

## Wissenschaftlicher Teil.

776. H. Dieterle, H. Braß und F. Schaal:

### Über die Amyrine.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität,  
Frankfurt a. M.)

Eingegangen am 3. Juni 1937.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Amyrine wurde die Beobachtung gemacht, daß manche Elemisorten verhältnismäßig arm an  $\alpha$ -Amyrin sind. Es war daher zweckmäßig, aus den in üblicher Weise erhaltenen Amyrinbenzoatgemischen vor der Trennung mit Pentan<sup>1)</sup> einen Teil des  $\beta$ -Benzoates auf anderem Wege zu entfernen, was durch Ausfällen der heißen Benzollösung des Benzoatgemisches mit Essigester erreicht werden konnte.

Zur weiteren Charakterisierung der Amyrine haben wir ihre gut kristallisierenden Methylxanthogenate hergestellt. Wir benutzten hierfür eine von Tschugaeff<sup>2)</sup> angegebene Methode, welche darauf beruht, daß sekundäre Kaliumalkoholate, wie man sie durch Umsetzen von Amylenhydratkalium mit dem betreffenden Alkohol erhält, leicht Schwefelkohlenstoff anlagern unter Bildung der entsprechenden Kaliumxanthogenate, die dann mittels Alkyljodid in die Ester übergeführt werden:



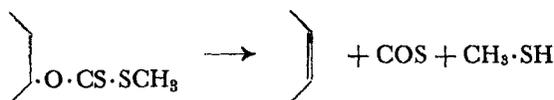
$\alpha$ -Amyrinxanthogensäuremethylester bildet aus Essigester farblose Nadeln vom Fp. 218°, während die entsprechende  $\beta$ -Amyrinverbindung aus demselben Lösungsmittel in großen Tafeln kristallisiert, deren Fp. bei 177° liegt.

Der eigentliche Grund, weshalb wir die Xanthogenate hergestellt haben, ist darin zu suchen, daß diese Verbindungen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt leicht zersetzen. Es entstehen in

<sup>1)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 268, 64 (1930).

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 4631 (1909).

unserem Falle Amyrilene neben Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan.



Zwar erhält man dieselben Amyrilene auch durch die thermische Spaltung der Benzoate, doch liegt bei diesen die Reaktionstemperatur wesentlich höher und die Substanzen sind entsprechend stark mit verharzten Nebenprodukten verunreinigt, so daß die etwas umständliche Bereitung der Xanthogenate dennoch von Vorteil ist.

Wir befaßten uns mit der weiteren Untersuchung des  $\alpha$ -Amyrins, zu welchem Zwecke die Oxydation seines entsprechenden Ketons, des  $\alpha$ -Amyrons, unter gegen früher<sup>3)</sup> abgeänderten Bedingungen durchgeführt wurde. Amyron war bereits von Vesterberg<sup>4)</sup> dargestellt worden; dieser gab aber gleichzeitig an, daß er von der Substanz keinen scharfen Schmelzpunkt bekommen konnte, sondern selbst nach gründlichen Reinigungsversuchen stets Schmelzbreiten zwischen 125 bis 130° erhielt.

Auch unser Amyron zeigte diese Erscheinung trotz mehrfachen Umlörens. Es wurde deshalb zunächst eine fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und anschließend die Destillation im Hochvakuum durchgeführt. Die aus Alkohol zuerst ausfallenden und die aus der Mutterlauge erhaltenen Anteile wurden für sich destilliert. Im ersteren Falle ging bei 0.01 mm ein Teil zwischen 180 bis 245° über. Dieser lieferte nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln, welche bei 122 bis 123° schmolzen und sich als unreines Amyron erwiesen. Die nächste Fraktion ging als Hauptmenge bei 250° konstant über. Das erhaltene Produkt schmolz nach einmaligem Umlösen aus Methylalkohol scharf bei 126° und konnte auf Grund der Elementaranalyse und dem von seinem Dinitrophenylhydrazon (Fp. 218°) erhaltenen Verbrennungswerte als reines  $\alpha$ -Amyron identifiziert werden.

Während sich also die sich aus dem Alkohol zuerst abscheidende und der Destillation im Hochvakuum unterworfenene Substanz im wesentlichen nur als  $\alpha$ -Amyron erwies, lieferte der aus der Mutterlauge nach mehrtägigem Stehen herauskommende Körper eine neue Verbindung. Das durch zweimaliges Lösen in Eisessig und anschließendes Ausfällen mit heißem Wasser vorgereinigte Produkt ergab bei der Hochvakuumdestillation bei 270° einen Körper, der nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol farblose prismatische Kristalle vom Fp. 158° darstellte. Die Substanz, welcher die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{O}$  zukommt, löst sich leicht in Äther und Essigester, schwer in Alkohol und Methanol.

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 271, 177 (1933).

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 3836 (1891).

Die Funktion des Sauerstoffatoms konnte durch die Darstellung des entsprechenden Oxims ( $C_{21}H_{35}ON$ ) leicht ermittelt werden. Dieses besteht aus farblosen Nadelchen vom Fp.  $219^{\circ}$ , wobei Zersetzung eintritt. Es ist in Äther und Essigester leicht löslich, schwer dagegen in absol. Alkohol.

H o r r m a n n <sup>5)</sup> hat in jüngster Zeit beim Abbau des  $\alpha$ -Amyrins mit Ozon ein Keton erhalten, von dem er gleichfalls das Oxim dargestellt hat. Er gibt für das Keton den Fp.  $155$  bis  $156^{\circ}$  und für das Oxim den Fp.  $216$  bis  $218^{\circ}$  an. Da diese Schmelzpunkte mit den von uns gefundenen hinreichend gut übereinstimmen, darf wohl eine Identität beider Körper angenommen werden, denn auch H o r r m a n n hat für das Keton die Zusammensetzung  $C_{21}H_{34}O$  ermittelt.

