

Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie

I. Mitteilung

Über das Betulin

Von

Otto Dischendorfer

(Mit 6 Textfiguren)

Aus dem botanischen Institute der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1923)

Allgemeiner Teil.

Während die Struktur des tierischen Cholesterins durch die klassischen Untersuchungen von Windaus und seinen Mitarbeitern weitgehend aufgeklärt ist, ist man über den Aufbau der pflanzlichen Sterine noch sehr mangelhaft unterrichtet. Das Naturprodukt, welches infolge seines reichlichen Vorkommens und seiner verhältnismäßig einfachen Reindarstellung zu einer eingehenden Untersuchung geradezu herausfordert, ist das Betulin der weißen Birkenrinde. Es ist zu erwarten, daß die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers auch auf eine große Zahl ähnlicher Stoffe in anderen Pflanzen Licht werfen wird.

Von den neueren Arbeiten soll nur die des Russen Traubenberg¹ besprochen werden, die ich durch einen günstigen Umstand in einer Übersetzung besitze.

Traubenberg beschäftigt sich zunächst mit der Aufstellung der Molekularformel für das Betulin. Seiner Anschauung nach ist es nicht nötig, mit Wylezinsky² die von Hausmann³ aufgestellte empirische Formel $C_{19}H_{20}O$ zu verlassen. Vielmehr bestätigt er die Richtigkeit derselben durch Analysen des Diacetates und eines von ihm dargestellten Benzoates. Die Molekulargewichtsbestimmungen sowie titrimetrische Bestimmungen beim Verseifen des Diacetates führen ihn zur Annahme, daß dem Betulin die doppelte Hausmann'sche Formel, nämlich $C_{20}H_{10}O_2$ zukommt. Außer den beiden Hydroxylsauerstoffatomen, deren Existenz durch die Bildung der Ester bewiesen erscheint, sind in dieser Formel keine Sauerstoffatome

¹ Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. 44 (1912), 132—138, 1202—1208.

² Ber. 9 (1876) 1442.

³ Ann. Chem. Pharm. 182 (1876) 368.

vorhanden. Das von ihm dargestellte Benzoat scheint aber wohl nicht völlig rein gewesen zu sein, da er es nicht in kristallisiertem Zustande erhalten konnte.

Eingehend befaßt er sich mit Oxydationsversuchen. Diese lieferten ihm neben amorphen Säuren ein angeblich kristallisiert erhaltenes Monoketon, das er durch das Phenylhydrazon und das Semicarbazon charakterisiert. Für die sauren amorphen Oxydationsprodukte gelingt es ihm nicht, eine einwandfreie Formel aufzustellen. Unter anderem hat Traubenberg gefunden, daß die von Hausmann durch Oxydation von Betulin mit Salpetersäure erhaltene Betulinamarsäure Stickstoff enthielt, wahrscheinlich in Form von NO_2 -Gruppen. Seine Arbeit enthält auch Mitteilungen über einige Farbenreaktionen, deren Ergebnisse ihn zur Annahme führen, daß das Betulin in die Gruppe der phytosterinartigen Körper zu zählen sei.

Nachdem ich mich schon längere Zeit mit der Untersuchung des Betulins beschäftigt hatte, erschien eine interessante Arbeit von Schulze und Pieroh¹, die zu gänzlich neuen Resultaten gelangten. In Übereinstimmung mit den schon von mir gemachten Beobachtungen zeigten sie, daß die von früheren Forschern ausgeführten Analysen deshalb falsch waren, weil nicht beachtet wurde, daß die Krystallflüssigkeit des aus Alkohol umkrystallisierten Betulins sehr hartnäckig festgehalten wird. Schulze und Pieroh bewiesen, daß die Krystallflüssigkeit Alkohol ist. Den interessantesten Teil ihrer Arbeit stellt die Einwirkung der Ameisensäure auf das Betulin dar. Sie erhielten beim Kochen des Betulins mit 90 bis 95prozentiger Ameisensäure einen sehr hoch schmelzenden Körper, der sich als ein Monoester eines dem Betulin isomeren Körpers, des sogenannten Allobetulins, erwies. Letzterer hatte sich offensichtlich durch Umlagerung des Betulins gebildet. Diese Umwandlung gelang ihnen auch mit Hilfe von Salzsäure in essigsaurer Lösung. Ich hatte sie unabhängig von Schulze schon früher, wie ich noch näher ausführen werde, bei der Behandlung des Betulins mit Bromwasserstoffsäure in Chloroform gefunden. Das Allobetulin wurde von den genannten Forschern weiter durch Ester mit Essigsäure, Benzoessäure, Bernsteinsäure und Phtalsäure charakterisiert. Die Phtalsäure und die Bernsteinsäure lieferten Estersäuren, von denen auch krystallisierte Salze gewonnen werden konnten. Da das Allobetulin nur befähigt ist, Monoester zu bilden, so nimmt Schulze in Analogie zum Oxyamyrin an, daß das zweite Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung vorhanden ist. Die Oxydation des Allobetulins führte zu einem Monoketon, dem Allobetulon, das durch ein Phenylhydrazon und ein Oxim näher gekennzeichnet wurde. Das Allobetulinacetat liefert bei seiner Oxydation ein Oxyallobetulinacetat, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Aus dem Amyrin hat Vesterberg¹ durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid die Amyriline erhalten; in Analogie zu dieser Reaktion erhält man aus dem Allobetulin unter denselben Bedingungen bei Wasserabspaltung das Apoallobetulin.

Wie Schulze und Pieroh hervorheben, bot ihnen die Verbrennung des Betulins große Schwierigkeiten und erst auf Grund der Analysen des sauren Phtalsäureesters entscheiden sie sich für die Formeln $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ und $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_2$.

Wie ich schon in einer kurzen Mitteilung ausgeführt habe,³ gelangte ich auf Grund zahlreicher Analysen des Betulins und insbesondere von Bromderivaten desselben zur Überzeugung, daß dem Betulin die Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, vielleicht aber auch $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$ zukommt. Ich will nun über die Ergebnisse meiner Arbeit näher berichten.

Zur Darstellung des von mir verwendeten Betulins habe ich mir ein Verfahren zurechtgelegt, das im experimentellen Teile näher beschrieben ist und ausgezeichnete Resultate ergibt. Vom

¹ Ber. 55 (1922) 2332.

² A. Vesterberg, Ber. 20 (1887) 1242; 23 (1890) 3186; 24 (1891) 3834.

³ Ber. 55 (1922) 3692.

krystallisierten Betulin möchte ich nur hervorheben, daß mir die Annahme zweier verschiedener Modifikationen, die sich durch einen verschiedenen Gehalt an Krystallalkohol unterscheiden sollen, auf Grund der später im experimentellen Teile angeführten Tatsachen nicht gerechtfertigt erscheint. Betulin krystallisiert mit einem Molekül Alkohol, die Krystalle verwittern aber je nach ihrer Größe verschieden rasch.

