt, wird $1/2$ Stunde gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse von kleinen Krystallblättchen, die durch Lösen in Aetheralkohol und freiwilliges Verdunsten gereinigt werden können. Auch kann die Verbindung aus einem Gemisch von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert werden, wobei man sie in Gestalt von grossen, tafelförmigen Krystallen mit rhombischen Umrissen erhält. Sie scheint gleich Cholesterin, Lactucerol u. a. derartigen Substanzen 1 Mol. Wasser zu enthalten. Sie löst sich leicht in Aether, warmem Benzol und warmem Eisessig, ziemlich schwer in

¹⁾ Diese Berichte XX, 1242 und XXIII, 3186.

kaltem Benzol und kaltem Eisessig wie in Petroleumäther, noch schwerer in Alkohol. Der Schmelzpunkt wurde bei 125—130° gefunden, war aber nie völlig glatt.

Analyse:

I. und II. beziehen sich auf wasserfreie, III.—V. auf wasserhaltige Substanz, und zwar war III. und IV. exsiccator-, V. aber lufttrocken; die Wasserbestimmung in IV. wurde bei 100°, in V. bei 125° gemacht.

	Gefunden		Ber. für C ₃₀ H ₄₈ O	
	I.	II.		
C	84.45	83.95	84.91 pCt.	
H	11.76	11.66	11.32 »	
	Gefunden		Ber. für C ₃₀ H ₄₈ O + H ₂ O	
	III.	IV.	V.	
C	82.24	—	—	81.45 pCt.
H	12.01	—	—	4.07 »
H ₂ O	3.41	3.72	4.07	— »

Die Substanz scheint also, wie auch nach dem Schmelzpunkte zu vermuten war, nicht völlig rein gewesen zu sein. Dass sie aber dennoch der Hauptsache nach α -Amyron gewesen ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin deutlich hervor:

α -Amyronoxim, C₃₀H₄₈NOH. α -Amyron wurde, in Aetheralkohol gelöst, mit einem Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und conc. Sodalösung in berechneter Menge versetzt. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen, nadelförmigen Krystalle konnten durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht völlig rein erhalten werden. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 233—234°. Löst sich leicht in warmem Benzol, schwer in Alkohol und Aether; nicht in Petroleumäther, auch nicht in Kalilauge.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	3.37	3.19 pCt.

β -Amyron, C₃₀H₄₆O, wird wie α -Amyron gewonnen, nur muss man etwas mehr Eisessig (20 ccm) verwenden. Schwer zu reinigen, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde jedoch ein ziemlich reines Product erhalten. Warzenförmige Aggregate von kleinen Prismen, die bei 178—180° schmelzen und in Chloroform sehr leicht, in Aether und Benzol leicht, in Eisessig ziemlich leicht, in Ligroin ziemlich schwer und in Alkohol noch schwerer löslich sind.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	85.01	84.91 pCt.
H	11.58	11.32 »

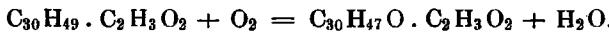
β -Amyronacetoxim, $C_{30}H_{48}NOH$. β -Amyron, in Aether gelöst, wird mit conc. Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt und so viel Alkohol zugefügt, dass eine klare Lösung entsteht. Nach einigen Tagen wird der Aether abgedunstet und die ausgeschiedenen Krystalle aus Benzol umkristallisiert. Die Verbindung wird so leicht erhalten in Gestalt von dünnen, etwas langgestreckten, zugespitzten Blättern, die unter Gasentwicklung bei $262-263^{\circ}$ schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkohol, löst sich schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Aether, ziemlich leicht in warmem Benzol.

Analyse:

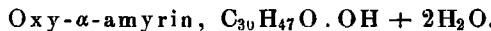
	Gefunden	Berechnet
N	3.15	3.19 pCt.