Aus dem  $\alpha$ -Amyron wurde nun das schon bekannte Oxim vom Fp.  $235^{\circ}$  hergestellt, und seine Eigenschaften näher untersucht. Bei der Hydrierung mit kolloidalem Platin nach S k i t a nahm es keinen Wasserstoff auf, es wurde vielmehr unverändertes  $\alpha$ -Amyrinoxim zurückerhalten. Mit Platinoxyd in Eisessig hingegen wurden 2 Mol Wasserstoff angelagert; das Reaktionsprodukt bestand aus farblosen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $C_{30}H_{51}N$  hatten und den Fp.  $140^{\circ}$  besaßen. Es erwies sich als ein Amin und soll A m y r a m i n genannt werden. Aus der Lösung in Essigsäure erhält man Fällungen mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure.

Das Pikrat kristallisiert aus Alkohol in gelben verfilzten Nadeln mit einem Zersetzungspunkt von  $220^{\circ}$ ; es kommt ihm die Formel  $C_{36}H_{54}O_7N_4$  zu.

B a e y e r <sup>6)</sup> hatte seinerzeit durch trockene Destillation von Vestrylaminchlorhydrat Sylvestren dargestellt. Es wurde angestrebt, durch die gleiche Behandlung das Amyramin in eine ungesättigte Verbindung überzuführen. Hierbei wurden jedoch neben unverändertem Amin nur amorphe, harzartige Stoffe erhalten. Wird andererseits das  $\alpha$ -Amyrinoxim mit Nickel als Katalysator bei 45 At. Überdruck bei  $100^{\circ}$  reduziert, so wird kein Amin gebildet, sondern es läßt sich neben Ammoniak nur  $\alpha$ -Amyron isolieren.

Die weitere Oxydation des  $\alpha$ -Amyrons wurde ohne äußere Wärmezufuhr in Chromsäure-Eisessig vorgenommen, und zwar wurden nach einigen Versuchen für 10 g Amyron 15 g  $CrO_3$  hinzugegeben. Die in üblicher Weise aufgearbeiteten Produkte ergaben als neutralen Anteil kleine, schuppenförmige Blättchen vom Fp.  $230^{\circ}$ , denen ebenfalls die Formel  $C_{21}H_{34}O$  zukommen mußte; doch war in diesem Falle die Funktion des Sauerstoffatoms nicht zu ermitteln.

Der saure Anteil wurde zwecks besserer Reinigung mittels Diazomethan in den Methylester übergeführt und lieferte alsdann farblose Nadeln, die bei  $250^{\circ}$  schmolzen. Sie entsprechen der Formel  $C_{25}H_{38}O_4$ . Nach der quantitativ durchgeführten Verseifung mit alkoh. Kalilauge ist dieser Körper als Methylester einer zweibasischen Säure aufzufassen, welcher demnach die Formel  $C_{21}H_{32}(COOH)_2$  zuzuschreiben ist.

Da bei der Oxydation des  $\alpha$ -Amyrons die gewonnenen Abbauprodukte nicht in übersichtlicher Weise entstanden sind, wurde des-

<sup>5)</sup> Arch. Pharmaz. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 272, 607 (1934).

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 3488 (1894).

halb beim  $\beta$ -Amyrin versucht, den Abbau über sein Oxyazetat vorzunehmen, das gleichfalls schon von Vesterberg<sup>7)</sup> erhalten worden war. Dieser schreibt, daß bei der Chromsäureoxydation von  $\alpha$ -Amyrinazetat ein einheitlich schmelzender Körper, das Oxyamyrinazetat, entsteht. Bei der Oxydation von  $\beta$ -Amyrinazetat dagegen erhielt er ein Gemisch, das trotz häufigen Umkristallisierens aus Essigester, Eisessig und Azeton zwischen 250 bis 260° schmolz. Da gleichfalls die Verbrennung dieser unscharf schmelzenden Substanz Werte ergab, die sehr gut mit den für Oxyamyrinazetat errechneten übereinstimmten, war anzunehmen, daß hier ein Isomerengemisch vorlag.

Es gelang uns schließlich, durch sehr häufige fraktionierte Kristallisation aus Petroläther zwei einheitliche, isomere Oxy- $\beta$ -Amyrinazetate herauszuarbeiten, die wir als das normale (Fp. 293°) und das Iso-oxy- $\beta$ -azetat (Fp. 253°) bezeichnen. Das Isooxyazetat kristallisiert beim langsamen Einengen der Mutterlauge von Oxyamyrinazetat in langen, feinen Nadeln. Auch in ihrer optischen Drehung unterscheiden sich die beiden Substanzen wesentlich voneinander. Für das Oxyazetat ist  $[\alpha]_D^{21} = +2.5^\circ$ , während die Drehung des Isooxyazetates  $[\alpha]_D^{21} = +61^\circ$  beträgt. Die Verseifung der beiden Azetate zu den entsprechenden Oxy- $\beta$ -Amyrinen bereitet keine Schwierigkeiten. F. S. Spring gibt den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Oxy- $\beta$ -Amyrins zu 201 bis 202° an. Durch Umlösen aus Petroläther (60°) gelang es uns, den Fp. 207° zu erreichen.