Zur Analyse habe ich das Betulin einer sorgfältigen Vakuum-trocknung bei 130°, in einigen Fällen sogar bei 150° unterzogen. Übereinstimmende Analysenwerte sind bei dieser Verbindung nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten zu erhalten; darin verhält sich die Substanz völlig analog den schwer verbrennbaren Sterinen. Die Schwierigkeit der Elementaranalyse liegt bei diesen Körpern meines Erachtens hauptsächlich in ihrer Flüchtigkeit. Sie sublimieren im Verbrennungsrohre an einer Stelle zusammen und werden dann meist zu rasch vergast. Die bei dieser Hitzedepolymerisation entstehenden leicht flüchtigen terpenartigen Verbindungen verbrennen dann oft nur unvollständig, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden. Ich verwendete bei den gewöhnlichen Dezigrammanalysen (Makroanalysen) eine ziemlich lange in heller Glut befindliche, mit wenig Bleichromat gemengte Kupferoxydschicht und verbrannte sehr langsam. Das setzt allerdings besondere Sorgfalt bei der Reinigung der zur Verwendung gebrachten Gase voraus, weil man sonst leicht zu hohe Kohlenstoffwerte findet. Bei der großen Zahl von Kohlenstoffatomen in einem Molekül kann ein konstanter Fehler von einigen Zehntel Prozent natürlich zu ganz falschen Schlüssen führen. Eine andere Schwierigkeit der Verbrennung wird durch den hohen Wasserstoffgehalt des Betulins hervorgerufen. Das gebildete Wasser setzt sich am Ende des Rohres und am Kautschukstopfen ab und ist von dort nur schwer zu vertreiben. Letztere Schwierigkeit entfällt bei Anwendung der Mikroanalyse. Diese sowie eine auf demselben Prinzipie aufgebaute mit etwas größerer Apparatur und mit Zentigrammen der Substanz arbeitende Methode lieferten tadellose Resultate. Ich will hierzu bemerken, daß die Methode schon für eine ganze Reihe von Arbeiten in Anwendung stand und für den vorliegenden Zweck Kontrollanalysen mit Cholesterin, Cholesterinbenzoat und Amyrinbenzoat vorgenommen wurden.

Um zu eindeutigen Analysenresultaten zu gelangen, suchte ich Bromderivate zu erhalten. Wie ich schon in der ersten Mitteilung kurz erwähnt habe, gelingt die Darstellung eines schön krystallisierten Monobromdiacetates durch Bromierung der Diacetylverbindung in Chloroform. Obwohl die Analysenresultate dieses Körpers einwandfrei auf die oben angeführte Formel stimmen, trachtete ich weitere Beweise für dieselbe zu erlangen. Eingangs erwähnte ich, daß sich schon Traubenberg bemüht hatte, Benzoyl-derivate zu erhalten. Erhitzen des Betulins mit Benzoessäureanhydrid

lieferte ihm ein amorphes Produkt. Ich schlug anfänglich denselben Weg ein, konnte aber hierbei ebensowenig wie beim Behandeln des Betulins mit Benzoylchlorid zu einer krystallisierten Verbindung gelangen. Erst die Benzoylierung in Pyridin ergab eine Verbindung, die derart schön krystallisierte, daß die Krystalle sich auch zur Messung geeignet erwiesen. Dieser Erfolg veranlaßte mich, die Benzoylierung mit *p*-Brombenzoylchlorid zu versuchen, um zu einem Körper zu gelangen, der nicht nur infolge der Verschiebung der Kohlenstoffwerte für meine Formel einen neuen Beweis liefert, sondern auch gleichzeitig die Möglichkeit ergibt, zu erkennen, ob tatsächlich zwei Benzoylreste eingetreten sind. Die Phtalestersäure des Betulins habe ich nicht untersucht, ich möchte nur erwähnen, daß die von Schulze und Pieroh gefundene Kohlenstoffprozentzahl recht gut auch auf meine Formel stimmt.

Die titrimetrischen Verseifungen, die ich wegen des bedeutend schärferen Umschlages nicht mit Alkaliblauf, sondern mit Phenolphthalein vornahm, geben nur dann einwandfreie Resultate, wenn man durch genügenden Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels dafür Sorge trägt, daß beim Titrieren das frei werdende Betulin völlig in Lösung bleibt; andernfalls wird Alkali eingeschlossen, was zu groben Fehlern führt. Im übrigen habe ich den gegen Lauge beständigen Methylalkohol benützt; der Titer blieb beim blinden Kochversuch völlig konstant.

Die Umwandlung des Betulins in Allobetulin beruht zweifellos auf einer tiefgreifenden Strukturänderung des Moleküls. Schulze und Pieroh hielten eine bei dieser Umwandlung zunächst zu erwartende Wasserabspaltung aus dem Betulinmolekül auf Grund ihrer Analysen für ausgeschlossen. Da sich jedoch ein Wasseraustritt aus zwei Molekülen Betulin unter Bildung eines Äthers weder durch Analysen noch durch titrimetrische Äquivalentgewichtsbestimmungen mit einiger Sicherheit feststellen ließe, habe ich eine Molekulargewichtsbestimmung des Allobetulinacetates vorgenommen, deren Ergebnis die Annahme des Zusammentrittes zweier Moleküle ausschließt. Es ist klar, daß bei Annahme der von mir vorgeschlagenen Formel auch für das Allobetulin eine andere Formel als Grundlage gefunden werden muß. Um dies zu erreichen, habe ich außer dem Betulin selbst noch zwei Ester desselben, nämlich das Formiat und das Acetat analysiert. Diese Analysen weisen auch für das Allobetulin auf die von mir für das Betulin gefundene Formel hin. Die beiden Körper sind also auch des weiteren als isomer anzusehen. Weitere Beweise hierfür gedenke ich bald zu bringen.

Über den Grad der Sättigung des Betulins läßt sich heute noch kein abschließendes Urteil fällen. Die dem Betulin und seinen Estern eigentümliche Bildung von Monohalogenderivaten unter gleichzeitiger Abspaltung von Halogenwasserstoff ließe annehmen, daß das Betulin gesättigt und der Vorgang einfach durch Substitution zu erklären

sei. Ich halte es indessen bei genauerem Studium für wahrscheinlicher, daß es sich primär um eine momentan verlaufende Addition von Halogen handelt, der dann alsbald unter Bildung einer neuen Doppelbindung oder eines neuen Ringes ein Austritt von Halogenwasserstoff folgt. Derartige »latente« Doppelbindungen sind in der Chemie der Terpene schon mehrfach aufgefunden worden.¹

Für wenigstens eine ungesättigte Bindung im Molekül des Betulins spricht auch die oben schon erwähnte Umwandlung des Betulins in Allobetulin. Denn ohne Annahme einer solchen ist ein Verschwinden einer Hydroxylgruppe unter Bildung einer Ätherbindung in einem Molekül nur dann denkbar, wenn aus dem Molekül gleichzeitig Abspaltung irgendeiner Gruppe, also auch gewissermaßen ein Ungesättigtwerden stattfindet. Für irgendwelche Abspaltungen aus dem Betulinmolekül haben wir aber keinerlei Anhaltspunkte.

