

Ausgeführt mit einer Unterstützung durch die Akademie der Wissenschaften in Wien aus den Erträgen der Czermak-Stiftung

## Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie

### III. Mitteilung<sup>1</sup>

### Über das Betulin (II.)

Von

Otto Dischendorfer und Hubert Grillmayer

Aus dem Institute für Chemie der Nahrungs- und Genußmittel und dem Institute für organisch-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Wie schon der eine von uns mitgeteilt hat,<sup>2</sup> kommt dem Betulin der Birkenrinde die Formel  $C_{30}H_{50}O_2$  zu, wobei mit einer Unsicherheit von zwei Wasserstoffatomen gerechnet werden muß. Diese Annahme stützt sich hauptsächlich auf die genaue Analyse des Mono-brom-betulin-diacetates. Zur selben Formel wurde Vesterberg<sup>3</sup> durch genaue Analysen und Verseifungstitrationen des Betulin-diacetates geführt.

Nun sind aber einerseits Traubenberg,<sup>4</sup> andererseits Schulze und Pieroh<sup>5</sup> auf Grund von Analysen einer Anzahl von Betulin-abkömmlingen sowie durch Verseifungsversuche zu ganz anderen Schlüssen gekommen, nämlich zu den Formeln  $C_{24}H_{40}O_2$ , beziehungsweise  $C_{32}H_{52}O_2$  oder  $C_{33}H_{54}O_2$ .

So erschien es uns zur weiteren Klärung des Problemes wünschenswert, noch schlagendere Beweise für die Richtigkeit unserer Formel zu bringen. Die Feststellung der Summenformel eines hochmolekularen Körpers wie des Betulins ist schwierig, weil die theoretischen Analysenwerte für zwei in Betracht kommende und sich um eine Methylengruppe unterscheidende Formeln, z. B. für  $C_{30}H_{50}O_2$  und  $C_{31}H_{52}O_2$  zu wenig verschieden sind; die Differenz dieser Werte beträgt hier: 0·13% C, 0·10% H, 0·23% O, sie fällt also durchaus in die analytische Fehlergrenze, die wir mit 0·3% annehmen. Auch Ester, wie die Acetate oder die Benzoate, gewähren in dieser Hinsicht keinen Vorteil.

Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist hier aber leicht eine Besserung zu erzielen, wenn man das Molekül in geeigneter Weise

<sup>1</sup> 2. Mitteilung, Monatshefte für Chemie, 46 (1925), 399.

<sup>2</sup> O. Dischendorfer, Mon. f. Chem., 44 (1923), 109; Ber. 55 (1922), 3692.

<sup>3</sup> A. 428 (1922), 246; Ber. 56 (1923), 845.

<sup>4</sup> Journ. d. Russ. Phys. Chem. Gesellschaft 44 (1912), 132, 1202; 49 (1917), 381.

<sup>5</sup> Ber., 55 (1922), 2332.

mit Metallen, mit Halogen usw. belastet.<sup>1</sup> So haben Schulze und Pieroh die Silbersalze der Bernstein- und Phtalestersäuren des Betulins und Allobetulins analysiert. Die theoretischen Unterschiede der Analysenwerte für  $C_{30}H_{48}(O_2C.C_6H_4.CO_2Ag)_2$  und  $C_{31}H_{50}(O_2C.C_6H_4.CO_2Ag)_2$  sind: 0·38% C, 0·12% H, 0·32% Ag, 0·18% O. Leider sind jedoch diese Salze für analytische Entscheidungen wenig geeignet, da sie sich nicht leicht völlig reinigen lassen.