Das dem Iso-oxy- $\beta$ -amyrinazetat entsprechende Iso-oxy- $\beta$ -amyrin kristallisiert aus Alkohol in verfilzten Nadeln und schmilzt bei 222 bis 223°. In der Folge wurde das Amyrinazetat nicht mit Chromsäure, sondern nach der von Spring<sup>8)</sup> angegebenen Methode mit Perhydrol oxydiert. Die Ausbeute ist quantitativ und die Reinigung einfach, denn es entsteht hierbei kein Isomerengemisch, sondern nur das Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat vom Zers.punkt 293°.

Wir haben weiterhin versucht, die Aufspaltung des ursprünglich angenommenen Äthylenoxydringes durch energische Einwirkung von Salzsäure bei 140° im Bombenrohr zu erzwingen. Es resultierte hierbei jedoch eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O$  oder  $C_{30}H_{46}O$ . Eine Doppelbindung war darin nicht nachweisbar; denn es wurde weder Brom noch Permanganat entfärbt, noch trat mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung auf. Auch die angestrebten Versuche, das Sauerstoffatom als Keto- oder Hydroxylgruppe zu identifizieren, waren erfolglos. Nach der neueren Anschauung von Spring<sup>9)</sup> wäre dieser Vorgang wohl so zu erklären, daß sich an dieser Gruppierung nichts geändert hat, während aus dem intermediär gebildeten Oxyamrylchlorid Salzsäure herausgespalten würde, wobei die entstandene Doppelbindung sich allerdings wiederum dem Nachweis entzöge.

7) Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 3836 (1891).

8) J. chem. Soc. London 1933, 1345.

9) J. chem. Soc. London 1937, 249.

Des weiteren wurde das Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat 293° der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Wir trachteten danach, durch weitgehende Variation der Versuchsbedingungen einen Weg zu finden, der einen möglichst schonenden Abbau der Verbindung gestattete. Ihre geringe Löslichkeit in Eisessig war recht störend bei Oxydationen, die bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden. Bei mehrfach angestellten Versuchen über den Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf zeigte sich jedoch, daß in allen Fällen, gleichgültig ob bei 20° oder in siedendem Eisessig oxydiert wurde, die gleichen Produkte entstanden. Die Ausbeute an definierten Abbauprodukten nimmt allerdings bei zunehmender Temperatur infolge weitgehender Verharzung ab. Die beste Reaktionstemperatur liegt bei 60°, die angewandte Chromsäuremenge betrug 16 g (entspr. 11 Atomen Sauerstoff) auf 10 g Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat, nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei der Verwendung von weniger Chromsäure ein Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen blieb.

Die Oxydationsprodukte, die nach dem Einengen im Vakuum in Form eines Sirups anfielen, wurden in Wasser gegossen, abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Produkt wurde in Äther gelöst und mittels Sodalösung in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Den sauren Anteil, welcher sich beim Verdunsten lackartig abgeschieden hatte, gelang es schließlich durch Versetzen seiner siedenden Methanollösung mit Wasser teilweise in kristalliner Form zu gewinnen. Der Zers. punkt blieb nach mehrfachem Umlösen aus Eisessig konstant bei 304 bis 305°. Nach der Verbrennung besitzt die Säure die Zusammensetzung  $C_{20}H_{32}O_4$ . Sie erweist sich bei der Titration als zweibasisch, so daß man die Formel in  $C_{18}H_{30}(COOH)_2$  auflösen kann, für die wir die Bezeichnung *Amyranthrensäure* vorschlagen. In der Folge zeigte es sich, daß das Anhydrid dieser Säure des Amyranthrensäureanhydrid, bedeutend besser kristallisiert als diese selbst.

Zu seiner Darstellung wurde die bei späteren Versuchen erhaltene amorphe Säure 4 Stdn. lang mit der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Kristallschuppen. Nach mehrfachem Umlösen aus demselben Lösungsmittel blieb der Zersetzungspunkt des Anhydrids bei 310 bis 311° konstant. Durch längeres Kochen mit alkoh. Kalilauge konnte daraus die freie Säure zurückgewonnen werden. Sie ist gegen hohe Temperaturen recht beständig; denn bei einer im Vakuum durchgeführten Sublimation bildeten sich bei einer Badtemperatur von 300° am Kühlpapfen des Apparates große, blättrige Kristalle, die sich als das oben beschriebene Anhydrid erwiesen.

Zur näheren Charakterisierung der Säure stellten wir noch mittels Diazomethan ihren Dimethylester her. Dieser kristallisierte aus wässrigem Methanol in farblosen Nadeln, die bei 184 bis 185° schmelzen.

Aus der ätherischen Lösung der Oxydationsprodukte von Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat, die durch Ausschütteln mit Sodalösung von den sauren Bestandteilen befreit worden war, konnte in ungefähr 2%

Ausbeute ein kristalliner Körper von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_3$  isoliert werden, welcher nach häufigem Umlösen aus Eisessig unter Zers. bei 310 bis 311° schmolz. Auffallend an ihm ist die Übereinstimmung seines Zersetzungspunktes wie auch seiner Verbrennungswerte mit denen des Säureanhydrids  $C_{20}H_{30}O_3$ . Der Mischschmp. beider Körper liegt jedoch bei 284°; auch sind die Kristallformen rein äußerlich verschieden, so daß eine Identität ausgeschlossen ist. Weitere Arbeiten hierüber sind zurzeit noch im Gange.

