Untersuchungen über das Breïn aus Manila-Elemiharz

Von

Alexander Rollett

Aus dem Chemischen Instistut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Neben den Amyrinen stellte bereits im Jahre 1851 Baup[1] im Elemiharz drei andere, jedoch ähnliche Bestandteile fest (Breïn, Breïdin, Bryoidin). Während nun das Bryoidin später von mehreren Autoren[2] aufgefunden wurde, gelang es nicht, die beiden anderen Bestandteile nachzuweisen. Erst Vesterberg[3] fand in den Rückständen der Amyrinreinigung Kristalle, die er als Breïn anspricht. Bei der weiteren Reinigung findet er zwei verschiedene Kristallformen, von denen die eine klare, farblose Kristalltäfelchen bildet, die er in seiner Arbeit als Kristalle *A* bezeichnet, welche durch Umkristallisieren aus Benzol einen konstanten Schmelzpunkt von 216—217° gaben, sowie derbere, wahrscheinlich prismatische Kriställchen (Kristalle *B*). Letztere lieferten nur einen unscharfen Schmelzpunkt (170—180°) und gaben nach viefachem Umkristallisieren eine geringe Menge an Kristallen *A*. Durch Azetylieren erzielte Vesterberg jedoch auch aus diesem tiefschmelzenden Anteil das gleiche Azetylderivat wie aus dem Breïn *A* und vermutet deshalb, daß es sich hier entweder um ein noch unreines Breïn, welches sich von den Beisubstanzen nur schwer trennen läßt, oder um eine besondere Modifikation desselben handeln könne.

Bei der Cholestolprobe nach Liebermann gibt Breïn eine Gelbfärbung, die beim Erwärmen in Schwarzbraun umschlägt. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Breïn azetyliert, u. zw. treten, wie Vesterberg aus dem Verseifungsäquivalent bestimmt, zwei Azetylgruppen in das Molekül ein. Für dieses Derivat wird ein Schmelzpunkt von 196° angegeben.

Aus diesen Befunden, aus einer Reihe weiterer Analysen sowie Molekulargewichtsbestimmungen schließt der genannte Autor auf die Formel $C_{30}H_{48}(OH)_2$ für das freie Breïn.

Durch eine Änderung in der Darstellung des Rohamyrins gelang es mir, diesen, seit den Arbeiten Vesterbergs nicht mehr aufgefundenen Körper in kleinen Mengen zu erhalten. Die

[1] Baup, Jahrber. Chem. 1851, S. 528.

[2] Flückiger N., Rep. Pharm. *24*, S. 220; Vesterberg, Keminska studier öfver nagra hartser, Upsala 1890, S. 99; Tschierch u. Cremer, Arch. Pharmaz. 1902, S. 308.

[3] Ber. D. chem. Ges. *39*, 1906, S. 2468.

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

Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß das Harz zuerst einer Wasserdampfdestillation unterworfen und der hinterbleibende Rückstand nun erst der Alkoholbehandlung unterzogen wurde.

In den vereinigten Alkoholauszügen, die durch Abdestillieren am Wasserbade vom Lösungsmittel weitgehend befreit waren und eine honigartige Konsistenz besaßen, traten nach mehrmonatigem Stehen bei Zimmertemperatur Kristalle auf, die sich zuerst in den oberen Teilen festsetzten, dann aber auch in der ganzen Masse erschienen. Trotz der hohen Viskosität des Substrates ging die Filtration verhältnismäßig gut vonstatten. Das erhaltene Produkt zeigte nach fraktioniertem Umkristallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 180—190°. In ihren Eigenschaften entspricht sie den von Vesterberg stammenden Angaben für das Breïn.

Eine zweite, noch unreinere Fraktion wurde azetyliert und ergab als Reaktionsprodukt einen Körper, der nach abwechselndem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton einen Schmelzpunkt von 195° (unkorr.) erreichte. Es ist sonach identisch mit dem vom vorzitierten Autor gefundenen Azetylderivat (F. P. 196°).

Versuche, aus diesen tiefschmelzenden Produkten durch Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton das hochschmelzende Breïn *A* zu erhalten, schlugen fehl. Dieses konnte jedoch leicht durch Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhalten werden, wobei, um eine allenfalls mögliche Veresterung zu vermeiden, die Behandlung am Wasserbade vorgenommen wurde. Das abgeschiedene Breïn zeigte einen Schmelzpunkt von 218—219° (unkorr.).

