Ebenso als die Lösung $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß gekocht wurde.

Schließlich wurde Formaldehydgas, das durch Erhitzen von Trioxymethylen bereitet war, in eine wäßrige Lösung von Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin geleitet. Die Lösung hinterließ wie bei den zuerst angeführten Versuchen beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Sirup, der durch oftmaliges Abrauchen mit Wasser in das Ausgangsmaterial zurückzuverwandeln war. Jede Einwirkung blieb aus, als bei einem entsprechenden Versuche Methylendiäthyläther als Lösungsmittel diente. Ebenso, als Formaldehydgas über 60° warmes Diphenyl-2-oxy-4-oxo-tetrahydroglyoxalin geleitet wurde.

Trotz dieser Mißerfolge möchten wir die Hoffnung nicht aufgeben, daß geeignete Bedingungen zur Erreichung des Zieles doch noch gefunden werden.

[Mitteilungen aus dem analytischen Laboratorium der
Universität Stockholm.]

Beiträge zur Chemie der Terpene, Phytosterine und Harze;

von *K. Alb. Vesterberg.*

(Eingelaufen am 25. Oktober 1921.)

I. Über das Vorkommen von Amyrin;

von *K. Alb. Vesterberg.*

Im Jahre 1887 ist vom Verf. gezeigt worden, daß das Amyrin im Elemiharz ein Gemisch aus zwei einwertigen Alkoholen ist, die beide der Formel $C_{30}H_{49}OH$ entsprechen.¹⁾

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1243 (1887).

Von anderen Forschern ist später nachgewiesen worden, daß die Amyrine im Pflanzenreich sehr verbreitet sind. So z. B. fanden Tschirch und seine Schüler Amyrin nicht nur im gewöhnlichen sog. *Manilaelemi*, sondern auch in anderen Elemiharzen¹⁾ aus den verschiedensten Teilen der Welt, wie Afrika (Kamerun usw.), Mauritius (aus *Canarium paniculatum*), Réunion, Ostindien, Zentral- und Südamerika (Yukatanelemi aus *Amyris elemifera*; Harz aus *Bursera gummifera* auf Guadeloupe; *Protium heptaphyllum* in Brasilien; *Protium Carana* in Venezuela).

Des weiteren ist Amyrin (frei oder als Ester) nachgewiesen in:

	Autoren:
<i>Euphorbiakautschuk</i> aus Afrika: β -Acetat . . .	Cohen
<i>Castilloa</i> - „ „ α - und β -Acetat, α -Amyrin	Ultée
<i>Ficus</i> - „ „ α -Acetat	„
Milchsaft aus <i>Ficus variegata</i> : β -Ester ²⁾	„
Guttapercha aus <i>Payena Leerii</i> : β -Acetat . . .	v. Romburgh
Bresk, guttaperchaähnlicher Stoff aus <i>Alstonia costulata</i> : α - und β -Acetat	Cohen
Milchsaft aus <i>Alstonia scholaris</i> ³⁾ : α - und β -Acetat	Ultée

¹⁾ Manilaelemi stammt aus *Canarium commune*, das besonders südlich von Manila (Philippinen) zur Harzgewinnung benutzt wird. Nach Tschirch ist aber Elemi ein gemeinsamer Name für mehrere verschiedene Harze. Die wichtigsten Elemipflanzen gehören nach Tschirch zu den Burseraceegattungen *Canarium* und *Protium* (zu diesem werden jetzt auch *Icea* und z. T. *Amyris* gezählt). An diese schließt sich auch die Rutaceegattung *Amyris* (P. Br.). *Canarium* ist einheimisch in den Tropenländern der alten Welt, speziell im tropischen Asien, fehlt aber im tropischen Amerika; während *Amyris*arten zu Hause sind in Zentralamerika, auf den Antillen, sowie in angrenzenden Gebieten von Texas, Florida, Columbien, Ecuador. — Zu Elemi im eigentlichen Sinne rechnet Tschirch nur solche Harze, die amyrinhaltig sind. Vgl. übrigens das große Werk von Tschirch: Die Harze und die Harzbehälter.

²⁾ Früher als „Ficocerylalkohol“ (-ester) bezeichnet.

³⁾ Aus der Rinde desselben Baumes (*Ditarinde*, als Fiebermittel verwendet) haben Jobst und Hesse [diese Annalen 178, 49 (1875)] einige Stoffe (*Echicerin*, *Echitin*, *Echitein*) dargestellt, von denen man wohl annehmen darf, daß sie wenigstens teilweise Amyrin oder Amyrinester enthalten.