Das gesättigte Paraffin mit 30 Kohlenstoffatomen besitzt die Formel $C_{30}H_{62}$; bei Annahme einer Doppelbindung im Molekül wäre dann aus der Formel $C_{30}H_{50}O_2$ auf fünf Ringe, aus der um zwei Wasserstoffatome reicheren Formel $C_{30}H_{52}O_2$ auf vier Ringe im Moleküle zu schließen.

Da das Betulin im Korkgewebe der Birkenrinde vorkommt, war es naheliegend, daß ähnliche Substanzen auch im Korke anderer Pflanzen zu finden wären. Tatsächlich hat Kügler² bei seiner grundlegenden Untersuchung durch Erschöpfen gewöhnlichen Flaschenkorks mit Chloroform und Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol lange Nadeln vom Schmelzpunkte 250° und von der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O$ erhalten; er nannte die Substanz Cerin. Nach Thoms³ wäre Cerin eine phytosterinartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{30}H_{50}O_2$ oder $C_{32}H_{54}O_2$, die die Cholestolreaktion und andere Cholesterinreaktionen gibt. Istrati und Ostrogovich⁴ wollen das Cerin durch Chloroform in zwei Bestandteile zerlegt haben, in das leicht lösliche Friedelin und das schwerer lösliche eigentliche Cerin. Bei der großen Menge der im Korkgewebe vorhandenen Fettsäuren erscheinen mir aber Zweifel bezüglich der Alkoholnatur der isolierten Körper durchaus begründet; es kann sich sehr wohl um Ester handeln. Ich habe nach der in eben genannter Arbeit angewandten Methode das von mir mit einprozentigem alkoholischen Kali vorbehandelte Betulin durch Chloroform zu zerlegen versucht, jedoch ohne positiven Erfolg. — Zu einer Reihe anderer Substanzen, die wahrscheinlich ebenfalls hierher gehören, zählt auch das in Arnikablüten vorkommende Arnidiol, ein zweisäuriger Phytosterinalkohol, ebenfalls

¹ Vgl. Handb. der biochem. Arbeitsmethoden, Lfg. 37, p. 469, H. Bauer, Methoden zum Nachweis u. zur Erkennung ungesättigter Verbindungen.

² K. Kügler, Über das Suberin, Dissertation Straßburg 1884, Arch. Pharm., 22 (1884), 217, Ber. 17 (1), Ref. 213 (1884).

³ H. Thoms, Chem. Zentralbl. (1898) II, 1102.

⁴ Compt. rend. 128 (1899), 1581, Bull. Soc. Chim. (3) 7 164 (1899).

vom Schmelzpunkte 250° , dem Klobb die Formel $C_{28}H_{46}O_2$ erteilt hat.

Es ist kaum anzunehmen, daß ein so großes und kondensiertes Molekül wie das des Betulins ohne Vorstufen in der Zelle entstehe. Viel wahrscheinlicher erscheint mir nach gewissen Analogien der Aufbau aus terpenartigen Körpern mit niedrigerem Molekulargewicht. Terpene im engeren Sinne kennen wir in der Birke nicht, wohl aber einen Sesquiterpenalkohol, das Betulol, das sich im ätherischen Birkenknospenöl, teils in freiem Zustande, teils als Ester vorfindet. Betulol hat nach H. v. Söden und Fr. Elze¹ die Formel $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$. Semmler² hat sich für die Formel $C_{15}H_{24}O$ entschieden und es auf Grund seiner Untersuchungen als bityklischen Sesquiterpenalkohol bezeichnet. Es erscheint mir nun durchaus möglich, daß sich in der Birke das Betulin aus diesem Sesquiterpenalkohol durch Polymerisation, eventuell durch Oxydation bildet.

Das Gelingen dieser Reaktion in vitro würde die erste Synthese eines Phytosterins aus einem Sesquiterpenalkohol bedeuten. Der von chemischen wie auch von physiologischen Gesichtspunkten interessante Versuch soll uns demnächst beschäftigen.

Experimenteller Teil.

Betulin.

Die für die Darstellung des Betulins nötige Birkenrinde wurde im Herbst einem Laubwalde der Umgebung von Graz entnommen. Es wurden glattrindige Stämme der gemeinen Birke (*Betula pendula*) mit einem Stammdurchmesser von 15 bis 25 *cm* als die ergiebigsten ausgewählt. Jüngere Stämme und Äste liefern nur wenig abziehbares Periderm, ältere oder auch oft jüngere bereits Borke bildende Stämme und Äste wurden gemieden, da ihre Aufarbeitung bedeutend schwieriger, die Ausbeute an reinem Betulin aber geringer ist. Zur Verwendung gelangten nur die äußeren mehr oder weniger weißen Peridermschichten, sowohl dieselben sich leicht ablösen lassen; auch die näher dem Korkkambium gelegenen rötlich gefärbten, wasserreicheren Partien enthalten beträchtliche Mengen an Betulin. Im Periderm der Birkenrinde wechseln Schichten von zweierlei Korkzellenarten miteinander ab, die je aus mehreren Zellagen bestehen. Die platten Herbst- und Winterzellen mit stark verdickten, glänzenden Tangentialwänden sind robust und für die meisten Lösungsmittel schwer durchdringbar, während die dünnwandigen, weithumigen Frühjahrszellen und Sommerzellen leicht zerreißbar und verhältnismäßig durchlässig sind. Das Betulin findet sich vornehmlich in

¹ B. 38 (1905), 1636.