Unser Bestreben war es, analytisch einwandfreie Halogenderivate des Betulins und Allobetulins herzustellen, die einen möglichst sicheren Schluß auf die Summenformel zulassen. Unter den Halogenen verdient das Brom bei weitem den Vorzug; das Chloratom ist im allgemeinen zu leicht, die Jodprodukte aber sind zu zersetzlich. Versuche in dieser Richtung, allerdings ohne positives Ergebnis, haben schon Schulze und Pieroh sowie Traubenberg<sup>2</sup> gemacht. O. Dischendorfer<sup>3</sup> hat außer dem Mono-brom-betulin-diacetate, das auch von Vesterberg<sup>4</sup> gefunden wurde, das Betulin-di-(*p*-brom)benzoat hergestellt. Wir erhielten nunmehr das Allobetulin-(*p*-brom)benzoat, ein Allobetulenol-di-(*p*-brom)benzoat sowie in jüngster Zeit ein Di-brom-allobetulon. Den gemachten Fortschritt zeigt nun folgende Tabelle, die die theoretischen Unterschiede für die angegebenen und die um eine Methylengruppe höheren Formeln angibt.

	C	H	Br	O
Allobetulin-( <i>p</i> -brom)benzoat $C_{30}H_{49}O(OOC.C_6H_4Br)$ .....	0·32	0·13	0·17	0·28
Allobetulenol-di-( <i>p</i> -brom)benzoat $C_{30}H_{46}(OOC.C_6H_4Br)_2$ .....	0·34	0·13	0·33	0·14
Betulin-di-( <i>p</i> -brom)benzoat $C_{30}H_{48}(OOC.C_6H_4Br)_2$ .....	0·35	0·13	0·34	0·14
Mono-brom-betulin-diacetat $C_{30}H_{47}Br(OOC.CH_3)_2$ .....	0·41	0·13	0·30	0·25
Di-brom-allobetulon $C_{30}H_{46}O_2Br_2$ .....	0·58	0·15	0·61	0·12

Namentlich die Werte der letzten Verbindung liegen schon weit außerhalb der Fehlergrenze. Die eben genannten Körper sind sämtlich leicht durch Umkrystallisieren zu reinigen, sie wurden mit großer Sorgfalt von Dr. A. Soltys am medizinisch-chemischen Institute der Universität Graz analysiert. Die Formel des Betulins erscheint hiedurch neuerdings mit bisher unerreichter Klarheit mit  $C_{30}H_{50}O_2$  festgelegt. Nur eine Unsicherheit von zwei Wasserstoffatomen bleibt nach wie vor bestehen, sie läßt sich durch Belastung des Moleküls nicht beseitigen.

<sup>1</sup> Vergl. O. Dischendorfer, Journ. für prakt. Chemie 1926.

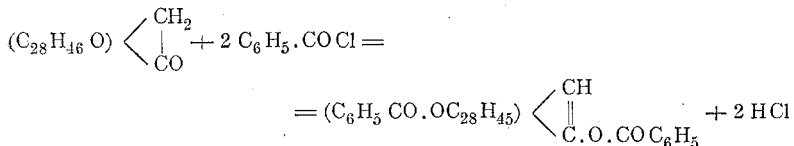
<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> l. c.

Durch Herstellung von Estern des Allobetulins und des Betulins mit *m*-Nitrobenzoesäure und Anissäure wurden die beiden ersteren neuerdings als ein-, beziehungsweise zweisäurige Alkohole erkannt. Bei der Darstellung der Ester ist auf völlige Umsetzung zu achten, wie sie nur bei völliger Lösung, gutem Ausschluß von Wasser und genügend langer Veresterung durchführbar ist. Andernfalls entstehen Gemische der Ester mit Betulin oder Allobetulin, die zu hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte und gedrückte Schmelzpunkte geben und sich durch Umkrystallisieren kaum reinigen lassen.

Viele zyklische Ketone, wie z. B. Menthon, Cyklopentanon, Suberon, die beiden Amyranone usw. werden durch energische Einwirkung von Anhydriden oder Chloriden der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Benzoesäure in die Ester der Enolform übergeführt.<sup>1</sup> Auch das Allobetulon liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder *p*-Brombenzoylchlorid auf 150° Enolester. Dies beweist, daß sich neben der Carbonylgruppe des Allobetulons ein Kohlenstoffatom mit wenigstens einem Wasserstoffatome vorfindet, das die Enolisierung des Ketons ermöglicht.



Merkwürdigerweise tritt hier gleichzeitig ein zweiter Säurerest ins Molekül ein. Ob dieser die vorhandene Ätherbrücke aufsprengt, um sich mit dem Sauerstoff derselben zu verbinden, oder ob er an einer anderen Stelle eingreift, soll untersucht werden.

