

Wie man sieht, sind die Unterschiede im Brechungsvermögen der beiden Formen des Azobenzols noch größer als die der raumisomeren Azoxybenzole und entsprechen denen der beiden Stilbene. Die Auffassung Hartleys von der Natur der von ihm entdeckten neuen Form des Azobenzols findet also im spektrochemischen Verhalten der Substanz ihre volle Bestätigung.

Beobachtungsmaterial.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
1	<i>trans</i> -Azobenzol in Chinolin Chinolin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	18.680	19.4 19.4	1.0917 1.0946
2	<i>trans</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin α -Methyl-naphthalin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	15.586	17.2 17.2	1.0285 1.0207
3	<i>cis</i> -Azobenzol in Chinolin Chinolin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	12.453	18.7 18.7	1.0947 1.0952
4	<i>cis</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin α -Methyl-naphthalin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	16.564	18.6 18.6	1.0313 1.0196

n_a^t	n_{He}^t	M_α		M_D		ϵM_α	ϵM_D	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
1.62488	1.63497	56.29	62.21	56.77	63.41	+ 5.92	+ 6.64	1
1.61710	1.62579							
1.61669	1.62628	56.29	62.77	56.77	64.03	+ 6.48	+ 7.26	2
1.60895	1.61734							
1.61751	1.62647	56.29	58.47	56.77	59.29	+ 2.18	+ 2.52	3
1.61742	1.62611							
1.61007	1.61858	56.29	58.40	56.77	59.09	+ 2.11	+ 2.32	4
1.60832	1.61671							

98. Wilhelm Treibs: Beweis der Identität der Betulenolsäure mit der Homo-caryophyllensäure (II. Mittel. über die Betulenole).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 4. Februar 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß das aus den Blattknospen von *Betula lenta* gewonnene Birkenknospenöl in der Hauptmenge aus 2 bicyclischen, verwandten Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{24}O$, dem α - und dem β -Betulol, besteht. Beide Alkohole gehen durch starken oxydativen Angriff in die gleiche monocyclische Dicarbonsäure, die Betulolsäure $C_{10}H_{16}O_4$, über. Deren physikalische Eigenschaften und ihr chemischer Abbau zur *asymm.* Dimethylbernsteinsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, ließen eine Homo-caryophyllensäure vermuten. Diese wahrscheinliche Beziehung sicherte der Betulolsäure ein erhöhtes Interesse zu und ordnete die Betulole, wenn der einwandfreie Beweis gelang, in die Caryophyllengruppe ein. Da das α -Betulol bestimmt, das β -Isomere wahrscheinlich eine

¹⁾ W. Treibs, B. 69, 41 [1936].

primäre Hydroxylgruppe trägt, besteht die Möglichkeit, daß beide Alkohole in der Pflanze aus Caryophyllen-Kohlenwasserstoffen durch biologische Oxydation von reaktionsfähigen, d. h. in α -Stellung zu Doppelbindungen befindlichen, Methylseitenketten entstanden sind.

Die Bezeichnung Betulole wurde unhaltbar, als neuerdings in einem Birkenknospenöl ein Sesquiterpengemisch $C_{15}H_{24}$ aufgefunden wurde, das seinen physikalischen Konstanten und seinem chemischen Abbau nach in naher Beziehung zu den Betulolen und damit zu den Caryophyllenen steht, und das daher mit größerem Recht als Betulen zu benennen ist als der früher¹⁾ beschriebene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$. In gleichgelagerten Fällen ist man wiederholt zu nachträglichen Umbenennungen gezwungen gewesen, z. B. von Cedron $C_{15}H_{22}O$ in Cedrenon, von Calamen $C_{15}H_{22}$ in Calamenen. Analog sind die Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{24}O$ aus Birkenknospenöl als Betulenole, das Sesquiterpen $C_{15}H_{22}$ als Betulenen, die Säure $C_{10}H_{16}O_4$ als Betulenolsäure zu bezeichnen. Bei Namengebung neuer Sesquiterpene wird es, um derartige störende Namensänderungen zu vermeiden, in Zukunft zweckmäßig sein, stets vom entsprechenden Grundkohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ auszugehen, auch wenn er noch nicht bekannt ist.