Nachdem feststand, daß auch bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure das Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat in einer Reaktionsstufe bis zu Systemen mit 20 Kohlenstoffatomen abgebaut wird, versuchten wir durch Einsatz anderer Oxydationsmittel dem Abbau den gewünschten schrittweisen Verlauf zu geben. Die mit Selendioxyd in Nitrobenzollösung durchgeführte Oxydation führte jedoch zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Da unter 140° eine Einwirkung überhaupt nicht erfolgte, mußte die Reaktion bei verhältnismäßig hohen Temperaturen durchgeführt werden. Dabei hatte sich das Material, soweit es überhaupt angegriffen wurde, in harzartige Substanzen umgewandelt, aus denen sich ein einheitlicher Körper nicht isolieren ließ. Dieselben Resultate brachten mehrere Oxydationsversuche des Oxyazetates mit Kaliumpermanganat.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der oxydative Abbau des Oxy- $\beta$ -Amyrinazetats auch bei mäßigen Oxydationsbedingungen immer wieder zu Produkten mit relativ niedriger Kohlenstoffzahl führt. Es wird daher zweckmäßig sein, als Ausgangsmaterial für den Abbau einen Körper einzusetzen, der chemischen Eingriffen gegenüber weniger resistent ist, wofür das Amyrilen  $C_{30}H_{48}$  wegen seiner reaktionsfähigen Doppelbindung in Frage kommt.

Die Darstellung des  $\alpha$ -Amyrilens beschrieb zuerst Vesterberg<sup>10)</sup>, der es durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf  $\beta$ -Amyrin erhielt. Er gibt den Schmp. mit 168 bis 173° an. Winterstein und Stein<sup>11)</sup> erhielten einen Schmp. von 170 bis 175°. Trotz sorgfältiger Reinigung wurde auch von uns immer ein Amyrilen mit bedeutender Schmelzlinie erhalten, was darauf hindeutet, daß bei der Wasserabspaltung kein einheitlicher Körper gebildet wird, sondern mindestens zwei Isomere entstehen, deren Löslichkeitsverhältnisse weitgehend übereinstimmen.

Bei der Gewinnung des Amyrilens nach der von Vesterberg angegebenen Methode ließ sich eine bemerkenswerte Beobachtung machen. Es stellte sich heraus, daß die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure einen erheblichen Einfluß auf das Ergebnis ausübt. Bei kurzer Reaktionsdauer entsteht das Amyrilen I, welches nach mehrfachem Umlösen aus Azeton bei 173 bis 177° schmilzt. Die optische Drehung beträgt  $[\alpha]_D^{21} = +112^\circ$ . Im Laufe von 24 Stdn. entsteht unter dem Einfluß der Salzsäure hieraus ein Isomeres, das nach wiederholtem Umlösen aus Äther-Methanol bei 103 bis 105.5° schmilzt. Die Drehung dieses neuen Isomeren, dem im Anschluß an die Arbeit von Winterstein und Stein die Bezeichnung Amyrilen III zukommen muß, liegt bei  $[\alpha]_D^{21} = +155^\circ$ .

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 3834 (1891).

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 502, 230 (1933).

Es lag die Vermutung nahe, daß der unscharfe Schmelzpunkt des Amyrilens 173 bis 177° durch die Beimengung dieses Isomeren in geringen Mengen bedingt sei, jedoch ist das offenbar nicht der Fall; denn aus einer gemeinsamen Lösung der beiden Substanzen in Äther lassen sich die Komponenten durch vorsichtigen Zusatz von Methanol wieder trennen. Deshalb besteht die Möglichkeit, daß bei der Reaktion mit  $\text{PCl}_5$  ein drittes Amyrilen gebildet wird, welches bis jetzt allerdings noch nicht gefaßt werden konnte.

Bei der Einwirkung von Trichloressigsäure<sup>12)</sup> auf ungesättigte Sterine kann eine Additionsverbindung entstehen, die beim Verseifen einen Alkohol liefert, welcher sich in seinen sterischen Eigenschaften von seinem Ausgangsprodukt unterscheidet. Versuche, an das Amyrilen 173 bis 177° Trichloressigsäure anzulagern, führten jedoch nicht zu dem angestrebten Ziel. Es entstand aus gleichen Gewichtsteilen beider Substanzen durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade eine rote Schmelze, aus welcher durch Aufnehmen in Äther und Ausschütteln mit Natriumbikarbonatlösung die überschüssige Säure entfernt wurde. Der Äther hinterließ nach dem Abdampfen farblose Tröpfchen, die nach mehrfachem Behandeln mit Äther-Methanol kristallin wurden. Der Schmp. der Substanz sowie der Mischschmp. mit dem oben erwähnten Amyrilen III lag bei 103 bis 103.5°.

Nachdem es feststand, daß die Einwirkung von Säuren auf das primär entstandene Amyrilen 173 bis 177° zu Umlagerungen Veranlassung gibt, verwandten wir bei einer weiteren Darstellung als Lösungsmittel Pyridin, um die entstandene Säure sogleich zu binden, und ersetzten das  $\text{PCl}_5$  durch das milder wirkende Paratoluolsulfochlorid; die Reaktion wurde wieder auf dem siedenden Wasserbad durchgeführt. Beim Eingießen der Lösung in Wasser fiel ein körnig-kristalliner Körper aus, der nach dem Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 147 bis 148° schmolz. Nach ihren Verbrennungswerten hat die Substanz die Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ . Die Ausbeute betrug 70%.

Die nähere Untersuchung ergab, daß dieser Kohlenwasserstoff identisch ist mit dem von Winterstein und Stein (l. c.) durch thermische Spaltung des Amyrinbenzoates erhaltenen Amyrilen II.

Schließlich wurde noch eine Methylgruppenbestimmung nach dem von Kuhn und L'Orsa<sup>13)</sup> angegebenen Verfahren der nassen Verbrennung durchgeführt; sie zeigte jedoch nur das Vorhandensein einer Methylgruppe an.