² B. 51 (1918), 417.

letzteren Zellen als ein an den Zellwänden anliegender weißer, krümeliger und amorpher Belag. Die lufttrockenen Rinden werden in möglichst dünne Lamellen gespalten, was zur Erzielung hoher Ausbeuten wesentlich ist, und hierauf quer zur Faserung, also in der Längsrichtung des Stammes, in ungefähr 2 mm breite Streifen geschnitten.¹ Das so vorbereitete Material wurde mit einer zwei-prozentigen Sodalösung gekocht, um Gerbstoffe und andere Beimengungen möglichst zu entfernen, dann noch zweimal mit heißem Wasser behandelt und an der Luft getrocknet. Die Extraktion des Betulins kann mit Vorteil mit Benzol oder mit Chloroform ausgeführt werden. Der hohe Preis dieser beiden Lösungsmittel veranlaßte mich aber, dem weit billigeren Alkohol den Vorzug zu geben, der allerdings langsamer in die Zellen eindringt und die noch immer in der Rinde anwesenden Gerbstoffe herauslöst. Die Rinden wurden in einem großen Kochkolben mit Alkohol bis zur Bedeckung übergossen und 3 Stunden gekocht, der Alkohol wurde heiß abgegoßen und die Rinden möglichst ausgepreßt. Dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Die papierartigen Korkteilchen verlieren dabei vom Rande her ihre weiße Färbung, sie werden braun und in dünnen Schichten durchscheinend. Die weiße Färbung kehrt auch nach völliger Trocknung nicht wieder. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die weiße Färbung der Birkenrinde einer verbreiteten Ansicht entgegen nicht in der Reflexion des Lichtes in abwechselnd dickwandigen und mit Luft gefüllten Schichten des Korkes ihre Ursache hat. Für diese Färbung ist vielmehr das in beträchtlicher Menge vorhandene Betulin verantwortlich zu machen, wobei allerdings der niedrige Gehalt des Rindenkorkes an Gerbstoffen und anderen gefärbten Substanzen Vorbedingung sein dürfte. Die alkoholische Lösung wird auf ungefähr die Hälfte eingeeengt, nach dem Abkühlen und längeren Stehen von geringen Mengen einer braunen flockigen Abscheidung abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung weißer Krusten eingedampft. Das so erhaltene Rohbetulin ist etwas gelblich gefärbt und krystallinisch. Es wurden aus 150 g lufttrockener Rinde 35 g Rohprodukt, also über 23 Gewichtsprozent erhalten.² Um vorhandene kleine Mengen von Betulinestern zu verseifen, wurde nunmehr aus ungefähr der 25fachen Menge einprozentiger alkoholischer Kalilauge umkrystallisiert. Aus der gelben Lösung scheiden sich über Nacht große Nadeln ab. Diese werden abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene bereits schneeweiße krystallinische Substanz wird aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 251 bis 252° erhalten.

Die anfangs völlig farblosen glänzenden Krystalle werden bei längerem Liegen an der Luft, rascher beim Erhitzen matt und

¹ Schneidet man die Streifen in der Querrichtung zum Stamme, so rollen sie sich ein und werden dadurch viel schwerer durchdringbar.

² Tunmann gibt 12 bis 14% an.

intensiv weiß; im mikroskopischen Bilde gibt sich die Veränderung dadurch zu erkennen, daß die zuerst glatten, durchsichtigen Nadeln alsbald opak und grau werden; nach scharfem Trocknen nimmt ihre Oberfläche gleichzeitig eine feine Längsstreifung an. Diese Verwitterungserscheinungen, die in dem Verluste von einem Molekül Krystallalkohol ihre Ursache haben, treten bei den durch rasches Abkühlen der Lösungen erhältlichen feinen Nadeln wegen ihrer vielmal größeren Oberfläche bedeutend rascher auf als bei den größeren, beim langsamen Auskrystallisieren entstehenden. Es liegt kein Grund vor, eine eigene in asbestartig feinen Nadeln auftretende Krystallisationsform des Betulins mit einem halben Molekül Krystallalkohol anzunehmen, wie dies kürzlich Schulze und Pieroh getan haben. Denn der Unterschied in der Schnelligkeit der Abgabe des Krystallalkohols wird durch Zerreiben der größeren Nadeln aufgehoben. Bei gewöhnlicher Temperatur verwittern größere Krystalle nur langsam.

Die Trocknung für die Analysen wurde bei 130° vorgenommen, bis Gewichtskonstanz eintrat. Arbeitet man im Vakuum, so tritt bei dieser Temperatur allerdings schon geringe Sublimation ein. Eine chemische Veränderung der Substanz ist aber auch bei einer drei- bis vierstündigen Erhitzung auf 160 bis 170° nicht wahrzunehmen. Der Schmelzpunkt des Betulins blieb vielmehr unverändert; auch das mit Essigsäureanhydrid hergestellte Acetat zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt.

Der abgegebene Alkohol kann leicht in einer vorgelegten, mit Jod in Alkali beschickten Waschflasche durch Jodoformbildung nachgewiesen werden. Bei raschem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt destilliert das Betulin unter teilweise Zerfall seines Moleküles in nahezu farblose Öle; dabei entwickelt es den am Birkenholzteer geschätzten juchtenartigen Geruch.

Das Betulin löst sich schwer in kaltem Alkohol, kann aber aus der 25fachen Menge siedenden Alkohols in Krystallen erhalten werden. Andere Krystallisationsmittel sind: mit etwas Wasser verdünntes Aceton oder wässriges Pyridin. Aus allen diesen Lösungsmitteln bekommt man feine Nadelchen, unverdünntes Pyridin liefert aber beim Eindunsten rechteckige Tafeln von ziemlicher Größe. Aus Benzol kommt das Betulin in krystallinischen Krusten heraus, ebenso bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung. In Ligroin und in Wasser ist Betulin unlöslich. Unreine alkoholische Lösungen schäumen nach starker Verdünnung mit Wasser beim Schütteln.

Gewichtsverlust der feinen asbestartigen Nadelchen (I), beziehungsweise der sofort nach dem Absaugen zerriebenen größeren Krystalle (II), welche nach sechzehnständigem Liegen an der Luft bei Zimmertemperatur bei 130° getrocknet wurden:¹

¹ Die betreffenden Daten können aus einer der Arbeit beigefügten Schrift entnommen werden, die in der Kanzlei der Wiener Akademie der Wissenschaften Wien, I., Universitätsplatz 2) aufliegt.

	Berechnet:
$C_{30}H_{50}O_2 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$	C_2H_5OH 4·940/10.
$C_{30}H_{52}O_2 + \frac{1}{2}C_2H_5OH$	C_2H_5OH 4·920/10.
Gef. C_2H_5OH : I. 6·70, 4·21; II. 5·17, 7·23.	

Durch vierstündiges Liegen bei Zimmertemperatur getrocknete Krystalle von ziemlicher Größe gaben bei 130° folgende Gewichtsverluste:

	Berechnet:
$C_{30}H_{50}O_2 + C_2H_5OH$	C_2H_5OH 9·430/10.
$C_{30}H_{52}O_2 + C_2H_5OH$	C_2H_5OH 9·390/10.
Gef. C_2H_5OH : 9·19, 9·47; im Mittel: 9·33.	

Analysen der durch vierstündiges offenes Liegen luftgetrockneten Substanz (große unverwitterte Krystalle):

	Berechnet:
$C_{30}H_{50}O_2 + C_2H_5OH$	C 78·62, H 11·56
$C_{30}H_{52}O_2 + C_2H_5OH$	78·29, 11·92
$C_{32}H_{52}O_2 + C_2H_5OH^1$	79·31, 11·36
$C_{33}H_{54}O_2 + C_2H_5OH$	79·48, 11·44
Gef.: C 78·66, 78·79; H 11·71, 11·59; im Mittel: C 78·73, H 11·65.	