Während anfangs¹⁾ im Birkenknospenöl nur 2 Sesquiterpenalkohole nachgewiesen werden konnten, gelang es jetzt, 3 nahe verwandte Betulenole $C_{15}H_{24}O$ daraus zu isolieren. Zwei davon, das α - und das β -Betulenol bilden leicht Phthalestersäuren. Setzt man zu ihrem Gemisch nicht soviel Phthalsäureanhydrid zu, wie zu ihrer völligen Veresterung notwendig wäre, sondern bringt man nacheinander gleiche Bruchteile der berechneten Anhydridmenge zur Einwirkung, so wird zunächst nur das α -Betulenol und dann erst das β -Isomere umgesetzt. Erhitzt man ferner die Phthalestersäure des β -Betulenols mit der äquivalenten Menge des α -Isomeren, so erfolgt Umesterung unter Freiwerden des β -Betulenols. Das α -Isomere erweist sich demnach als der stärkere Alkohol. Zugleich bestätigt diese Abwandlung die Einheitlichkeit der beiden Betulenole und dürfte auch in ähnlichen Fällen die Feststellung gestatten, ob ein einziger Alkohol, oder ob ein Alkoholgemisch vorliegt. Der überraschende Umstand, daß in allen bisher untersuchten Proben von Birkenknospenöl verschiedener Herkunft der Hauptbestandteil, das α -Betulenol, stets völlig an Essigsäure gebunden, das β -Betulenol dagegen stets völlig unverestert enthalten ist, ist zweifellos ebenfalls in der verschiedenen Stärke der beiden Alkohole begründet. Das γ -Betulenol wird aus dem Anteil des verseiften Birkenknospenöls, der von Phthalsäureanhydrid nicht verändert wird, durch fraktionierte Vakuumdestillation gewonnen. Während es durch heiße Ameisensäure verharzt wird, spaltet es bei der Destillation mit Borsäure Wasser ab und geht in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$, das Betulenen, über. Letzterer wurde bereits früher¹⁾ als Bestandteil eines Birkenknospenöls beschrieben. Zweifellos ist er im unveränderten Öl nicht vorhanden, sondern entsteht erst unter dem Einfluß dehydratisierender Agenzien aus γ -Betulenol. Der 3-fach ungesättigte Kohlenwasserstoff neigt erwartungsgemäß zur Autoxydation und Polymerisation. Nach 2-jährigem Aufbewahren wurde daraus durch Verdünnen mit Aceton ein festes weißes Polymeres $(C_{15}H_{22})_x$ erhalten, das ohne ausgesprochenen Schmelzpunkt bei etwa 200° zähflüssig wurde, und das seine Bildung wahrscheinlich einer Diënkondensation infolge konjugierter Doppelbindungen verdankt.

Die Tabelle gibt die physikalischen Konstanten der 3 Betulenole vergleichsweise wieder:

	Sdp. ₂₀	d ₁₅	n _D	α _D
α-Betulenol	154—156°	0.978	1.5148	—19.5°
β-Betulenol	155—157°	0.975	1.5132	—36°
γ-Betulenol	157—158°	0.969	1.5102	—19.5°