#### Experimenteller Teil.

##### Neuer Weg zur Trennung von $\alpha$ - und $\beta$ -Amyrinbenzoat.

100 g des Amyrinbenzoatgemisches werden in 150 ccm Benzol heiß gelöst und der noch heißen Lösung vorsichtig 50 ccm Essigester nach und nach zugesetzt. Die hierbei ausfallenden Kristalle werden

<sup>12)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 202, 236.

<sup>13)</sup> Z. angew. Chem. 44, 847 (1931).

von der noch heißen Lösung abgesaugt und getrocknet. Sie zeigen den Fp. 227 bis 229° und stellen fast reines  $\beta$ -Amyrinbenzoat dar. Die Mutterlauge, die nunmehr reichlich  $\alpha$ -Amyrinbenzoat enthält, wird in bekannter Weise weiterverarbeitet.

#### Die Xanthogensäuremethylester der Amyrine.

3 g Amylenhydrat werden über Natrium destilliert und mit 20 g trockenem Toluol versetzt. Die Mischung wird nach Zugabe von 1 g Kalium 3 Stdn. lang bis zur Lösung des Kaliums gekocht, worauf eine Lösung von 5 g  $\alpha$ -Amyrin in 25 ccm Toluol hinzugefügt wird. Nach dem Erkalten werden 10 ccm CS<sub>2</sub> unter die dickliche Masse gerührt, wobei Gelbfärbung eintritt. Anschließend gibt man 5 g Methyljodid hinzu und erwärmt 2 bis 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Durch Destillation mit Wasserdampf werden die Lösungsmittel abgetrieben; der hierbei entstandene feste Rückstand wird abfiltriert, getrocknet und aus Essigester umgelöst. In der gleichen Weise wird der  $\beta$ -Amyrin-xanthogensäureester dargestellt. Beide bestehen aus Nadeln, von welchen die  $\beta$ -Verbindung bei 174° und die  $\alpha$ -Verbindung bei 218° schmilzt.

##### $\alpha$ -Amyrinxanthogensäureester.

4.114 mg Sbst.: 11.25 mg CO<sub>2</sub>, 3.76 mg H<sub>2</sub>O. — 3.945 mg Sbst.: 3.45 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>OS<sub>2</sub>. Ber.: C 74.46. H 10.07. S 12.40.  
Gef.: C 74.62. H 10.23. S 12.28.

##### $\beta$ -Amyrinxanthogensäureester.

4.661 mg Sbst.: 12.700 mg CO<sub>2</sub>, 4.270 mg H<sub>2</sub>O. — 8.940 mg Sbst.: 8.100 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>OS<sub>2</sub>. Ber.: C 74.46. H 10.07. S 12.40.  
Gef.: C 74.31. H 10.18. S 12.44.

Durch Erhitzen der Substanzen auf 10 bis 20° über ihren Schmelzpunkt bis zum Aufhören der Gasentwicklung entstehen glasartige Massen, die durch Umlösen aus Essigester in guter Ausbeute die entsprechenden Amyrilene liefern.

#### Oxydation des $\alpha$ -Amyrin mit Chromsäureanhydrid.

30 g  $\alpha$ -Amyrin werden in 300 ccm Eisessig verteilt und eine Lösung von 30 g CrO<sub>3</sub> in 300 ccm Eisessig hinzugegeben. Nach mehrtägigem Stehen wird das Reaktionsprodukt unter Umrühren in 2 l Wasser gegossen, wobei sich ein feiner, flockiger Niederschlag abscheidet. Das mit Chrom verunreinigte, grün gefärbte Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig Alkohol heiß gelöst. Nach einigen Stunden scheidet sich ein fester Körper aus. Aus der Mutterlauge wird nach mehrtägigem Stehen ein zweiter Körper als kristalline Masse erhalten. Die Fraktionierung wird wiederholt. Die schwerer lösliche Substanz wird bei 0.01 mm destilliert, wobei fast alles bei 250° übergeht. Es wird eine gelbe Masse erhalten, die nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol in Form

farbloser Nadeln erhalten wird. Der Körper schmilzt bei 126°; der Mischschmelzpunkt mit  $\alpha$ -Amyron gibt keine Depression.

5.420 mg Stbst.: 16.864 mg CO<sub>2</sub>, 5.474 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O. Ber.: C 84.90. H 11.32.

Gef.: C 84.86. H 11.30.

$\alpha$ -Amyrondinitrophenylhydrazon C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>.

0.6 g  $\alpha$ -Amyron werden in 10 ccm Methanol heiß gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Dinitrophenylhydrazin in 40 ccm Methanol, die etwas Salzsäure enthält, versetzt. Nachdem einige Min. erwärmt worden ist, scheidet sich nach dem Erkalten ein gelbroter Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Umlösen erhält man das Dinitrophenylhydrazon rein in gelbroten Nadeln vom Fp. 218°.

4.312 mg Stbst.: 11.3 mg CO<sub>2</sub>, 3.269 mg H<sub>2</sub>O. — 3.072 mg Stbst.: 0.242 ccm N<sub>2</sub> (18°; 763 mm).

C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 71.52. H 8.60. N 9.27.

Gef.: C 71.47. H 8.48. N 9.23.

Keton C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O.

Der bei der Oxydation des  $\alpha$ -Amyrins erhaltene zweite Körper schmilzt zwischen 140 und 160°. Bei der fraktionierten Destillation im Hochvakuum geht eine geringe Menge zwischen 250 und 270° über, während die Hauptmenge bei 270° destilliert. Die erstarrte, glasharte Substanz wird dreimal aus Alkohol umgelöst. Es resultieren flache, prismenförmige Kristalle vom Fp. 158°. Der Körper ist leicht löslich in Ather, Essigester und heißem Methanol, schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol.