Ich übergehe eine Reihe von Analysen, die mit verwittertem oder bei ungenügend hoher Temperatur getrocknetem Material ausgeführt waren; sie ergaben Werte, die zwischen den eben angeführten und den folgenden liegen. Für die letzteren wurde das Betulin aus Benzol krystallisiert und 4 Stunden im Vakuumrohr bei 130° Innentemperatur getrocknet. Die aus Benzol krystallisierte Substanz ist sehr porös und daher leichter zu trocknen.

	Berechnet:
$C_{30}H_{50}O_2$	C 81·37, H 11·39
$C_{30}H_{52}O_2$	81·01, 11·79
$C_{32}H_{52}O_2$	81·98, 11·18
$C_{33}H_{54}O_2$	82·09, 11·28

Gef.: C 80·85, 81·17, 81·24, 81·45, 81·63; H 11·50, 11·43, 11·45, 11·59, 10·92; im Mittel: C 81·27, H 11·38.

Mikromolekulargewichtsbestimmung

nach Rast.²

Diese sehr bequeme und Substanz wie Zeit sparende Methode war bisher nur für Pikrinsäure, Phenolphthalein, Acetanilid und Naphtalin ausprobt, also für Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkte und kleinem Molekulargewichte, wobei die Flüchtigkeit des Kampfers, andererseits die Ungenauigkeit der Temperaturablesung keine solche Rolle spielen. Um ihre Anwendbarkeit auch für dem Betulin verwandte hydroaromatische Substanzen mit höherem Molekulargewichte zu sichern, wurden einige gut bekannte Cholesterinderivate untersucht.

Cholesterinbenzoat: Mol.-Gew. ber.: 490, gef.: 474.

Cholesterinacetat: Mol.-Gew. ber.: 428, gef.: 403.

¹ Um eine leichtere Übersicht zu ermöglichen, habe ich bei allen Analysen die theoretischen Werte der von Schulze und Pieroh gefundenen Formeln beigegefügt.

² Ber. 55 (1922), 1051.

Wie ersichtlich, läßt sich die Rast'sche Methode auch hier ohne weiters anwenden. Die Fehler bewegen sich durchaus in den sonst bei Molekulargewichtsbestimmungen üblichen Grenzen.

Das Betulin wurde aus Benzol krystallisiert und im Vakuum bei 130° getrocknet.

Molekulargewicht ber. für $C_{30}H_{50}O_2$: 442, $C_{30}H_{52}O_2$: 444, $C_{32}H_{52}O_2$: 468, $C_{33}H_{54}O_2$: 482; gef. nach der Mikromethode 432, die zum Vergleich durchgeführte gewöhnliche Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Naphtalin gab 454, 446, 460: im Mittel 448.

Traubenberg fand nach der Siedemethode in Chloroform die Zahlen 364, 366·9, 378; die niedrigen Werte dürften sich durch Chloroformverlust erklären lassen.

Betulinacetat.

Betulin wird mit der achtfachen Menge reinsten Essigsäureanhydrids (Merck) dreiviertel Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisiert das Acetat in langen prismatischen Nadeln heraus, die große Räume mit Essigsäureanhydrid enthalten. Es wird aus der zwanzigfachen Gewichtsmenge Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt konstant bei 214°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform und Pyridin, ziemlich leicht auch in Benzol, erst in der Siedehitze löslich in Alkohol, Essigsäure, Essigester, Aceton, Äther, Ligroin. Die Substanz krystallisiert aus Äther und Essigester beim Abdunsten in prismatischen Tafeln, aus den übrigen Lösungsmitteln in strahlig angeordneten Nadeln.

Zur Analyse wurde bei 130° getrocknet.

	Berechnet:
$C_{30}H_{48}O_2(OC_2H_3)_2$	C 77·50, H 10·34
$C_{30}H_{50}O_2(OC_2H_3)_2$	77·21, 10·68
$C_{32}H_{50}O_2(OC_2H_3)_2$	78·20, 10·21
$C_{33}H_{52}O_2(OC_2H_3)_2$	78·39, 10·32

Gef.: C 77·34, 77·82, 77·64; H 10·00, 9·97, 10·25; im Mittel: C 77·60, H 10·07.

Die Äquivalentgewichtsbestimmung wurde mit halbnormaler methylalkoholischer Kalilauge unter Benzolzusatz vorgenommen. Phenolphthalein als Indikator.

	Ber. Äquivalentgew.:	Mol.-Gew.:
$C_{34}H_{54}O_4$	263	526
$C_{34}H_{56}O_4$	264	528
$C_{36}H_{56}O_4$	276	552
$C_{37}H_{58}O_4$	283	566

Gef.: Äquivalentgewicht 266; Schulze und Pieroh geben hierfür 268 an; Traubenberg findet 253, 260, 247; im Mittel also 253.

Gef.: Molekulargewicht in Naphtalin 487, 483, 478, 482, 477, 480, nach Rast in Kampfer 483, 510; im Mittel also 485.

Krystallographisches:

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle, welche von Herrn Dr. Felix Machatschki, Assistent am mineralogisch-petrographischen Institut der Universität, gemessen

wurden, gehören der rhombisch-bisphenoidischen Klasse an; sie sind meist säulenförmig nach der c -Achse, selten tafelig nach zwei Flächen des Prismas (110). Stets ist an den Kristallen das Prisma (110) und das Bisphenoid (111), seltener das Makrodoma (101) und das seitliche Pinakoid (010) zu beobachten. In einem einzigen Falle war die Basis (001) entwickelt. Die nebenstehende Figur gibt den Habitus des flächenreichsten Kristalles wieder.

Die Flächen am Kopfe der Kristalle lieferten zu meist gute Signale, die Prismenflächen hingegen schlechte. Aus den in folgender Tabelle verzeichneten Winkeln¹ wurde das Parameterverhältnis berechnet:

$$a : b : c = 0.99165 : 1 : 0.79830.$$

Es besteht also große Annäherung an das tetragonale System.

		Gem. Winkel:	Fehlermittel:
$m_4 : m_2$	$\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}\bar{1}0$	$90^\circ 29\frac{1}{2}'$	$\pm 1\frac{1}{2}'$
$d_1 : m_4$	$101 : \bar{1}\bar{1}0$	$116^\circ 28'$	$\pm \frac{1}{2}'$

Optisches:

Die Achsenebene liegt parallel dem vorderen Pinakoid (100). b ist die spitze positive Bisektrix (c). $c = a. \alpha = 1.59$. Optisches Schema ($b \text{ c } a$).

Mono-brom-betulin-diacetat.