Das von Schulze und Pieroh gefundene Allobetulon wurde auf gleichem Wege auch von uns erhalten. Die von den genannten Autoren gemachten Analysen stimmen auch auf unsere Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$  recht gut. Durch Bromierung desselben haben wir ein sehr schön krystallisierendes Dibromsubstitutionsprodukt erhalten. Es ist zu erwarten, daß in Analogie zum Kampfer eine dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe vom Brom besetzt wurde. Einen Beweis hiefür gedenken wir bald zu liefern.

Im Anhang sind die Drehwertbestimmungen einiger Substanzen angegeben, die der eine von uns schon in der ersten Mitteilung über das Betulin veröffentlicht hat.

## Experimenteller Teil.

### Betulin-di-anisat.

1.5 g (1 Mol) Betulin wird in 50 g Benzol und 2.5 g Pyridin in der Siedehitze gelöst, nach dem Abkühlen werden 2 g (4 Mol)

<sup>1</sup> Mannich B., 39 (1906) 1594; Hâncu B., 42 (1909), 1052; Schimmel & Co., Ber. 1910, I, 157; A. Zinke, Mon. f. Chem., 42 (1921), 443.

Anissäurechlorid zugegeben und das Gemisch nunmehr am Wasserbade 1 Stunde unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt eine gelbliche dicke Masse, welche in der Kälte zäher und lichter wird. Das Pyridin wird durch Waschen mit Wasser möglichst entfernt, der klebrige Rückstand wird zur Entfernung des überschüssigen Säurechlorids mit Alkohol ausgekocht, wobei er sich in eine pulverige Masse verwandelt. Die Substanz löst sich in Benzol und Pyridin schon in der Kälte, in Eisessig und Alkohol erst bei Siedetemperatur. Schwefelsäure löst mit gelbroter, später dunkelrot werdender Farbe. Liebermanns Cholestolprobe gibt sofort Dunkelrotfärbung, Salkowskys Reaktion Gelb- bis Orangerotfärbung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz konstant bei 192 bis 193° (unkorr.).

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

4·257 mg	Substanz	gaben	12·13 mg	CO <sub>2</sub>	und	3·44 mg	H <sub>2</sub> O;
3·469	»	»	9·90	CO <sub>2</sub>	»	2·88	H <sub>2</sub> O;
3·418	»	»	9·75	CO <sub>2</sub>	»	2·83	H <sub>2</sub> O;
3·165	»	»	1·57	AgJ;			
5·200	»	»	2·47	AgJ;			

Ber. für C<sub>46</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>: 77·69% C, 8·79% H, 8·73% OCH<sub>3</sub>;

gef: 77·71, 77·82, 77·80% C; 9·04, 9·29, 9·27% H; 6·55, 6·28% OCH<sub>3</sub>.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·9444 g Substanz in 35·9485 g Chloroform,  $d = 1·4630$ ,  $\alpha^{17} = +3·68^\circ$ .

$$1 = 1 \text{ dm}, [\alpha]_D^{17} = +49·13^\circ.$$

### Betulin-di-(*m*-nitro)-benzoat.

2 g (1 Mol) Betulin wurden in einem Gemisch von 50 g Benzol und 3 g Pyridin gelöst, nach dem Erkalten mit 3·4 g *m*-Nitrobenzoylchlorid versetzt und am Rückflußkühler 2 Stunden erhitzt. Schon beim Zusatze des *m*-Nitrobenzoylchlorids entstand eine Trübung, die sich beim Kochen zu einem krystallinischen Niederschlage vermehrte. Das Benzol wurde am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in der Reibschale mit Wasser, dann mit Alkohol verrieben, abgesaugt und gewaschen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einem Gemische von Benzol und Alkohol erhält man zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmelzpunkt 267 bis 268° (unkorr.).

Die Substanz ist fast unlöslich in Aceton, Petroläther, Äther und Essigester, schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, bedeutend besser in siedendem Tetrachlorkohlenstoff und in Pyridin, leicht in kaltem Benzol. In Schwefelsäure löst sie sich mit gelbroter Farbe. Salkowsky's Reaktion gibt eine gelbe bis orange gelbe Lösung, Liebermann's Cholestolprobe eine schwache Rosafärbung, die über Nacht in Braunrot übergeht.