Aus der Mutterlauge fallen bei Wasserzusatz zuerst niederschmelzende Anteile (F. P. 170—180°) und zuletzt Öltropfen aus. Um die Vermutung einer eventuellen Umlagerung in höherschmelzende Produkte, wie sie sich ja mehrmals, unter anderen auch bei Säuren des Sandarakharzes[4], beobachten ließ, auszuschließen, wurde das Rohbreïn nach Netzen mit wenigen Tropfen Alkohol mit 10%iger Schwefelsäure am Wasserbade erhitzt, doch zeigte der Schmelzpunkt der Substanz nach solcher Behandlung keine Veränderung.

Es ergibt sich hieraus, daß die tiefschmelzenden Fraktionen (Breïn *B* Vesterbergs) nur aus einem mit einer schwer abtrennbaren Verunreinigung vermengten Breïn bestehen.

Die Baeyersche Reaktion, mit Breïn in alkoholischer Lösung durchgeführt, ergibt nur eine minimal schnellere Entfärbung als die Blindprobe. Erst nach mehreren Minuten konnte eine Veränderung festgestellt werden, hingegen ungesättigte Vergleichssubstanzen sofortigen Eintritt der Reaktion gaben.

Durch Einwirkung sowohl von Benzoylchlorid als auch Benzoesäureanhydrid wurde derselbe Benzoesäureester erhalten, der sich aus der Anhydridschmelze jedoch leichter reinigen ließ.

---

[4] Monatsh. Chem. *50*, 1928, S. 2, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) *137*, 1928, S. 478.

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

Er kristallisiert aus Alkohol mit einem Molekül Kristallösungsmittel und zeigt nach Trocknung einen Schmelzpunkt von 209 bis 210° (unkorr.).

Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung führten mit sehr schlechter Ausbeute zu einem Körper, der in Nadeln kristallisierte und einen Schmelzpunkt von 162—163° (unkorr.) aufwies. Die Tatsache, daß auch bei Verwendung größerer Mengen Chromtrioxyd nur Spuren saurer Anteile gefunden wurden, läßt vermuten, daß im Breïn keine primären Alkoholgruppen vorhanden sein dürften. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Oxydationsprodukt wurde ein Oxim erhalten, welches bei 246—248° unter Zersetzung schmilzt.

Die Analysen sowohl des oxydierten Körpers als auch seines Oximes lassen eine Entscheidung, ob es sich im ersten Falle um ein Diketon oder einen Keton-Alkohol, im zweiten um ein Diketonmonoxim oder einen Ketonoxim-Alkohol handle, nicht einwandfrei zu, um so mehr, als die Wasserstoffwerte bei der ganzen Serie nicht allzu verläßlich waren und eine abermalige exakte Wiederholung der Versuche durch die gering zur Verfügung stehende Menge sowie durch die schlechte Ausbeute bei der Oxydation nicht möglich war.

In Azetonlösung konnte durch neutrales Pergament keine Veränderung beobachtet werden. Die Einwirkung von Brom und Phthalsäureanhydrid auf Breïn sowie von Kaliumsulfat auf dessen Azetat lieferte keine greifbaren Ergebnisse und mußten auch hier die Versuche aus Materialmangel eingestellt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Vorhandensein eines zweiwertigen Alkohols im Elemiharze neuerlich festgestellt wurde. Dieser läßt sich allerdings nur unter günstigen Bedingungen gewinnen, da er nur in geringer Menge vorkommt. Die Formel des Breïns ist mit $C_{30}H_{48}(OH)_2$ mit einer ziemlichen Sicherheit festgestellt und dürften die beiden Hydroxylgruppen entweder sekundär oder die eine sekundär, die andere tertiär gebunden sein.

Die Versuche mußten aus Materialmangel vorläufig eingestellt werden.

Experimenteller Teil.

Gewinnung des Breïns.