4.5 g reines Betulindiacetat werden in 40 g Chloroform gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser eine Lösung von Brom in Chloroform zutropfen gelassen. Das Brom wird von der farblosen Lösung momentan aufgenommen, gleichzeitig macht sich eine immer stärker werdende Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar. Es wird so lange Brom hinzugefügt, bis die Flüssigkeit auch beim Umschütteln deutlich gelb bleibt; der ganze Vorgang beansprucht höchstens 2 bis 3 Minuten, hierauf wird sofort im Schütteltrichter mit fünfprozentiger Sodalösung und einige Male mit Wasser ausgeschüttelt. Ein Stehenlassen des Bromierungsgemisches ist zu vermeiden, da sonst Verharzung eintritt. Das Chloroform wird sodann am Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert, der schwach gelbliche, klare, harzige, in der Kälte spröde Rückstand wird in 12 cm^3 Eisessig heiß gelöst und bei offenem Kölbchen kurze Zeit aufgekocht, so daß die letzten Reste noch eingeschlossen gewesenen Chloroforms völlig verjagt werden. Beim Stehen über Nacht, eventuell nach Hinzufügen von Impfkristallen erscheinen glänzende rein weiße Nadelchen. Ausbeute $3\frac{1}{2}$ g. Die Substanz läßt sich leicht aus Eisessig, aus Alkohol und aus mit Wasser verdünntem Aceton oder Pyridin umkrystallisieren. Sie schmilzt konstant (nach schwachem Sintern bei 190°) bei 193° . Beim Erhitzen der geschmolzenen Substanz auf über 200° zeigt sich langsame

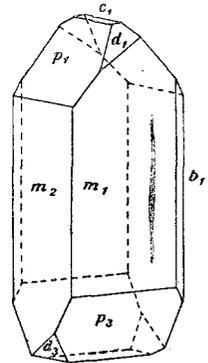


Fig. 1.

¹ Die vollständigen Daten erliegen in der Kanzlei der Wiener Akademie der Wissenschaften (Wien, I. Universitätsplatz 2) und werden in der Zeitschrift für Kristallographie veröffentlicht werden.

Bromwasserstoffentwicklung, die bei 220° ziemlich lebhaft wird. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Benzol, Anilin, Nitrobenzol, Pyridin, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer in Eisessig.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge tritt Verseifung ein; beim längerem Erhitzen wird aber gleichzeitig das Brom aus der Substanz herausgenommen, wahrscheinlich unter Ersatz durch eine Äthoxylgruppe. Über diese Umsetzungen soll demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 130° getrocknet.

	Berechnet:			
$C_{30}H_{47}O_2Br(OC_2H_3)_2$	C 67·40,	H 8·82,	Br 13·20;	M. 605
$C_{30}H_{49}O_2Br(OC_2H_3)_2$	67·18,	9·13,	13·16;	607
$C_{32}H_{49}O_2Br(OC_2H_3)_2$	68·42,	8·78,	12·66;	631
$C_{33}H_{51}O_2Br(OC_2H_3)_2$	68·80,	8·90,	12·38;	645

Gef.: C 67·20, 66·99; H 9·13, 9·09; Br 13·32, 13·44; im Mittel: C 67·10, H 9·11, Br 13·38. Molekulargewicht in Kampher = 590.

Betulin-di-benzoat.

Die Benzoylierung des Betulins wurde unter mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen durchgeführt.

I. 0·5 g reinstes Betulin wurde mit 3 g Benzoylchlorid in einer in einem Schwefelsäurebade befindlichen Epruvette erhitzt. Bei 100 bis 110° C. löst sich die Substanz unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung. Sobald sich dieselbe gemäßigt hatte, wurde weiter bis auf 130° und schließlich durch 10 Minuten hindurch auf 140° erhitzt. Bei letzterer Temperatur entweicht kein Chlorwasserstoff mehr. Die Lösung wurde in Wasser gegossen. Die ausfallende Substanz wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, sie ist in der Hitze weich, kalt glasig-spröde. Sie kommt aus Eisessig als amorphes Pulver heraus, auch bei wiederholtem Umlösen aus anderen Lösungsmitteln sind keine Krystalle erhältlich. Die Substanz sintert sehr unscharf bis gegen 146 bis 148° zu einer trüben Schmelze zusammen, die erst bei 170° völlig klar und durchsichtig wird.

II. 2 g Betulin wurden nach dem Vorgange von Traubenberg mit der doppelten Gewichtsmenge Benzoesäureanhydrid im Schwefelsäurebade 13 Stunden hindurch auf 170 bis 175° erhitzt. Ich erhielt bei der Aufarbeitung neben viel unverändertem Betulin eine kleine Menge eines sehr unreinen Produktes, das nach mehrfachem Umlösen aus Eisessig und Alkohol schließlich ungefähr dieselben Schmelzerscheinungen zeigte wie das nach dem ersten Verfahren dargestellte. Traubenberg hatte offenbar ganz dasselbe amorphe Produkt mit dem Schmelzpunkte 147 bis 148° in Händen.

III. Da zu vermuten war, daß bei der Benzoylierung des Betulins mit Benzoylchlorid der sich entwickelnde Chlorwasserstoff

das Reaktionsprodukt verschmiert, versuchte ich unter Zusatz von salzsäurebindenden Mitteln zu verestern. Nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen mit Natronlauge wurde im Pyridin das geeignete Absorptionsmittel gefunden.

4.5 g (1 Mol) Betulin werden in einem Gemisch von 3.2 g (4 Mol) Pyridin und 100 cm^3 Benzol in der Siedehitze gelöst und nach dem Erkalten langsam mit 5.6 g (4 Mol) Benzoylchlorid versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Es wird noch eine Stunde mit Rückflußkühler am Wasserbade zum Sieden erhitzt und hierauf das Benzol möglichst vollständig abdestilliert. Der amorphe weiße Rückstand wurde nach mehrstündigem Stehen in einer Reibschale mit verdünnter Sodalösung, dann mehrmals mit Wasser, schließlich noch einige Male mit Alkohol verrieben. Ausbeute (nach Trocknen bei 120 bis 130°) 6.7 g. Nach dem Umlösen aus der 40fachen Menge siedenden Alkohols schmilzt der Körper nach starkem Sintern (bei 161°) erst bei 168° völlig klar. Durch vorsichtiges Umlösen aus mit etwas Wasser verdünntem Pyridin erhält man kleine Nadelchen, deren Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Pyridin und Alkohol (nach schwachem Sintern bei 179°) bis auf 181° erhöht werden konnte.

Die Substanz löst sich in Essigester, Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Pyridin schon in der Kälte sehr leicht, weniger in Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol.

Berechnet:

$C_{30}H_{48}O_2 (OC_7H_5)_2$	C 81.17, H 8.99; M. 650
$C_{30}H_{50}O_2 (OC_7H_5)_2$	80.92, 9.27; 652
$C_{32}H_{50}O_2 (OC_7H_5)_2$	81.60, 8.94; 676
$C_{33}H_{52}O_2 (OC_7H_5)_2$	81.68, 9.05; 690

Gef.: C 81.06, H 9.26; Molekulargewicht in Kampher 619.