Die Substanz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

4·122 mg	Substanz	gaben	10·79 mg	CO <sub>2</sub>	und	2·77 mg	H <sub>2</sub> O;
3·927	»	»	9·30	CO <sub>2</sub>	»	2·46	H <sub>2</sub> O;
6·180	»	»	0·227 cm <sup>3</sup>	N	(20°, 735 mm);		
7·695	»	»	0·283	N	(22°, 735	)	;

Ber. für C<sub>44</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>: 71·30% C, 7·62% H, 3·78% N;  
gef.: 71·39, 71·23% C; 7·52, 7·73% H; 4·14, 4·12% N.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

24·727 mg Substanz in 1·5194 g Chloroform,  $d = 1·4810$ ,  $\alpha^{15} = +0·91^{\circ}$ .  
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{15} = +38·37^{\circ}$ .

### Allobetulin-(*p*-brom)-benzoat.

0·75 g reinstes Allobetulin (1 Mol) wurde in 0·62 g Pyridin (4 Mol) und 20 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst. Nach Zusatz von 1·49 g (4 Mol) *p*-Brombenzoylchlorid wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten krystallisieren große sechseckige, in die Länge gezogene Tafeln bis Nadeln aus. Dieselben werden abfiltriert und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmilzt nach schwachem Sintern bei 276° (unkorr.) Sie ist schwer löslich in Äther, Aceton und Alkohol, leicht in siedendem Benzol; von Tetrachlorkohlenstoff wird sie schon in der Kälte gelöst. Schwefelsäure löst farblos, bei längerem Stehen gelb; Salkowsky's Reaktion gibt erst nach einigen Stunden schwache Gelbfärbung, Liebermann's Cholestolprobe dagegen alsbald bläulichiges Rot.

5·469 mg	Substanz	gaben	14·27 mg	CO <sub>2</sub>	und	4·17 mg	H <sub>2</sub> O;
5·705	»	»	1·694	AgBr.			

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>O<sub>3</sub>Br: 71·00% C, 8·54% H, 12·78% Br.  
gef.: 71·18% C, 8·53% H, 12·64% Br.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

28·94 mg Substanz in 1·57907 g Chloroform,  $d = 1·4764$ ,  $\alpha^{16} = +1·76^{\circ}$ .  
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{16} = +66·24^{\circ}$ .

### Allobetulin-anisat.

1·5 g Allobetulin (1 Mol) wurde in 50 g Benzol und 2·5 g Pyridin gelöst und mit 1 g (2 Mol) Anissäurechlorid 1½ Stunden gekocht. Nach starkem Einengen auf dem Wasserbade und Stehenlassen in der Kälte wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 295° (unkorr.). Die Substanz ist fast unlöslich in Äther, Aceton, Alkohol und Ligroin, sie löst sich beträchtlich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht schon in kaltem Chloroform. Schwefelsäure löst farblos,

bei längerem Stehen gelb; Salkowsky's Reaktion gibt erst nach langem Stehen eine sehr schwache Gelbfärbung, Liebermann's Cholestolprobe sofort ein tiefes Rot.

3·605 mg Substanz gaben 10·44 mg CO<sub>2</sub> und 3·08 mg H<sub>2</sub>O;  
2·895 „ „ 8·37 CO<sub>2</sub> „ 2·52 H<sub>2</sub>O;

Ber. für C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>: 79·10% C, 9·79% H;  
gef.: 78·98, 78·85% C, 9·56, 9·74% H.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

23·151 mg Substanz in 1·5230 g Chloroform,  $d = 1·4770$ ,  $\alpha^{16·5^\circ} = +1·71^\circ$   
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{16·5^\circ} = +77·32^\circ$ .