2. Oxydation der Amyrinacetate.

Da die zu 3—4 pCt. im Elemiharz vorkommende, kristallisirende Elemisäure ansangs als eine Amyrinacbonsäure zusammengesetzt zu sein schien¹⁾, so suchte ich durch Oxydation von α -Amyrinacetat zu einer mit dieser Säure isomeren oder identischen Harzsäure zu gelangen. Indessen verlief die Reaction (bei Verwendung von Chromsäure) eigenthümlicher Weise und zwar fast glatt nach folgendem Schema:



Das Reactionsproduct ist folglich als Acetat eines Oxy- α -amyrins aufzufassen. Durch Verseifung desselben erhält man:



Zur Darstellung desselben wird 1 Theil des reinen, fein gepulverten Acetates mit $1/5$ Theile gepulvertem Kalhydrat und wenigstens 30 Theilen möglichst wasserfreiem Alkohol unter Rückfluss gekocht, bis alles gelöst ist. Nach Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand durch Lösen in warmem Benzol und Ausfällung durch Petroleumäther gereinigt. Nadelförmige Krystalle, die bei $207-208^{\circ}$ schmelzen und in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in Petroleumäther nicht löslich sind. Die zwei Moleküle Krystallwasser gehen bei 100° langsam aber ziemlich vollständig weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}H_{48}O_2$	Gefunden	Berechnet f. $C_{30}H_{48}O_2 + 2H_2O$
C	81.07	81.82	—	—
H	11.36	10.91	—	—
H_2O	—	—	7.02	7.20

¹⁾ Diese Ansicht hat sich indessen nachher als unvereinbar mit einer näheren Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze gezeigt.

Oxy- α -amyrin ist rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösung (1.653 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Lösung) bei 15.5° $[\alpha]_D = +108.6^\circ$ gefunden.

Die concentrirten Lösungen des Oxy- α -amyrins in warmem Alkohol oder Benzol erstarrn, wie diejenigen des Brom- β -amyrins¹⁾, beim Erkalten zu einer Gallerie, obgleich die Verbindung durch Fällen der Benzollösung mit Petroleumäther krystallisiert zu erhalten ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen wie bekannt Schulze's Isocholesterin und Hesse's β -Lactucerol wie auch, nach den Untersuchungen Pawlewsky's²⁾, Paraffin in Benzol und anderen Lösungsmitteln. Vielleicht hängt dieses Verhalten davon ab, dass diese Verbindungen, wie Pawlewsky am Paraffin gezeigt hat, in den genannten Lösungen ein höheres Molekulargewicht besitzen wie in den Lösungen, aus welchen sie krystallisiren können.

Oxy- α -amyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$.

20 g feingevulvertes α -Amyrinacetat wird unter Rückfluss mit 250 ccm wasserfreiem Eisessig und 8—9 g krystallisirter Chromsäure gekocht, bis Alles gelöst ist. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer Masse von schönen, centimetergrossen Blättern, die um 270° schmelzen und 70—80 pCt. des Rohmaterials ausmachen. Durch Ummkrystallisiren aus Benzol kann der Schmelzpunkt bis 278° erhöht werden. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, Ligroin und Aether, etwas mehr löslich in Eisessig, wenigstens in der Wärme, leicht in warmem Benzol. Aus Eisessig krystallisiert sie als dünne Blätter, aus Benzol als spaltbare, sechsseitige Tafeln vom Aussehen des α -Amyrinacetats.

Analyse:

	Gefunden			Berechnet
C	79.21	79.49	79.40	79.67 pCt.
H	10.41	—	10.67	10.37 »
	Gefunden			Berechnet
»Verseifungsäquivalent« ³⁾	496			482 »

Ueber die Krystallform des Oxy- α -amyrinacetats hat Herr Helge Bäckström mitgetheilt:

Krystalsystem: rhombisch, sfenoïdisch-hemiëdrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.6845 : 1 : 1.2538$.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3190.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 327.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3187.

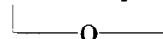
Hauptwinkel:

110 : 010	55° 36½'
021 : 001	68° 15½'
111 : 001	65° 42½'
111 : 110	24° 16'

β -Amyrinacetat verhält sich allem Anschein nach bei der Oxydation mit Chromsäure wie die α -Verbindung. Es ist mir indessen nicht gelungen, das im Vergleich mit Oxy- α -acetat leichter lösliche Oxy- β -acetat völlig frei von unverändertem β -Amyrinacetat zu bekommen.

Zum Charakter des Sauerstoffatoms im Oxy- α -amyrin.