	Autoren:
Balata, aus <i>Mimusops globosa</i> : β -Acetat	Cohen
Chielegummi, aus <i>Achras sapota</i> : α - und β -Acetat usw.	Bose u. Cohen
Milchsaft aus <i>Asclepias syriaca</i> : α -Butyrat, β -Acetat	Marek, Cohen
„ „ <i>Tabernemontana sphaerocarpa</i> : α - u. β -Acetat	Ultée
Milchsaft aus <i>Antiaris toxicaria</i> : Zimtsäureester	Windaus und Welsch
Harz von <i>Dacryodes hexandra</i> : α -Amyrin?	Jungfleisch und Leroux
Opopanaxharz (<i>Balsamodendron</i>)	Tschirch
Cocablätter (<i>Exythroxylon</i>): β -Palmitat und -Myristat	Hesse
<i>Hygrophylla spinosa</i> , Wurzel	Warden
Insektenpulver	M. Zuco
Vogelleim aus <i>Ilex Aquifolium</i> ; α -Amyrin ¹⁾	Jungfleisch und Leroux
„ japanischer, aus <i>Ilex integra</i>	Divers und Kawakita

Im Kakaofett haben Matthes und Rohdich (nebst Stigmasterin, $C_{30}H_{48}O$, und Sitosterin, $C_{27}H_{45}O$) Spuren eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{48}$ gefunden, den sie als identisch mit α -Amyrilen²⁾ betrachten.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß Amyrin ein gewöhnlicher Bestandteil vieler *Milchsäfte* ist, auch in solchen Fällen, wo der Hauptbestandteil Kautschuk, Guttapercha oder kautschuk- und guttaperchaähnliche Stoffe (wie in Bresk, Balata und Chielegummi) sind.

Weiter kann gefolgert werden, daß Amyrin produzierende Pflanzen vor allem in folgenden Pflanzenfamilien zu finden sind:

<i>Burseraceae</i> :	in den Gattungen	<i>Canarium</i> , <i>Protium</i> , <i>Balsamodendron</i> , <i>Dacryodes</i> .
<i>Rutaceae</i> :	„ „ „	<i>Amyris</i> .
<i>Moraceae</i> :	„ „ „	<i>Castilloa</i> , <i>Ficus</i> , <i>Antiaris</i> .
<i>Apocynaceae</i> :	„ „ „	<i>Alstonia</i> , <i>Tabernaemontana</i> .
<i>Asclepiadaceae</i> :	„ „ „	<i>Asclepias</i> .
<i>Sapotaceae</i> :	„ „ „	<i>Mimusops</i> , <i>Achras</i> , <i>Paysona</i> .

¹⁾ Früher von Personne als „*Ilcylalkohol*“ bezeichnet.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3834 (1891); 41, 18 (1908).

Euphorbiaceae: in den Gattungen *Euphorbia*.

Erythroxylaceae: „ „ „ *Erythrocylan*.

Aquifoliaceae: „ „ „ *Ilex*

Die Amyrine sind als *Triterpenalkohole* zu betrachten, und es ist sehr bemerkenswert, daß im Pflanzenreiche auch viele andere phytosterinartige Körper vorkommen, die gleichfalls wahrscheinlich zu den Triterpenalkoholen gehören. Wenigstens *Brein*, *Stigmasterin* und *Urson* enthalten C_{30} , wahrscheinlich auch das *Lupeol*, das oft zusammen mit Amyrin vorkommt. Vielleicht ist C_{30} auch enthalten in vielen anderen Phytosterinen, deren empirische Formeln noch nicht mit genügender Sicherheit festgestellt worden sind. Unter Substanzen, deren Untersuchung aus diesen Gesichtspunkten sehr wünschenswert ist, sind zu nennen: *Antisterin*, *Arnidiol*, *Cerin*, *Chironol*, *Euphorbon*, *Gentiol*, *Gurjuresinol*, *Lactuceryl*, *Micromeritol*, *Oleanol*, *Onocerin*, *Paltreubin*, *Phasol* u. a.

Betulin (in der Außenrinde der Birke) hat nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium, die später mitgeteilt werden sollen, keine der bisher vorgeschlagenen Formeln, sondern $C_{30}H_{48}(OH)_2$, und steht also als zweiwertiger Alkohol den Amyrinen sehr nahe.

Ein neu entdecktes *subfossiles Harz aus Borneo*, das ich Herrn Dr. B. Palm verdanke, und das wahrscheinlich aus einer *Dipterocarpacee* stammt, scheint wesentlich aus Triterpenderivaten zu bestehen, denn es gibt, wie eine von meinem Sohne begonnene Untersuchung gezeigt hat, bei trockener Destillation in reichlicher Ausbeute ein Gemisch von Sesquiterpenen, die wahrscheinlich durch Spaltung von Triterpenderivaten entstanden sind. In Zusammenhang hiermit mag erinnert werden, daß ein anderes Dipterocarpaceeharz, *Gurjunbalsam* (Holzöl), das aus *Dipterocarpus turbinatus* und anderen Arten stammt, sowohl fertig gebildete Sesquiterpene enthält, wie auch Körper, Gurjuresinol u. a., die wahrscheinlich Triterpenderivate sind.