Traubenberg fand bei der Verseifung des amorphen Benzoates, das offenbar nicht rein war, den Äquivalentwert 290.

Krystallographisches:

Die winzigen, 1 bis $1\frac{1}{2}$ mm großen, aus einem Gemisch von Pyridin und Alkohol erhaltenen Krystalle sind zufolge der Bestimmungen von Dr. Felix Machatschki monoklin-prismatisch. Alle zeigen die Flächen des Klinopinakoides b (010), der Grundpyramide p (111) und des Prismas m (210). Die Flächen dieser Formen sind gut und herrschend ausgebildet. Dazu kommen stets noch die Flächen des Orthodomas d (101), welche immer stark konkav sind und schlechte oder gar keine Signale geben. Sehr selten treten noch einzelne Flächen der Formen n (110), t (301) und s ($\bar{3}11$) klein entwickelt und mit schlechten Signalen auf.

Da sich beim Auskrystallisieren zunächst eine gallertige Masse bildete, in der schwebend hierauf die Krystalle heranwuchsen, sind die meisten von ihnen sehr regelmäßig entwickelt und zeigen sehr schön den pseudohexagonalen Habitus ähnlich wie die Hornblendekrystalle. Viele sind infolge Vorherrschens des Prismas m säulig, andere infolge Zurücktretens dieser Form und Vorherrschens der Pyramide p und des Domas d mehr rhomboedrisch. Die Figur 2 gibt das Aussehen des ersten Typus wieder.

Der Winkel β beträgt $82^\circ 56'$, das Parameterverhältnis $a:b:c = 1.0298:1:0.6458$. Diese Werte wurden aus den in folgender Tabelle verzeichneten Flächenwinkeln ermittelt.

		Gem. Winkel:	Fehlermittel:
$m_2:m_1$	$2\bar{1}0:210$	$54^\circ 9'$	$\pm 20''$
$m_1:p_2$	$210:1\bar{1}1$	$74^\circ 24'$	$\pm 30''$
$m_2:p_2$	$2\bar{1}0:1\bar{1}1$	$46^\circ 41'$	$\pm 20''$

Optisches Verhalten:

Die Achsenebene liegt senkrecht zu b (010) und nahezu senkrecht zu d ($\bar{1}01$). Die Auslöschungsschiefe auf dem seitlichen Pinakoide beträgt $30^\circ 15'$, auf dem Prisma m (210) etwa 18° . Auf dem seitlichen Pinakoide tritt die stumpfe Bisektrix senkrecht aus.

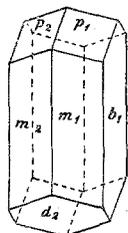


Fig. 2.

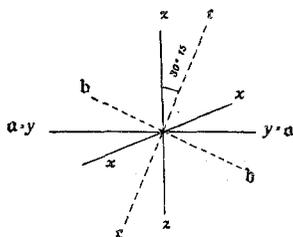


Fig. 3.

etwas schief auf dem Doma d ($\bar{1}01$), die spitze mit kleinem Achsenwinkel (ungefähr: $E = 40^\circ$). Die spitze Bisektrix ist positiv und das optische Schema demnach wie in Fig. 3 dargestellt.

Betulin-di-(*p*-brom)benzoat.

1 g Betulin wird in einem Gemisch von 0.7 g Pyridin und 20 cm^3 Benzol am siedenden Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten mit 1.94 g *p*-Brombenzoylchlorid in Benzollösung versetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Auskühlen und Stehen über Nacht haben sich weiße krystallinische Massen, zum Teil auch zentimeterlange prismatische Nadeln abgesetzt. Dieselben werden abfiltriert, mit 100 cm^3 Alkohol fein verrieben und ausgekocht; es geht nicht viel in Lösung. Die zurückbleibenden schweren Krystalle werden abfiltriert und getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 189° trübe, bei 203 bis 204° wird die Schmelze erst klar.

Durch Umkrystallisieren aus der 70fachen Menge 95prozentiger Essigsäure erhält man sie in prismatischen Nadeln mit zwei schiefen Endflächen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisiert die Substanz in büscheligen Nadelchen vom Schmelzpunkte 221 bis 222° .

Sie löst sich leicht in kaltem Chloroform und Essigester, schwer in kaltem, ziemlich gut in siedendem Äther und Benzol, schwer auch bei Siedehitze in Ligroin, Essigsäure und Alkohol.

	Berechnet:		
$C_{30}H_{48}O_2 (OC_7H_4Br)_2$	C 65·32,	H 6·98,	Br 19·78
$C_{30}H_{50}O_2 (OC_7H_4Br)_2$	65·15,	7·21,	19·73
$C_{32}H_{50}O_2 (OC_7H_4Br)_2$	66·16,	7·01,	19·16
$C_{33}H_{52}O_2 (OC_7H_4Br)_2$	66·48,	7·13,	18·84
Gef.: C 65·44, 65·15; H 7·22, 7·20; im Mittel: C 65·30, H 7·21, Br 19·63.			

Allobetulin.

Das Studium der Reaktion von Brom mit Betulinacetat ließ es wünschenswert erscheinen, die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Betulin zu untersuchen.

2 g Betulin wurden in Chloroform gelöst und mit 5 cm^3 konzentrierter Bromwasserstoffsäure (sp. G. 1·39) eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung färbt sich hierbei blaugrün. Die nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende dunkle Masse löst sich in heißem Alkohol mit roter Farbe. Aus dieser in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzten Lösung kommen beim Abkühlen schwarzbraune klebrige Massen heraus. Aus der abgegossenen Lösung erhält man durch weiteres Fällen mit Wasser lichtere Produkte, die erst noch weich sind, bald aber krümelige Beschaffenheit annehmen. Durch Verreiben dieser letzteren mit wenig siedendem Alkohol, Abfiltrieren und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurden bei 259° schmelzende dreieckige Täfelchen erhalten. Von der Identität der Substanz mit dem inzwischen von Schulze und Pieroh hergestellten Allobetulin überzeugte ich mich durch Mischschmelzpunkt und Vergleich der Acetate.

	Berechnet:	
$C_{30}H_{49}O (OH)$	C 81·37,	H 11·39
$C_{30}H_{51}O (OH)$	81·01,	11·79
$C_{32}H_{51}O (OH)$	81·89,	11·18
$C_{33}H_{53}O (OH)$	82·09,	11·28
Gef.: C 81·03, H 11·30.		

Krystallographisches:

Wie Dr. Felix Machatschki mitteilt, sind die Krystalle triklin-pedial; sie zeigen je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie gewonnen wurden, verschiedenen Habitus. Zumeist wurden nadelförmige oder dünntafelige Krystalle erhalten, meßbare nur aus Alkohol und aus einer Mischung von Benzol und Aceton.