Starker oxydativer Abbau aller 3 Betulenole führt zur Betulenolsäure C₁₀H₁₆O₄. Dieses gleichartige Verhalten macht ein gleichartiges Kohlenstoffskelett der 3 Alkohole wahrscheinlich. Die Betulenolsäure enthält keine tertiäre Carboxylgruppe, da beide Methylgruppen ihres Dimethylesters bereits bei kurzer Einwirkung heißer n_{/10}-alkoholischer Lauge verseift werden. Ebenso werden durch Methylmagnesiumjodid nach Grignard beide COO·CH₃-Gruppen des Esters umgesetzt, wobei ein festes Tetramethylglykol C₁₄H₂₈O₂ entsteht. Thionylchlorid spaltet bei Zimmertemperatur aus letzterem nur ein Mol. H₂O ab. Starker Abbau des Glykols und seines Wasserabspaltungsproduktes führt stets zur α,α',α'-Tetramethyl-glutarsäure, CO₂H·C(CH₃)₂·CH₂·C(CH₃)₂·CO₂H. Zwischenprodukte und andere einfache Säuren sind dabei nicht faßbar. Diese Reaktionsfolge der Betulenolsäure verläuft völlig parallel der gleichen Abwandlung der Caryophyllensäure (IIa oder IIb) und führt zum gleichen Endprodukt: Caryophyllensäure-dimethylester erzeugt mit Methylmagnesiumjodid ein festes Glykol C₁₃H₂₆O₂, das unter der Einwirkung von Thionylchlorid ein Mol. Wasser abspaltet, und das bei starker Oxydation ebenfalls α,α',α'-Tetramethyl-glutarsäure ergibt. Damit war der Beweis geführt, daß Betulenolsäure C₁₀H₁₆O₄ und Caryophyllensäure C₉H₁₄O₄ homologe Säuren sind. Die grundsätzliche Feststellung, die Ruzicka²⁾ in bezug auf die Caryophyllensäure ausgesprochen hat, daß aus der Entstehung von Tetramethylglutarsäure kein Rückschluß auf das Kohlenstoffskelett der Ausgangssäure gezogen werden darf, gilt in gleicher Weise für die Betulenolsäure. In beiden Fällen ist unter dem Einfluß saurer Oxydationsmittel eine Umlagerung der ursprünglichen Kohlenstoffanordnung erfolgt.

G. R. Ramage und J. L. Simonsen verglichen die natürliche Homocaryophyllensäure³⁾ C₁₀H₁₆O₄ (III) mit einer ihnen zur Verfügung gestellten Betulenolsäure. Beide Säuren wurden über die Dimethylester in je 2 Dianilide übergeführt. Die entsprechenden *cis*-Formen schmolzen bei der gleichen Temperatur (180°) und zeigten im Gemisch keine Schmelzdepression. Das gleiche war bei den beiden *trans*-Formen (Schmp. 279°) der Fall. Die Röntgenphotographien bewiesen die kristallographische Übereinstimmung der *cis*- bzw. der *trans*-Dianilide und bestätigten damit die Identität der beiden Säuren. Eine Homocaryophyllensäure, die die gleichen Forscher aus Norcaryophyllensäure⁴⁾ C₈H₁₂O₄ (I) synthetisch über das Dicyanid und Glykol gewonnen hatten, und der daher die Strukturformel IIIa zukommt, ließ sich ebenfalls in 2 Dianilide überführen. Deren Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte mit den oben beschriebenen, entsprechenden Derivaten ließen zwar die große Ähnlichkeit dieser Säure mit

2) L. Ruzicka, J. C. Bardhan u. A. H. Wind, *Helv. chim. Acta* **14**, 423 [1931].

3) *Journ. chem. Soc. London* **1936**, 742.

4) *Journ. chem. Soc. London* **1937**, 73.

der natürlichen Homocaryophyllensäure und der Betulenolsäure erkennen, gaben aber keine völlige Übereinstimmung. Die Röntgenphotographien taten die Verschiedenheit der Krystalstrukturen dar. Der Unterschied zwischen den natürlichen, optisch aktiven Säuren und der synthetischen, racemischen Säure IIIa kann ebensogut durch verschiedene Struktur verursacht sein wie auch bei gleichem chemischem Bau durch das unterschiedliche optische Verhalten, falls nämlich die synthetische Homo-caryophyllensäure ein wahres Racemat ist. Bisher ist die Formel IIIa keineswegs einwandfrei für die natürliche Homo-caryophyllensäure bewiesen, vielmehr können dieser ebensogut die Formeln IIIb und IIIc entsprechen. Das Verhalten des Tetramethylglykols beim oxydativen Abbau spricht eher für eine dieser beiden letzteren Möglichkeiten.