4.939, 5.270 mg Stbst.: 15.045, 16.010 mg CO<sub>2</sub>, 4.880, 5.130 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O. Ber.: C 83.38. H 11.34.

Gef.: C 83.37, 83.30. H 11.09, 10.95.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 3.800 mg Stbst. in 40.600 mg Kampfer,  $\Delta = 11.5^\circ$ .

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O. Ber.: M = 302. Gef.: M = 325.

Oxim des Ketons C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O.

0.3 g des Ketons werden in absol. Alkohol gelöst, 1 g Ätzkali zugefügt und mit einer konz. wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Es tritt lebhaftere Reaktion ein unter Bildung eines weißen Niederschlages. Die Lösung wird zur Beendigung der Reaktion 3 Stdn. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in farblosen Nadelchen ab. Nach dem Umlösen aus absol. Alkohol, der etwas Essigsäure enthält, zeigt es den Fp. 219° (unter Zers.).

2.802 mg Stbst.: 0.111 ccm N<sub>2</sub> (23°; 763 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>ON. Ber.: N 4.41. Gef.: N 4.59.

Katalytische Reduktion des  $\alpha$ -Amyronoxims zum  $\alpha$ -Amyramin C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>N.

2 g  $\alpha$ -Amyronoxim werden in 100 ccm Eisessig, der etwas Essigester enthält, gelöst und mit 0.3 g Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach 4 Stdn. sind nach Abzug der zur Reduktion des Platinoxids verbrauchten Wasserstoffmenge 210 ccm (0°, 760 mm) Wasserstoff

aufgenommen worden. Die theoret. Menge für die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff beträgt 204 ccm (0°, 760 mm). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und in Wasser gegossen. Das Amin bleibt als essigsäures Salz in Lösung. Nach dem Alkalisieren mit Natriumkarbonat fällt die Base in Form eines weißen, flockigen Niederschlages aus. Sie wird mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat durch Abdunsten als schwach gelbliche, amorphe Masse gewonnen. Das Produkt wird sodann aus wenig absol. Alkohol umgelöst. Hierbei entstehen farblose, spießige Nadeln vom Fp. 139 bis 140°.

Das  $\alpha$ -Amyramin ist leicht löslich in verd. Essigsäure, Eisessig, Azeton, Äther und Petroläther, schwer in absol. Alkohol. Eine wässrige, essigsäure Lösung desamins gibt mit Pikrinsäure und Gerbsäure Fällungsreaktionen.

3.382, 3.226 mg Sbst.: 10.468, 9.976 mg CO<sub>2</sub>, 3.689, 3.519 mg H<sub>2</sub>O. —  
3.985, 3.510 mg Sbst.: 0.114, 0.101 ccm N<sub>2</sub> (24°, 750 mm; 23°, 750 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>N. Ber.: C 84.62. H 12.08. N 3.29.  
Gef.: C 84.43, 84.34. H 12.28, 12.21. N 3.24, 3.27.

#### Oxydation des $\alpha$ -Amyrons mit Chromsäureanhydrid.

10 g  $\alpha$ -Amyron werden in 30 ccm Eisessig verteilt und 65 g CrO<sub>3</sub>, welches in 150 ccm 90%iger Essigsäure gelöst ist, in kleinen Anteilen zugegeben. Die Reaktionsmasse wird unter Rühren in Wasser gegossen, nach einigem Stehen abgesaugt, gründlich gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Produkt wird in Äther aufgenommen und alsdann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Es hinterbleibt nach dem Abdunsten ein Rückstand, welcher, mehrmals aus absol. Alkohol umgelöst, bei 230° schmilzt. Er besteht aus farblosen, schuppenförmigen Blättchen, die leicht in Äther und Benzol, schwer dagegen in Alkohol und Petroläther löslich sind.

5.433, 4.743 mg Sbst.: 16.550, 14.485 mg CO<sub>2</sub>, 5.367, 4.794 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O. Ber.: C 83.38. H 11.34.  
Gef.: C 83.08, 83.29. H 10.98, 11.23.

Zur Aufarbeitung des sauren Anteils wird die oben erwähnte Sodalösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgefallenen Substanzen in Äther übergeführt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und alsdann mit einer Diazomethanlösung im Überschuss versetzt. Nach dem Abdestillieren wird das hinterbleibende Rohprodukt mehrmals aus Methanol umgelöst. Hierbei kristallisiert der Ester in farblosen Nadeln aus, die bei 249 bis 250° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Methanol und Petroläther, leicht dagegen in Äther und Benzol.

4.179, 4.296 mg Sbst.: 11.41, 11.74 mg CO<sub>2</sub>, 3.45, 3.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 74.75. H 9.51.  
Gef.: C 74.74, 74.53. H 9.22, 9.20.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0.526,  
0.365 mg Sbst. in 7.680, 3.890 mg Kampfer,  $\Delta = 6,2^\circ, 8,7^\circ$ .

C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: M = 402.3. Gef.: M = 444, 433.

Verseifung des Dimethylesters  $C_{25}H_{38}O_4$  zur  
Säure  $C_{21}H_{32}(COOH)_2$ .

0.194 g Dimethylester werden in 25 ccm  $n_{10}$  alkoh. Kalilauge gelöst und 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die mit 0,5 ccm Phenolphthaleinlösung versetzte Lösung wird mit  $n_{10}$  Salzsäure zurücktitriert.

Hierzu werden 15.3 ccm  $n_{10}$  Salzsäure gebraucht, so daß 9.70 ccm  $n_{10}$  Kalilauge zur Verseifung benötigt werden.

$$x = \frac{9.70 \cdot 402.3}{1000 \cdot 10 \cdot 0.194} = 2.01$$

Die dem Dimethylester  $C_{25}H_{38}O_4$  entsprechende Säure ist demnach zweibasisch.