Käufliches Elemiharz wurde ohne weiteres in einen Kolben gebracht und die flüchtigen Anteile mit Dampf abgetrieben. Von zirka 2 *kg* ließen sich rund 200 cm^3 ätherische Öle gewinnen. Als Rückstand hinterblieb eine gelblichweiße, in der Hitze plastische Masse, die, noch warm aus dem Destillierkolben ausgebracht, binnen kurzem zu einem festen Kuchen erstarrt, welcher sich kaum mehr klebrig anfühlt und in der Reibschale leicht zu einem groben Pulver zerrieben werden kann. Dieses

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

wurde in einem großen Pulverglas mit Äthylalkohol übergossen und bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Aus dem entstandenen glatten Brei ließ sich direkt aus dem Schüttelgefäß der alkoholische Auszug mittels eines Eintauchfilters entfernen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges hinterblieb das Rohamyrin als schwach gelbstichig-weißer Kuchen. Die alkoholischen Auszüge wurden gesammelt, soweit als möglich am Wasserbade eingeengt und zur Seite gestellt. Nach einigen Monaten zeigten sich darin Kristalle, die sich langsam vermehrten. Ungefähr ein halbes Jahr danach wurde die Masse, welche eine honigartige Konsistenz besaß, abgesaugt und ergab eine kleine Menge eines Körpers, der, aus Alkohol umkristallisiert, den Kristallen *B* Vesterbergs entsprach.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte die erste Fraktion einen Schmelzpunkt von 180—190°. Später ausgefallene Anteile schmolzen um 170—180°. Bei weiterem Fraktionieren konnten trotz vielfacher Versuche keine höher schmelzenden Produkte erhalten werden.

Zur weiteren Reinigung wurde nun das Rohbreïn in Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst, die Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung der Kristallisation überlassen. Die abgeschiedene Substanz besteht aus perlmutterglänzenden Plättchen, die einen Schmelzpunkt von 218—219° (unkorr.) besitzen. Bei Verwendung einer größeren Menge des Rohkörpers mußte die Behandlung zweimal durchgeführt werden, um denselben Reinheitsgrad zu erreichen.

Aus den Mutterlaugen fielen bei stufenweisem Wasserzusatz zuerst Breïn mit Schmelzpunkt 163—180° und zuletzt Öltropfen aus, die einen charakteristischen Terpengeruch besaßen.

Aus Alkohol kristallisiert Breïn mit einem Mol Kristalllösungsmittel, doch tritt bereits bei Absaugen eine oberflächliche Verwitterung ein.

4·377 *mg* Substanz verloren nach 4stündigem Trocknen bei 100° 0·360 *mg*.
Ber. für $C_{30}H_{50}O_2 + CH_3CH_2OH$: 9·44%.
Gef.: 8·23%.

Analyse des getrockneten Körpers:

4·018 *mg* Substanz gaben 11·96 *mg* CO_2 und 4·38 *mg* H_2O
4·745 *mg* „ „ 14·185 *mg* CO_2 „ 4·650 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{30}H_{50}O_2$: C 81·37, H 11·39%.
Gef.: C 81·18, 81·53; H 12·20, 10·96%.

Nach den Angaben Vesterbergs wurde aus Rohbreïn das Azetylderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach abwechselndem Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton wurde der Schmelzpunkt 195° (unkorr.) erreicht.

Zur Analyse wurde der lufttrockene Körper verwendet und gaben:

4·184 *mg* Substanz 11·91 *mg* CO_2 und 3·67 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{34}H_{54}O_4$: C 77·51, H 10·34%.
Gef.: C 77·63, H 9·82%.

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

Benzoylierungsversuche.

Mit Benzoesäureanhydrid. Breïn wurde mit fast der doppelten Gewichtsmenge Benzoesäureanhydrid im Ölbade einige Stunden auf 150° erhitzt und das entstandene ölige Reaktionsprodukt zur Entfernung des Anhydridüberschusses zweimal mit Natriumkarbonatlösung am Wasserbade behandelt. Die weitere Reinigung erfolgte durch abwechselndes Umkristallisieren aus Alkohol und Azeton.

Mit Benzoylchlorid. Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile Breïn und Benzoylchlorid wurden auf 150° erhitzt, das auch in diesem Falle flüssige Substanzgemisch in der Kälte mit Natronlauge bis zum Verschwinden des überschüssigen Benzoylierungsmittels ausgeschüttelt, filtriert und schließlich wie oben umkristallisiert.

Das Dibenzoylbreïn stellt kurze, körnige Nadeln vor, die sich aus Alkohol mit einem Molekül Kristallösungsmittel abscheiden. Sie schmelzen nach dem Trocknen bei 209—210° (unkorr.). In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit gelbrosa Farbe und gelber Fluoreszenz.