Das bei der Oxydation des α -Amyrinacetates aufgenommene Sauerstoffatom kann darin nicht als Hydroxyl enthalten sein; denn das Oxy- α -amyrinacetat, $C_{30}H_{47}O \cdot C_2H_3O_2$, konnte, ohne verändert zu werden, mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid in verschlossenen Röhren mehrere Stunden bei 160—175° erhitzt werden. Auch Versuche Oxy- α -amyrin sowie dessen Acetat mit Hydroxylamin zu behandeln ergaben ein negatives Resultat. Ebenso wenig konnte Oxy- α -amyrinacetat durch Behandeln seiner kochenden Lösung in Eisessig mit Chlorwasserstoff zersetzt werden. Das betreffende Sauerstoffatom scheint also weder wie in Ketonen (als = CO) noch wie in den gewöhnlichen Alkylenoxyden (als $-\text{CH}-\text{n}-\text{CH}_2-\text{CH}-$)



gebunden zu sein. Möglicherweise ist seine Bindung mit derjenigen des Sauerstoffatoms in Furfuran, Pyron, Cineol, $C_{10}H_{18}O^1$), oder Pinol, $C_{10}H_{16}O^2$), zu vergleichen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass Schrötter durch Oxydation von Borneolacetat³⁾, $C_{10}H_{17} \cdot C_2H_3O_2$, in Eisessiglösung mit Chromsäure und Verseifung des zuerst erhaltenen Acetates zu einer mit Oxy- α -amyrin ganz analogen Verbindung, dem sogenannten Oxyisocampher, $C_{10}H_{15}O \cdot OH$, gekommen ist. Schrötter schreibt dem auf diese Weise aufgenommenen Sauerstoffatome eine »campherartige« Bindung zu. Es ist aber dieses interessante Campherderivat einer näheren Untersuchung bedürftig.

Ebenso wäre es von grossem Interesse, das Verhalten von Cholesterinacetaten und Acetaten anderer einwertigen Alkohole beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessiglösung zu prüfen. Leider habe ich jetzt zu derartigen Untersuchungen keine Zeit.

In Zusammenhang hiermit sei bemerkt, dass mit den Amyrinen verwandte Alkohole im Pflanzenreiche recht häufig vorzukommen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 314 und diese Berichte XXI, 461.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 252. ³⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 226.

scheinen. Zum Beispiel: Phytosterin, Cambosterin u. a. dem thierischen Cholesterin nahestehende Körper; weiter α - und β -Lactucerol (in deutschem Lactucarium), Sycocerylalkohol (im Harze von Ficus rubiginosa, Hydrocarotin (in Möhren und Angelicawurzel), Quebrachol (in Quebrachorinde), Cupreol, Cinehol und Cholestol (in Chinärinden), Ilicylalkohol, Mokylalkohol und »Alkohol ilicique«¹⁾ (in Vogelleim von Ilex integra und S. Aquifolium)²⁾. Auf die Beziehungen zwischen den Amyrinen und Lupeol, $C_{26}H_{42}O$, (in Samenschalen von Lupinus luteus) hat schon A. Likiernik³⁾ aufmerksam gemacht.

Die Verwandtschaft der Amyrine mit mehreren der erwähnten Körper wie mit dem thierischen Cholesterin und den Terpenen⁴⁾ zeigt sich unter Anderem in ihrem Verhalten zu:

Liebermann's Cholesterinreagens (Acetanhydrid und concentrirte Schwefelsäure)⁵⁾. Fast alle Amyrinderivate geben hiermit stark und schön gefärbte Lösungen, und zwar die Bromderivate fast blaue, die übrigen mehr violett- oder purpurrothe. Am besten gelingt die Reaction, wenn man nach Burchard's⁶⁾ Vorschlag die Substanz erst in Chloroform löst und folgendermassen verfährt: Etwa 1 mg wird in einigen Tropfen Chloroform gelöst, 5—10 Tropfen Essigsäure-anhydrid und dann 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Bisweilen tritt die Färbung leichter und schöner hervor, wenn man die Gemenge sehr gelinde erwärmt. Stärkere Erhitzung zerstört wieder die Farbe.

Nur Lävo- α -amyrilen⁷⁾ unterscheidet sich bei dieser Reaction von den übrigen Amyrinderivaten, indem es eine gelbliche oder höchstens schwach rosenrothe Lösung giebt. Noch mehr tritt dieser Unterschied hervor, wenn man den Chloroformzusatz unterlässt und die Substanz direct mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure behandelt. Lävo- α -amyrilen färbt dann die Lösung kaum oder nur gelblich, während Dextro- α - und β -Amyrilen, α - und β -Amyrin, die Brom- und Oxyamryne, wie die Amyrone auch dann ihre gewöhnlichen Farben hervorbringen. Aber zu bemerken ist, dass auch die Ester der Amyrine wie diejenigen der Brom- und Oxyamryne bedeutend schwächer färben, wenn Chloroform nicht zugesetzt wird, weil sie, gleich Lävo- α -amyrilen, in Acetanhydrid nur spärlich löslich sind.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 42, 150.