Die Methoxylbestimmung lieferte hier noch weniger befriedigende Resultate wie beim Betulinanisat. Erst beim Erhitzen auf 270 bis 310° nach Art der Methylimidbestimmung wurde etwas Niederschlag erhalten, der einmal 2·04%, das zweite Mal 3·07% OCH<sub>3</sub> errechnen ließ (theor. 5·38%). Die Ursache dieses Verhaltens muß in dem hohen Schmelzpunkte dieser Körper und ihrer Schwerangreifbarkeit gesucht werden, wodurch leicht unzersetzte Substanzteilchen zurückbleiben.

### Allobetulin-(*m*-nitro)-benzoat.

1·5 g (1 Mol) Allobetulin wurde in einem Gemisch von 40 g Benzol und 2·5 g Pyridin am Wasserbade gelöst und mit 2·55 g (2 Mol) *m*-Nitrobenzoylchlorid 2 Stunden erhitzt. Schon während des Kochens setzten sich am Rande Krystalle ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1·7 g Rohprodukt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man Blätter vom konstanten Schmelzpunkte 277 bis 278° (unkorr.). Dieselben lösen sich kaum in Äther, Petroläther und Aceton, wenig in heißem Alkohol und Benzol, besser in siedendem Eisessig, sehr leicht schon in kaltem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Schwefelsäure gibt erst nach langem Stehen eine schwache Gelbfärbung, Liebermann's Cholestolprobe sofort ein dunkles Weinrot, Salkowsky's Reaktion erst beim Stehen über Nacht sehr schwache Gelbfärbung.

4·032 mg Substanz gaben 11·10 mg CO<sub>2</sub> und 3·25 mg H<sub>2</sub>O;  
3·596 „ „ 9·93 CO<sub>2</sub> „ 2·93 H<sub>2</sub>O;  
5·373 „ „ 0·132 cm<sup>3</sup> N (21°, 738 mm);  
7·782 „ „ 0·181 N (23°, 738 );

Ber. für C<sub>37</sub>H<sub>53</sub>O<sub>5</sub>N: 75·07% C, 9·03% H, 2·37% N;  
gef.: 75·08, 75·31% C, 9·02, 9·12% H, 2·77, 2·61% N.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·7636 g Substanz in 36·0920 g Chloroform,  $\alpha^{20^\circ} = +4·25^\circ$ ,  $d = 1·4506$ ,  
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{20^\circ} = +69·24^\circ$ .

**Allobetulenol-di-benzoat.**

0.5 g Allobetulon wurden mit 2.5  $cm^3$  Benzoylchlorid im Öl-bade durch 1 Stunde auf 150° erhitzt. Man versetzt mit Alkohol, um das überschüssige Benzoylchlorid zu verestern; es fallen feine Nadelchen aus. Diese werden abgesaugt und mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. So erhält man schöne, silbrig glänzende Blättchen von rhombischem bis sechseckigem Umrisse, welche bei 228 bis 230° (unkorr.) schmelzen. Die Substanz erwies sich als halogenfrei. Sie löst sich leicht in Benzol und Chloroform, in der Siedehitze auch ziemlich in Eisessig, sehr schwer dagegen in Alkohol. Schwefelsäure löst farblos, nach längerem Stehen gelb. Liebermann's Cholestolprobe gibt rötlichgelbe Färbungen, Salkowsky's Reaktion schwaches Gelb.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

3.707 mg Substanz gaben 11.06 mg  $CO_2$  und 3.00 mg  $H_2O$ ;

3.942        »        »        11.78     $CO_2$     »        3.13     $H_2O$ .

Ber. für  $C_{44}H_{56}O_4$ : 81.42% C, 8.71% H;

gef.: 81.37, 81.50% C; 9.06, 8.88% H.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

24.850 mg Substanz in 1.4970 g Chloroform,  $d = 1.4774$ ,  $\alpha_{16.5^\circ} = +0.80^\circ$ .

$$1 = 1 \text{ dm, } [\alpha]_D^{16.5^\circ} = +33.16^\circ.$$

Die Verseifung des Esters führte bisher nur zu einem amorphen Produkte.

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

0.2 g Allobetulon werden in 1.2 g p-Brom-benzoylchlorid  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Alkohol versetzt und gekocht, wobei ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle werden flache Nadelchen vom Schmelzpunkte 225° (unkorr.) erhalten. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig und nur sehr schwer in Alkohol.