Definierte Zwischenprodukte des Abbaus gestatten sowohl beim α - wie beim β -Betulenol einen Einblick in das Restmolekül. Die völlige Klärung wird z. Zt. noch durch die augenblickliche Unmöglichkeit der Beschaffung von Ausgangsöl verhindert. Bei der Aufstellung von Strukturformeln muß man aus den oben angeführten Gründen die nahe Verwandtschaft mit den Caryophyllen berücksichtigen. In den Konstitutionsvorschlägen von Ruzicka⁵⁾ (IVa) und von Simonsen⁶⁾ (IVb) für das β -Caryophyllen sind die neuesten Forschungsergebnisse verwertet. Nachdem sich Simonsen kürzlich ebenfalls für die Formel IVa ausgesprochen hat, findet sie allein Berücksichtigung, obgleich sie nicht völlig befriedigt, solange nicht der chemische Bau der Caryophyllen- und der natürlichen Homo-caryophyllensäure zweifelsfrei feststeht.

Der Hauptbestandteil des Birkenknospenöls, das α -Betulenol, kann ohne Schwierigkeit auf das Kohlenstoffskelett IVa zurückgeführt werden. Wie früher¹⁾ beschrieben, läßt es sich zu einer Oxy-dicarbonsäure $C_{13}H_{20}O_5$ oxydieren, die noch beide Betulenolringe enthält, und die bei stärkerem Angriff in die monocyclische Betulenolsäure übergeht. Die Strukturformeln V für den Sesquiterpenalkohol und VI für die Oxydicarbonsäure geben diese Reaktionsfolge befriedigend wieder.

Das β -Betulenol und die bisher festgestellten Zwischenprodukte seines Abbaus sind schwieriger auf die Kohlenstoffanordnung IVa zu beziehen. Aus dem Säuregemisch der Permanganatoxydation des Alkohols konnte durch Behandlung mit heißem schwefelsäurehaltigen Methanol ein laugeunlöslicher Körper $C_{11}H_{18}O_3$ herausgearbeitet werden. Seine Überführung mittels Methylmagnesiumjodids in ein kristallisiertes, monocyclisches Dimethylglycerin $C_{13}H_{26}O_3$ charakterisiert ihn als Lacton einer monocyclischen Dioxy-monocarbonsäure $C_{11}H_{20}O_4$, die durch heiße Salpetersäure in schnell verlaufender Reaktion zur Betulenolsäure $C_{10}H_{16}O_4$ abgebaut wird. Ebenso wie das Tetramethylglykol $C_{14}H_{28}O_2$ ließ sich auch das Dimethylglycerin $C_{13}H_{26}O_3$ zur $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure $C_9H_{16}O_4$ abbauen. Die Formelbilder VIIa und VIIb gestatten eine vorläufige Erklärung der beschriebenen Abwandlungen des β -Betulenols, bei denen ein Zusammenwirken von Oxydation, Hydrolyse und CO_2 -Abspaltung anzunehmen ist.

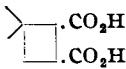
⁵⁾ L. Ruzicka, W. Zimmermann u. K. Huber, Helv. chim. Acta **19**, 343 [1936].

⁶⁾ Ramage u. Simonsen, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1581.

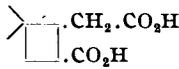
Für das γ -Betulenol und für das Sesquiterpen Betulen konnte, da sie nur in sehr geringer Menge aus Birkenknospenöl erhalten wurden, die Zugehörigkeit zur Caryophyllengruppe bisher lediglich durch starken oxydativen Abbau und durch die charakteristische Reaktionsfolge: „Säure-dimethylester \rightarrow Tetramethyl-glykol \rightarrow Tetramethyl-glutarsäure“ erwiesen werden.

Das Betulen $C_{15}H_{24}$ ist ein Sesquiterpengemisch, da es sich durch Methanol in Anteile verschiedener Löslichkeit und optischer Drehung zerlegen läßt. Außer seinem Abbau deuten auch seine physikalischen Konstanten auf nahe Beziehung zu den Caryophyllenen hin.

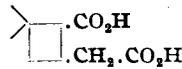
Im Vorlauf des Birkenknospenöls ist stets reichlich Naphthalin enthalten, das sich krystallisiert abscheidet. Es ist am charakteristischen Geruch des Öls stark beteiligt und wurde bisher nur in wenigen Pflanzenölen (Nelkenstiel- und Irisöl sowie Öl einer Storaxrinde) festgestellt.