Darstellung der Oxy- $\beta$ -Amyrinazetate  $C_{32}H_{52}O_3$ .

Zu einer Lösung von 5 g  $\beta$ -Amyrinazetat in 600 ccm Eisessig wird im Laufe von 5 Stdn. eine Lösung von 10 g Chromsäure in 50 ccm 80%igem Eisessig unter Rühren zugetropft. Die Temperatur beträgt 95°. Nach dem Erkalten wird filtriert und im Vakuum eingengt. Es entsteht ein Kristallbrei, der abgesaugt wird und sich durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Petroläther (60°) in zwei Isomere zerlegen läßt.

- a) Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat Fp. 293° bildet Warzen;
- b) Iso-Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat, Fp. 253°, kristallisiert beim langsamen Eindunsten der Mutterlauge in feinen, langen Nadeln. Aus der heiß gesättigten Lösung kristallisiert das Isoazetat in büschelförmig vereinigten Nadeln. Der Mischschmelzpunkt beider Oxy-Amyrinazetate liegt bei 258 bis 260°.

Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat: 4.769, 4.737 mg Sbst.: 13.850, 13.740 mg  $CO_2$ , 4.600, 4.560 mg  $H_2O$ .

$C_{32}H_{52}O_3$ . Ber.: C 79.34. H 10.74.  
Gef.: C 79.22, 79.15. H 10.78, 10.77.

Optische Drehung: 156.9 mg in 5 ccm Benzol;  $c = 3.138$ ;  $l = 1$  dm,  
 $\alpha_D^{21} = +0.08 (\pm 0.02)$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +2.5^\circ$ .

Iso-Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat: 4.870, 4.779 mg Sbst.: 14.253, 13.945 mg  $CO_2$ , 4.560, 4.440 mg  $H_2O$ .

$C_{32}H_{52}O_3$ . Ber.: C 79.34. H 10.74.  
Gef.: C 79.70, 79.60. H 10.48, 10.40.

Optische Drehung: 55.595 mg in 1 ccm Benzol:  $c = 5.3595$ ;  $l = 1$  dm,  $\alpha_D^{21} = +3.21 (\pm 0.02)$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +61.1^\circ$ . — 54.30 mg in 5 ccm Benzol;  $c = 1.086$ ;  $l = 1$  dm,  $\alpha_D^{21} = +0.66 (\pm 0.02)$ ,  $[\alpha]_D^{21} = +60.8^\circ$ .

Darstellung der zugehörigen Oxy- $\beta$ -Amyrine  
 $C_{30}H_{50}O_2$ .

Durch 2stdg. Erwärmen mit 2 n äthylalkoh. Kalilauge werden die beiden Oxy- $\beta$ -Amyrinazetate verseift. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Nachwaschen mit verd. Schwefelsäure werden die Oxy-Amyrine in Methanol gelöst und in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt.

a) Oxy- $\beta$ -Amyrin scheidet sich zuerst gallertartig ab. Bei langsamem Erkalten und Reiben mit einem Glasstab kristallisiert es in Nadeln, aus Petroläther in Kristallwarzen, die an der Gefäßwand haften. Fp.: 207°.

4.900, 4.804 mg Subst.: 14.645, 14.320 mg  $CO_2$ , 4.960, 4.840 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{50}O_2$ . Ber.: C 81.45. H 11.32.

Gef.: C 81.54, 81.33. H 11.33, 11.28.

b) Auch Iso-Oxy- $\beta$ -Amyrin scheidet sich zuerst gallertartig ab. Nach mehrfachem Umlösen kristallisiert es in verfilzten Nadeln vom Fp. 222 bis 223°.

4.754, 3.747 mg Subst.: 14.200, 11.160 mg  $CO_2$ , 4.780, 3.740 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{50}O_2$ . Ber.: C 81.45. H 11.32.

Gef.: C 81.50, 81.27. H 11.25, 11.17.

Salzsäurespaltung des Oxy-Amyrinazetats  
im Einschlußrohr.

2 g Oxy- $\beta$ -Amyrinazetat, 5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Eisessig werden 3 Stdn. bei 140° im Bombenrohr erhitzt. Die entstandene hellbraune Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingedampft und der braune, harzartige Rückstand mehrmals aus Eisessig umgelöst. Die Ausbeute beträgt 20%. Der Körper kristallisiert in feinen Nadeln, die bei 173,5 bis 174° schmelzen.

4.886, 5.093 mg Subst.: 15.190, 15.840 mg  $CO_2$ , 4.940, 5.160 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{48}O$ . Ber.: C 84.91. H 11.32.

Gef.: C 84.80, 84.85. H 11.31, 11.34.

Oxydation des Oxy- $\beta$ -Amyrinazetats.

In eine siedende Lösung von 10 g Oxyazetat in 500 ccm Eisessig werden im Laufe von 10 Min. 16 g Chromsäure, gelöst in 100 ccm 80%igem Eisessig, eingetropt. Die Mischung wird noch 10 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird die rein grüne Lösung im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingeengt und in heißes Wasser gegossen. Der Niederschlag ballt sich beim Stehen über Nacht zusammen und kann dann leicht abfiltriert werden. Nach dem Trocknen und Lösen in Äther wird er zur Entfernung des Chroms wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt. Der ätherischen Lösung werden die sauren Anteile durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Beim Ansäuern der Sodalösung mit Essigsäure fällt die Säure — die  $\beta$ -Amyranthensäure — in voluminösen Flocken aus.