Die aus Alkohol auskrystallisierten Krystalle (Fig. 4 und 5) waren etwa 4 mm groß und zeigten eine charakteristisch dreieckig tafelige Krystalltracht. Sie waren weiters durch Flächenarmut und geringe Glätte der vorhandenen Flächen ausgezeichnet und daher für die Messung nicht besonders geeignet. Aber durch die stets wiederkehrende eigentümliche Verteilung und Ausbildung der Flächen wurden sie für die Zuteilung zur triklin-pedialen Klasse ausschlaggebend, obwohl zwei Achsenwinkel nur um wenige Minuten von 90° abweichen. Stets vorhanden waren an diesen Krystallen die Flächen (Formen):

$$b (010), \pi (\bar{1}\bar{1}0), P (1\bar{1}0), M (\bar{1}\bar{2}0), c (001), \gamma (00\bar{1});$$

dazu kommen noch gelegentlich die Formen

Π ($\bar{1}10$) und α ($\bar{1}00$) mit schmalen Flächen

und sehr selten und schlecht entwickelt die Formen

s (111) und Σ ($1\bar{1}1$).

Von den Flächen der Prismenzone war π ($\bar{1}\bar{1}0$) stets vollkommen glatt, P ($1\bar{1}0$) und M ($1\bar{2}0$) infolge Repetition dieser Flächen parallel zur Z -Achse gestreift und b (010) skelettartig, napfförmig aufgebaut.

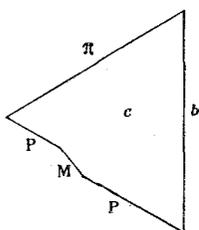


Fig. 4.

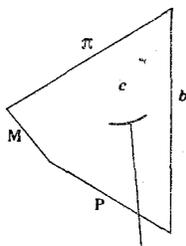


Fig. 5.

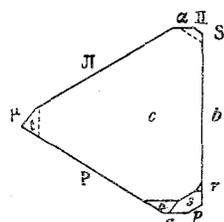


Fig. 6.

Die aus einem Gemisch von Benzol und Aceton erhaltenen Krystalle (Fig. 6) waren klein (1 bis $1\frac{1}{2}$ mm), zeichneten sich aber durch größeren Flächenreichtum und gut entwickelte Flächen aus. Vorherrschend waren wieder die Formen

b (010), π ($\bar{1}\bar{1}0$), P ($1\bar{1}0$), c (001) und γ ($00\bar{1}$),

sämtliche ziemlich gleichmäßig gut ausgebildet, dazu kamen aber immer noch in guter Entwicklung die Formen

a (100), p (110), Π ($\bar{1}10$), μ ($\bar{1}\bar{2}0$), α ($\bar{1}00$),

dagegen fehlte M ($1\bar{2}0$) stets. Weiters wurden dann noch

s (111), r (122), S ($1\bar{1}\bar{1}$), t ($0\bar{2}\bar{1}$) und d (102)

beobachtet. Die sehr gute Entwicklung von s (111) an diesen Krystallen gestattete die Berechnung des Parameterverhältnisses. Als Konstanten wurden gefunden:

$$\alpha = 90^\circ 11', \quad \beta = 95^\circ 6', \quad \gamma = 90^\circ 7';$$

$$a : b : c = 0.60666 : 1 : 1.03745.$$

Die Krystalle sind also pseudomonoklin; für die Zuteilung zur triklin-pedialen Klasse waren die Flächenverteilung und -ausbildung, weiters das später erwähnte optische Verhalten maßgebend.

		Gem. Winkel:	Fehlermittel:
$a : b$	100 : 010	$89^\circ 53'$	$\pm 1\frac{1}{2}'$
$s : c$	111 : 001	$59 \ 55$	± 1
$a : s$	100 : 111	$38 \ 35$	$\pm 1\frac{1}{3}$
$c : b$	001 : 010	$89 \ 49$	± 2
$a : c$	100 : 001	$84 \ 54$	$\pm 1\frac{2}{3}$

Optisches Verhalten:

Parallel zur Basis aufgelegte Blättchen zeigen zu keiner Kante gerade Auslöschung. Zur Kante mit b (010) beträgt die Auslöschungsschiefe etwa 4° , zur Kante mit P ($1\bar{1}0$) etwa 35° und zur Kante mit π ($\bar{1}\bar{1}0$) etwa 27° (Fig. 5).

Auf der Basis tritt fast senkrecht eine Achse aus. Die zugehörige Bisektrix ist die spitze positive. Die Achsenebene liegt um etwa 4° geneigt zur Kante c/b . Da n_β nach der Schröder v. d. Kolk'schen Methode mit etwa 1.56 bestimmt wurde, konnte die wahre Neigung der Achse zur Senkrechten auf (001) aus der 9 bis 10° betragenden scheinbaren mit etwa $61\frac{1}{2}^\circ$ berechnet werden.

Allobetulin-acetat.

1 g reinstes Allobetulin wurde in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es werden so schöne Blättchen vom Schmelzpunkt: 275 bis 276° erhalten.

Berechnet:

$C_{30}H_{49}O (O_2C_2H_3)$	C 79·27, H 10·82; M. 484
$C_{30}H_{51}O (O_2C_2H_3)$	78·94, 11·19; 486
$C_{32}H_{51}O (O_2C_2H_3)$	79·94, 10·66; 510
$C_{33}H_{53}O (O_2C_2H_3)$	80·09, 10·76; 524

Gef.: C 79·03, H 10·51; Molekulargewicht in Naphthalin 450.

Allobetulin-formiat.

5 g Betulin wurden nach dem von Schulze und Pieroh angewandten Verfahren mit der achtfachen Menge 99prozentiger Ameisensäure durch eine Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der rötlich gefärbten Lösung werden die auffallend schweren, beim Schwenken des Kölbchens am Boden ein kratzendes Geräusch erzeugenden Krystalle abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht, getrocknet und zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Letzteres ist notwendig, um das in den Krystallen eingeschlossene Betulin vollkommen zu entfernen. Das Vorhandensein von Betulin zeigt sich am einfachsten beim Verseifungsprodukte. Man findet dann in Alkohol neben den Blättern des Allobetulins die Nadeln von Betulin.

Berechnet:

$C_{30}H_{49}O (O_2CH)$	C 79·08, H 10·71
$C_{30}H_{51}O (O_2CH)$	78·74, 10·16
$C_{32}H_{51}O (O_2CH)$	79·77, 10·55
$C_{33}H_{53}O (O_2CH)$	79·94, 10·66

Gef.: C 79·10, H 10·71.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, dem Herrn Dr. Felix Machatschki, Assistent am min.-petr. Institut der Universität Graz, für die Bereitwilligkeit, mit der er die krystallographische und optische Untersuchung der Krystalle durchgeföhrt, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.