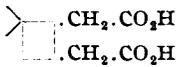
I.



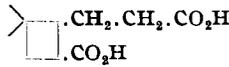
IIa.



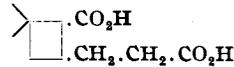
IIb.



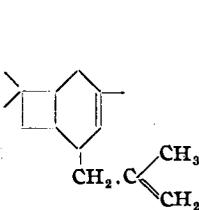
IIIa.



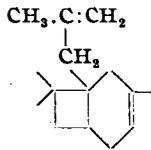
IIIb.



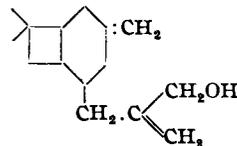
IIIc.



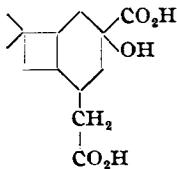
IVa.



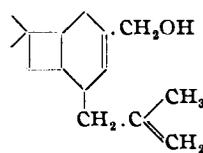
IVb.



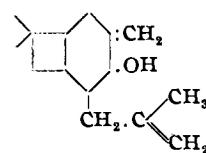
V.



VI.



VIIa.



VIIb.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung des Birkenknospenöls.

Aus dem unverseiften Öl wurde das β -Betulenol ($\alpha_D - 36^\circ$), wie früher¹⁾ beschrieben, über die Phthalestersäure ausgezogen. Nach Verseifung des unangegriffenen Anteils mittels überschüssiger heißer alkoholischer Lauge konnte das α -Betulenol ($\alpha_D - 19^\circ$) auf die gleiche Art herausgearbeitet werden. Der dann verbleibende Ölanteil wurde bei 20 mm fraktioniert. Aus

dem bis 110° übergehenden Vorlauf schied sich reichlich krystallisiertes Naphthalin aus (Schmp. 80°; Pikrat, Schmp. 149°; Analyse C₁₀H₈). Aus dem mittleren Destillat, das von 110—140° übergang, wurde das Betulen durch wiederholtes Refraktieren, zuletzt über Natrium, erhalten. Die höchstsiedende Fraktion, die von 150—160° destillierte, bestand aus γ -Betulenol.

Phthalestersäuren des α - und β -Betulenols.

Ein Gemisch von je 55 g ($\frac{1}{4}$ Mol) reinem α - und β -Betulenol wurde mit 19 g (etwa $\frac{1}{8}$ Mol) Phthalsäureanhydrid 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der Reaktionsmasse wurde die Phthalestersäure durch Sodalösung ausgezogen, wiederholt ausgeäthert und mittels heißer Lauge verseift. Der Alkoholanteil, der nicht verestert worden war, wurde auf die gleiche Weise mit weiteren 19 g Phthalsäureanhydrid behandelt. Die gesamte Operation wurde dann noch zweimal wiederholt. Aus den 4 Phthalestersäure-Fractionen wurden 4 Alkoholanteile mit folgenden Drehungen regeneriert: 1. $\alpha_D - 19^\circ$, 2. $\alpha_D - 20^\circ$, 3. $\alpha_D - 28^\circ$, 4. $\alpha_D - 34^\circ$. Fraktion 1 bestand aus α -, Fraktion 4 aus β -Betulenol.

Aus 10 g β -Betulenol ($\alpha_D - 35^\circ$) wurde durch Erhitzen mit überschüss. Phthalsäureanhydrid die Phthalestersäure hergestellt, über das Natriumsalz gereinigt, in Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, mit 10 g α -Betulenol ($\alpha_D - 19^\circ$) versetzt und nach Abdampfen des Lösungsmittels 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Phthalestersäure wurde mit Sodalösung ausgezogen und der unveresterte Alkohol in Äther aufgenommen. Letzterer zeigte nunmehr die Drehung $\alpha_D - 35^\circ$, der aus der Phthalestersäure regenerierte Alkohol dagegen die Drehung $\alpha_D - 20^\circ$. Es war also Umesterung erfolgt.

Oxydation des α -Betulenols.