Die Kristallisation der rohen Säure gelingt durch Lösen in Methanol und Anspritzen der siedenden Lösung mit Wasser; aus den gewonnenen 3 g amorpher Substanz erhielten wir 1 g kristalline Säure. Nach fünfmaligem Umlösen aus Eisessig war der Zersetzungspunkt konstant bei 304 bis 305°, wobei die Substanz bei 300° zu sintern beginnt.

4.530, 4.889 mg Sbst.: 11.815, 12.730 mg CO<sub>2</sub>, 4.040, 4.250 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 71.0. H 10.06.  
 Gef.: C 71.17, 71.07. H 9.98, 9.73.

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration.

0.1430 g Säure wurden in 5 ccm Methanol gelöst und mit 19.867 ccm <sup>n/10</sup>KOH versetzt. Zum Zurücktitrieren waren 11.60 ccm <sup>n/10</sup>HCl nötig. Als Indikator diente Phenolphthalein. Es waren demnach 8.267 ccm <sup>n/10</sup>KOH zur Neutralisation von 0.1430 g Säure nötig gewesen.

$$m = \frac{10 \cdot 143 \cdot 2}{8.267} = 346$$

$\beta$ -Amyranthensäuredimethylester C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>.

Er wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Diazomethan erhalten. Nach mehrfachem Umlösen aus wässrigem Methanol kristallisiert er in feinen Nadelchen vom Fp. 184 bis 185°.

4.691, 4.058 mg Sbst.: 12.46, 10.773 mg CO<sub>2</sub>, 4.25, 3.660 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>. Ber.: C 72.13. H 10.38.  
 Gef.: C 72.45, 72.41. H 10.14, 10.09.

$\beta$ -Amyranthensäureanhydrid C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>.

0.2 g der Säure werden 2 Stdn. lang mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Beim Erkalten kristallisieren Schuppen aus, die nach weiterem Umlösen bei 310 bis 311° unter Zers. schmelzen. Das Anhydrid ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Eine Ausnahme macht Pyridin. Aus wässrigem Pyridin kristallisiert es in spießigen Nadeln.

4.955, 3.632 mg Sbst.: 13.340, 9.900 mg CO<sub>2</sub>, 4.280, 3.170 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Ber.: C 75.0. H 10.0.  
 Gef.: C 74.62, 74.43. H 9.82, 9.78.

Neutraler Körper C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>.

Aus der ätherischen Lösung der Reaktionsprodukte, die bei der Oxydation des Oxy-Amyrinazetats mit Chromsäure entstanden waren, läßt sich, nachdem die Säuren durch Ausschütteln mit Soda-lösung entfernt worden waren, ein kristalliner Körper isolieren. Nach dem Umlösen aus Eisessig und Pyridinwasser liegt der Zers.

punkt bei 310 bis 311°. Bei langsamem Erwärmen tritt bereits bei 305° Gelbfärbung ein.

4.318, 4.854 mg Sbst.: 11.930, 13.425 mg CO<sub>2</sub>, 3.470, 3.990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber.: C 75.47. H 9.43.  
Gef.: C 75.36, 75.45. H 8.99, 9.19.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 0.308 mg Sbst. in 3.591 mg Kampfer,  $\Delta = 9.6^\circ$ .

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber.: 318. Gef.: 338.

#### $\beta$ -Amyrilen III 103° C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>.

1 g Amyrilen I vom Fp. 173 bis 177°, 1 g Trichloressigsäure und 10 ccm Chloroform werden 1 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Absaugen des Chloroforms im Vakuum ohne Erwärmen färbt sich der kristalline Rückstand rot. Durch kurzes Erhitzen auf dem siedenden Wasserbad entsteht eine rote Schmelze, die nach dem Aufnehmen in Äther wiederholt mit Natriumkarbonatlösung und Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid wurde die äther. Lösung mit Methanol versetzt und der Äther vorsichtig auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Trübung abgedampft. Beim Erkalten kristallisiert der neue Körper in Blättchen, die nach mehrfachem Umlösen aus Äther und Methanol bei 103° schmelzen.

3.588, 3.510 mg Sbst.: 11.620, 11.375 mg CO<sub>2</sub>, 3.830, 3.710 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>. Ber.: C 88.23. H 11.76.  
Gef.: C 88.32, 88.34. H 11.94, 11.82.

Optische Drehung von Amyrilen III: 68.285 mg Sbst. in 5 ccm Benzol;  $c = 1.3657$ ;  $d = 1$  dm;  $\alpha_D^{22} = +2.12 (\pm 0.02)$ ;  $[\alpha]_D^{22} = +155^\circ$ .

#### Amyrilen II 147 bis 148° C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>.

5 g Amyrin, 10 g p-Toluolsulfochlorid und 50 ccm Pyridin werden 3 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, worauf die Reaktionslösung in 1 l kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Zur Entfernung noch anhaftenden Pyridins und des überschüssigen p-Toluolsulfochlorids wird das Reaktionsprodukt in Chloroform gelöst und nacheinander mit verd. Schwefelsäure und Sodalösung durchgeschüttelt. Die schwach gelb gefärbte Chloroformlösung wird bis auf ein kleines Volumen eingengt und mit Methanol versetzt. Das Amyrilen fällt in weißen, kristallinen Flocken aus und schmilzt unter starker Braunfärbung bei 137 bis 138°. Nach wiederholtem Umlösen aus Methanol bleibt der Schmp. konstant bei 147 bis 148°.

4.011 mg Sbst.: 12.90 CO<sub>2</sub>, 4.165 H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>. Ber.: C 88.23. H 11.76.  
Gef.: C 87.71. H 11.62.