Die Bestimmung des Kristallösungsmittels wurde am Pregl schen Trockenblock bei einer Metalltemperatur von 180° vorgenommen.

46·570 *mg* Substanz verloren nach mehrmaligem Trocknen 2·640 *mg* Gewicht.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4 + C_2H_5OH$: 6·6%.
Gef.: 5·75%.

Zur Elementaranalyse wurde der Körper lufttrocken verwendet.

4·389 *mg* Substanz gaben 12·73 *mg* CO_2 und 3·61 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4$: C 81·16, H 8·99%.
Ber. für $C_{44}H_{58}O_4 + C_2H_5OH$: C 79·24, H 9·26%.
Gef.: C 79·10, H 9·20%.

Oxydationsversuche.

a) 0·5 *g* Breïn wurden in warmem Eisessig gelöst, mit 0·15 *g* Chromsäure versetzt und am Wasserbad zur Beendigung der Reaktion erhitzt. Das mit Wasser ausgefällte Umsetzungsprodukt erreichte nach verlustreichem, mehrmaligem Umkristallisieren aus Azeton und Alkohol einen Schmelzpunkt von 161—163° (unkorr.).

Das Oxydationsprodukt kristallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, welche in konzentrierter Schwefelsäure eine rötlichgelbe Lösung geben, deren Farbe nach einigem Stehen in Gelbbraun umschlägt.

5·461 *mg* Substanz gaben 16·38 *mg* CO_2 und 5·10 *mg* H_2O.
Ber. für $C_{30}H_{46}O_2$ (Diketon): C 82·12, H 10·58%.
Ber. für $C_{30}H_{48}O_2$ (Keton-alkohol): C 81·74, H 10·99%.
Gef.: C 81·80, H 10·45%.

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

Oximierung. 0·15 *g* des Oxydationsproduktes wurden mit 0·2 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 0·1 *g* wasserfreiem Natriumkarbonat in mit wenig Wasser verdünnten Alkohol am Wasserbade zum Sieden erhitzt. Fällen mit Wasser und mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol ergab ein bei 246—248° unter Verfärbung und Gasentwicklung schmelzendes Oxim.

1. 4·696 *mg* Substanz gaben 13·63 *mg* CO_2 und 4·20 *mg* H_2O
2. 4·350 *mg* „ 12·640 *mg* CO_2 „ 3·83 *mg* H_2O.

Ber. für $C_{30}H_{48}O_2N_2$ (Diketon-dioxim): C 76·86, H 10·33%.
Ber. für $C_{30}H_{47}O_2N$ (Diketonmonoxim): C 79·40, H 10·45%.
Ber. für $C_{30}H_{49}O_2N$ (Ketonoxim-alkohol): C 79·05, H 10·84%.
Gef. 1: C 79·16, H 10·01%.
Gef. 2: C 79·25, H 9·85%.

b) Derselbe Versuch mit 0·3 *g* Chromsäureanhydrid zeigt stärkere Selbsterwärmung. Der Umschlag in Grün tritt bereits in kurzer Zeit ein. Nach Fällung mit Wasser wurde mit verdünnter Lauge behandelt, um eventuell entstandene saure Anteile zu entfernen, doch tritt nach Ansäuern der filtrierten alkalischen Lösung nur eine minimale Trübung auf. Langwieriges Umkristallisieren des Rückstandes ergibt unter großen Verlusten dasselbe Produkt wie der erstangeführte Oxydationsversuch.

c) Bei Verwendung von nur 0·1 *g* des Oxydationsmittels blieb unverändertes Ausgangsmaterial im Rückstand. Die Ausbeute war gering und schlecht kristallisierbar.

d) Breïn, in vorbehandeltem Azeton mit neutralem Kaliumpermanganat längere Zeit zum Sieden erhitzt, ließ keine Reaktion erkennen.

Sämtliche Breïnderivate sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bereits in der Kälte gut, in der Wärme leicht bis sehr leicht löslich. Es mußte deshalb auch hier das schon mehrfach beschriebene Verfahren, durch Wasserzusatz in der Siedehitze den Überschuß des Lösungsmittels auszugleichen, verwendet werden.

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: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Rollett Alexander

Artikel/Article: Untersuchungen über das Brein aus Manila-Elemiharz. 231-236