Die früher¹⁾ mit dem Betulenolgemisch unternommene Permanganatoxydation wurde mit 100 g reinem α -Betulenol wiederholt. Die Säuren wurden über die Methylester getrennt. Neben dem bereits beschriebenen Ester der Oxy-dicarbonensäure C₁₃H₂₀O₅ wurde ein zunächst nicht näher untersuchtes Gemisch ungesättigter Ester erhalten, die bei 130—160°/20 mm destillierten. Die gesamten Säuren wurden mittels heißer Salpetersäure in die Betulenolsäure übergeführt. Letztere wurde über den Methylester gereinigt (Ausb. 25—30%) und als Tetramethyl-glykol und Dianilid (siehe unten) charakterisiert.

Oxydation des β -Betulenols.

40 g β -Betulenol wurden in 500 ccm Aceton von 20% Wassergehalt mit 200 g Kaliumpermanganat oxydiert. Die gewonnenen Säuren wurden durch 5-stdg. Erhitzen mit einer Mischung aus 120 ccm Methanol und 25 g konz. Schwefelsäure verestert. Die Hauptfraktion (15 g) destillierte bei 140—150°/20 mm. $d_{15} 1.050$; $\alpha_D + 44.4^\circ$; $n_D 1.454$.

2.870 mg Sbst.: 6.96 mg CO₂, 2.48 mg H₂O.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.0, H 10.0. Gef. C 66.1, H 9.7.

Bei Behandlung der Gesamtsäuren der Permanganatoxydation mit heißer Salpetersäure (*d* 1.2) wurde in schnell verlaufender Reaktion Betulenol-

säure erhalten und durch Fraktionieren des Dimethylesters gereinigt. Sie wurde als Tetramethylglykol und Dianilid charakterisiert (siehe unten).

Oxydation des γ -Betulenols.

Das γ -Betulenol destillierte nach Refraktionieren bei 157—158°/20 mm. d_{15} 0.969; n_D 1.5102; α_D —19.5°.

2.795 mg Sbst.: 8.36 mg CO₂, 2.68 mg H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 81.6, H 10.7.

25 g γ -Betulenol wurden in 300 ccm Aceton von 20% Wassergehalt mit 110 g KMnO₄ oxydiert. Das erhaltene Säuregemisch wurde solange mit heißer Salpetersäure (d 1.2) behandelt, bis keine Einwirkung mehr erfolgte (10—15 Stdn.), durch Erhitzen mit 100 ccm schwefelsäurehaltigem Methanol verestert und fraktioniert. Der Dimethylester der Betulenolsäure siedete bei 140—145°/20 mm. d_{15} 1.041; α_D +49°; n_D 1.4512.

Die Säure wurde als Dianilid und Tetramethylglykol charakterisiert.

Dianilide der Betulenolsäure und der natürlichen Homo-caryophyllensäure.

Die Betulenolsäure C₁₀H₁₆O₄ läßt sich bei Atmosphärendruck ohne Anhydrierung unzersetzt destillieren. Bisher war sie auch bei größter Reinheit und lang andauernder Winterkälte nicht zur Krystallisation zu bringen.

Aus dem Dimethylester wurden nach der Arbeitsvorschrift von D. V. N. Hardy⁷⁾ mittels Methyl-magnesiumjodids und Anilins in absol. Äther zwei Dianilide gewonnen. Das *trans*-Dianilid schied sich zunächst aus und wurde durch Umkrystallisieren aus Cyclohexanon in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 279° schmolzen. Der ölige Rückstand der ätherischen Mutterlauge schied aus 70-proz. Alkohol das *cis*-Dianilid in glänzenden Platten aus, die bei 180° schmolzen. Die 3 Betulenolsäuren aus den 3 Betulenolen gaben die gleichen Dianilide. Im wechselseitigen Gemisch gaben weder die 3 *cis*-Anilide, noch die 3 *trans*-Anilide eine Schmelzpunktsdepression.