²⁾ Ueber die bis zum Anfang von 1890 bekannten Derivate dieser Körper findet sich in meiner schwedischen Abhandlung (vergleiche diese Berichte XXIII, 3186) eine Tabelle.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2709 und 183.

⁴⁾ Vergl. diese Berichte XX, 1246. ⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1804.

⁶⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie XIV, 494.

⁷⁾ Siehe vorstehende Mittheilung.

Zuletzt mögen des Vergleichs wegen alle bisher beschriebenen Derivate des α - und β -Amyrins in einer Tabelle zusammengefasst werden.

	α	β
Schmelzpunkt und Aussehen der freien Amyrine	181—181.5° Feine Nadeln	193—194° Feine Nadeln
Löslichkeit in Alkohol (von 98.3 pCt. Richter) bei 19—19.5° C.	1 + 21.36	1 + 36.44
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 91.6^\circ$	$[\alpha]_D = + 99.8^\circ$
Schmelzpunkt und Aussehen der Acetate	221° Tafeln	236° Prismen
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 77.0^\circ$	$[\alpha]_D = + 78.6^\circ$
Schmelzpunkt und Aussehen der Benzoate	192° Nadeln oder platte Prismen	230° Blätter
Schmelzpunkt und Aussehen der Bromamyrine, $C_{30}H_{48}Br \cdot OH$	177—178° Feine Nadeln	182—186°? Gelatinirend
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 72.8^\circ$	
Schmelzpunkt und Aussehen der Bromamyrinacetate, $C_{30}H_{48}Br \cdot C_2H_3O_2$	268° Tafeln oder platte Prismen	238° Prismen
Schmelzpunkt der mit $P\ Cl_5$ erhaltenen Kohlenwasserstoffe, $C_{30}H_{48}$	135°	175—178°
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 109.5^\circ$	$[\alpha]_D = + 111.3^\circ$
Krystallsystem	Rhomatisch (sfenoïdische Hemidrie)	Rhomatisch (sfenoïdische Hemidrie?)
a : b : c	0.66733 : 1 : 0.40489	0.91655 : 1 : 0.54032
Schmelzpunkt des mit P_2O_5 erhaltenen Kohlenwasserstoffes, $C_{30}H_{48}$	193—194°	
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = - 104.9^\circ$	
Krystalleystem	Rhomatisch	
a : b : c	0.789 : 1 : 0.505	

	α	β
Schmelzpunkt der Amyrone, $C_{30}H_{48}O$	Um 125—130°	178—180°
Krystallwasser	H ₂ O	O
Schmelzpunkt und Aussehen der Amyronoxime, $C_{30}H_{48}NOH$.	233—234° Nadeln	252—263° Blätter
Schmelzpunkt des Oxyamyrins, $C_{30}H_{47}O.OH$	207—208°	
Opt. Drehungsvermögen	$[\alpha]_D = + 108.6^{\circ}$	
Schmelzpunkt des Oxyamyrin- acetats, $C_{30}H_{47}O.C_2H_3O$. .	278°	240°?
Krystalsystem	Rhombisch (sfenoïdische He- miëdrie)	
a : b : c	0.6845 : 1 : 1.2538	

Wie man sieht, sind die Schmelzpunkte der β -Derivate fast durchgehend 8—50° höher als diejenigen der α -Derivate. Nur die Bromamyrinacetate und vielleicht die Oxyamyrinacetate scheinen eine Ausnahme zu machen. Ferner sind sowohl die α - wie die β -Derivate rechtsdrehend; nur das mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene Lävamyrilen bildet hier eine Ausnahme. $[\alpha]_D$ wechselt zwischen + 72° und + 112° und zwar regelmässig 1—8° höher für β - wie für α -Derivate.

613. Henry E. Roscoe und Frank Scudder: Notiz über Einwirkung von Wassergas auf Eisen^{1).}

(Eingegangen am 27. November.)

Im Verlaufe von Versuchen über die Verwendung von Wassergas zu Leuchztwecken bei Fahnehjelmbrennern wurde gelegentlich bemerkt, dass auf dem Magnesiaring nach einigen Stunden ein Niederschlag von Eisenoxyd sich bildete, der die Leuchtkraft beträchtlich verminderte.

¹⁾ Der Chemical Society zu London mitgetheilt am 5. November 1891.