Aus dem Dimethylester der natürlichen Homo-caryophyllensäure C₁₀H₁₆O₄ (Sdp. 145—147°/20 mm; α_D^{20} +56.9°) wurden unter den gleichen Bedingungen ebenfalls 2 Dianilide vom gleichen Krystallhabitus erhalten, die bei 280 und 179° schmolzen. Gemische der *cis*- bzw. der *trans*-Anilide aus der Betulenol- und aus der natürl. Homo-caryophyllensäure schmolzen bei denselben Temperaturen wie die Komponenten.

Die Röntgenphotographien der beiden Dianilide aus Betulenolsäure und aus natürl. Homo-caryophyllensäure wurden von Prof. E. A. Owens und I. G. Edmunds aufgenommen und ihre jeweilige Übereinstimmung festgestellt.

Für die Ausführung des Vergleichs der Dianilide und die damit bestätigte Tatsache, daß die Betulenolsäure eine Homo-caryophyllensäure ist, bin ich Prof. J. L. Simonsen und G. R. Ramage zu großem Dank verpflichtet.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 398.

Tetramethyl-glykol $C_{14}H_{28}O_2$.

Je 5 g Betulenolsäure-dimethylester (1 Mol.) aus α -, β - und γ -Betulenol wurden zu je einer Grignard-Lösung aus 4.3 g Magnesium (6 At.) und 25 g Jodmethyl (6 Mol.) langsam hinzufießen gelassen, wobei sofort Reaktion erfolgte. Nach 2-stdg. Erhitzen und Zersetzung durch Eis wurde das abgeschiedene Salz mit Ammonsulfat in Lösung gebracht. Der Ätherrückstand erstarrte beim Stehenlassen zu einer weißen Masse, die nach Abpressen auf Ton aus verd. Aceton umgelöst wurde. Die 3 Glykole schmolzen bei 103—104°, ihre Gemische bei der gleichen Temperatur.

2.720 mg Sbst.: 7.32 mg CO_2 , 2.89 mg H_2O .

$C_{14}H_{28}O_2$. Ber. C 73.7, H 12.3. Gef. C 73.4, H 11.9.

Beim Zusammenbringen des Glykols mit Thionylchlorid fand starke Reaktion statt. Nach Behandeln mit heißer alkohol. Lauge destillierte das wasserklare Reaktionsprodukt von 112—117°/20 mm.

2.832 mg Sbst.: 8.33 mg CO_2 , 3.18 mg H_2O .

$C_{14}H_{26}O$. Ber. C 80.0, H 12.4. Gef. 80.2, H 12.6.

Dimethyl-glycerin $C_{13}H_{26}O_3$.

10 g (1 Mol.) des Körpers $C_{11}H_{18}O_3$ aus β -Betulenol wurden zu einer Grignard-Lösung aus 30 g (4 Mol.) Jodmethyl und 4.5 g Magnesium langsam hinzugefügt und 4 Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zersetzt und mit Ammonsulfat gesättigt. Der Ätherrückstand wurde mit heißer alkoholischer Lauge behandelt, wobei kaum laugelösliche Anteile entstanden. Bei längerem Stehenlassen schied er große Platten ab, die mit wenig Äther gewaschen wurden und bei 50° schmolzen. Das Wiedererstarren erfolgte äußerst langsam.

2.827 mg Sbst.: 7.00 mg CO_2 , 2.87 mg H_2O .

$C_{13}H_{26}O_3$. Ber. C 67.8, H 11.3. Gef. C 67.5, H 11.0.

Oxydation der Glykole und des Glycerins zur
 $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure.

Die 3 Tetramethyl-glykole $C_{14}H_{28}O_2$ und das Glycerin $C_{13}H_{26}O_3$ wurden mit Salpetersäure (*d* 1.2) solange zum Sieden erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten war. Aus den durch Eindampfen konzentrierten Lösungen schieden sich beim Stehenlassen Krystalle aus, die bei 186° schmolzen, bei 200° sich unter Gasentwicklung zersetzten, und die in Gemischen miteinander keine Schmelzpunktsdepression zeigten.

2.838 mg Sbst.: 6.01 mg CO_2 , 2.23 mg H_2O .

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.4, H 8.5. Gef. C 57.7, H 8.8.

Bei längerem Erhitzen auf 200° sowie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde die Säure in ein Anhydrid übergeführt, das bei 88° schmolz (die $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure schmilzt bei 186—192°, ihr Anhydrid bei 86—87°). Die salpetersauren Mutterlaugen der Tetramethyl-glutarsäure wurden zur Trockne gedampft, der Rückstand wurde neutralisiert und über die Silbersalze mittels Jodmethyls in die Methylester übergeführt. Beim Fraktionieren der letzteren wurden 2 Fraktionen erhalten, die bei 90—110° und bei 140—155° (20 mm) siedeten. Die erste Fraktion schied nach dem

Verseifen mit heißer alkohol. Lauge krystallisierte *asymm.* Dimethylbernsteinsäure ab, die nach Umlösen aus Wasser bei 139° schmolz und durch Mischschmelzpunkt gekennzeichnet wurde. Die letztere bestand, wie die Verseifung ergab, aus dem Dimethylester der bereits oben beschriebenen Tetramethyl-glutarsäure. Behandlung der Glykole und des Glycerins mit Chromsäure und mit Permanganat in Elsessiglösung ergab keine definierten Abbauprodukte.

Betulene C₁₅H₂₄.

Das natürliche Betulengemisch wurde lange über Natrium erhitzt, da es schwierig reagierende, sauerstoffhaltige Anteile enthielt, und destillierte dann von 132—135°/20 mm. d_{15} 0.911; α_D —11.5°; n_D 1.502.

2.672 mg Sbst.: 8.60 mg CO₂, 2.75 mg H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.2, H 11.8. Gef. C 87.8, H 11.5.

45 g Betulengemisch wurden in 500 ccm Aceton mit einem Wassergehalt von 20% mit 170 g KMnO₄ oxydiert. Das wie üblich aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde 30 Stdn. mit Salpetersäure (d 1.2) erhitzt und der Abdampfrückstand mittels heißen schwefelsäurehaltigen Methanols verestert. Aus dem Estergemisch wurde eine Fraktion herausgearbeitet, die bei 130° bis 145° (20 mm) destillierte. d_{20} 1.051; α_D +40°; n_D 1.448.

Der Ester wurde, wie oben beschrieben, mittels Methyl-magnesiumjodids in das Tetramethyl-glykol übergeführt, das beim Stehenlassen erstarrte und auf Ton gestrichen wurde. Durch wiederholtes Umlösen aus Äther und verd. Aceton wurden 2 Anteile erhalten, die bei 92 und 85° schmolzen.

1) 3.005 mg Sbst.: 8.02 mg CO₂, 3.3 mg H₂O.

C₁₃H₂₀O₂. Ber. C 72.9, H 12.2. Gef. C 72.8, H 12.3.

2) 2.837 mg Sbst.: 7.50 mg CO₂, 3.07 mg H₂O.

C₁₂H₂₄O₂. Ber. C 72.0, H 12.0. Gef. C 72.1, H 12.1.

Bei der starken Oxydation des Betulens sind demnach wie aus Caryophyllen 2 homologe Säuren C₉H₁₄O₄ und C₈H₁₂O₄ entstanden. Das Glykolgemisch wurde 20 Stdn. mit Salpetersäure (d 1.2) erhitzt. Aus der konz. salpetersauren Lösung schieden sich Krystalle ab, die nach Umlösen aus heißem Wasser bei 86° schmolzen, bei 200° sich zersetzten und im Gemisch mit der $\alpha\alpha, \alpha'\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure aus dem Betulenol-glykol keine Schmelzpunktserniedrigung zeigten.

Das polymere Betulenen (C₁₅H₂₂)_x.

Als das Betulenen¹⁾ nach 2-jährigem Aufbewahren in verschlossener Flasche mit Aceton versetzt wurde, schied sich ein weißes Pulver ab, das abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel gewaschen wurde. Es hält das Lösungsmittel sehr fest und ist in Äther leicht löslich. Es beginnt ohne deutlichen Schmelzpt. bei 160° zu erweichen und wird bei 220° zähe.

2.904 mg Sbst.: 9.48 mg CO₂, 2.73 mg H₂O.

C₁₅H₂₂. Ber. C 89.1, H 10.9. Gef. C 89.1, H 10.5.