Die Substanz wurde bei 120° zur Analyse getrocknet.

3.266 mg Substanz gaben 7.86 mg  $CO_2$  und 1.97 mg  $H_2O$ ;

5.238        »        »        12.61     $CO_2$     »        3.21     $H_2O$ ;

4.804        »        »        2.22    AgBr;

4.099        »        »        1.90    AgBr.

Berechnet für  $C_{44}H_{54}O_4Br_2$ : 65.49% C, 6.75% H, 19.82% Br;

gef.: 65.63, 65.66% C; 6.75, 6.86% H; 19.67, 19.73% Br.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

25·19 mg Substanz in 1·80398 g Chloroform,  $d = 1·4840$ ,  $\alpha^{12^\circ} = +0·76^\circ$ ,  
 $l = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{12^\circ} = +37·18^\circ$ .

### Di-brom-allobetulon.

1 g Allobetulon wurde in Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 1 g Brom auf 20 g Chloroform tropfenweise bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Im Anfange verschwindet hiebei die Braunfärbung nur langsam, später wird jeder zugegebene Tropfen sofort entfärbt. Gleichzeitig entwickelt sich viel Bromwasserstoff. Auf 1 Mol Allobetulon werden vier Bromatome verbraucht. Das Chloroform der schwach rötlich gefärbten Lösung wird bei Zimmertemperatur abgedunstet, der hinterbleibende Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen. 1·2 g Rohprodukt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man sehr schöne kompakte Kryställchen bis Säulchen, die sich bei 218° braun färben und bei 220° (unkorr.) unter Zersetzung schmelzen. Auch aus Eisessig läßt sich die Substanz mit Vorteil umkrystallisieren. In Benzol und Chloroform löst sie sich leicht, in Ligroin und Alkohol sehr schwer. Salkowsky's Reaktion gibt schwaches Gelb, das allmählich in Rotbraun übergeht, Liebermann's Cholestolprobe Schwachrosafärbung, die sich zu Dunkelbraunrot verstärkt.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

5·398 mg	Substanz	gaben	11·98 mg	CO <sub>2</sub>	und	3·79 mg	H <sub>2</sub> O;
6·531	»	»	14·41	CO <sub>2</sub>	»	4·42	H <sub>2</sub> O;
4·072	»	»	9·01	CO <sub>2</sub>	»	2·78	H <sub>2</sub> O;
3·896	»	»	8·63	CO <sub>2</sub>	»	2·70	H <sub>2</sub> O;
4·135	»	»	9·13	CO <sub>2</sub>	»	2·94	H <sub>2</sub> O;
4·113	»	»	2·58	AgBr;			
5·001	»	»	3·11	AgBr.			

Ber. für C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>: 60·18<sup>0</sup>/<sub>10</sub> C, 7·75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H, 26·72<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br;  
 gef.: 60·53, 60·18, 60·34, 60·41, 60·22<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; 7·86, 7·57, 7·64, 7·76,  
 7·96<sup>0</sup>/<sub>10</sub> H; 26·69, 26·47<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Br.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

22·537 mg Substanz in 1·4669 g Chloroform,  $d = 1·4836$ ,  $\alpha^{16·5^\circ} = +0·78^\circ$ ,  
 $l = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{16·5^\circ} = +34·75^\circ$ .

Einige Bestimmungen des spezifischen Drehvermögens.

### Mono-brom-betulin-diacetat.

27·38 mg Substanz in 1·63894 g Chloroform,  $d = 1·4761$ ,  $\alpha^{14^\circ} = +0·15^\circ$ .  
 $l = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{14^\circ} = +6·18^\circ$ .



**Betulin-dibenzoat.**

19·08 mg Substanz in 1·22517 g Chloroform,  $d = 1·4764$ ,  $\alpha^{14·5^\circ} = +0·98^\circ$ .  
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{14·5^\circ} = +43·28^\circ$ .

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

27·34 mg Substanz in 1·61647 g Chloroform,  $d = 1·4832$ ,  $\alpha^{16^\circ} = +1·09^\circ$ .  
 $1 = 1 \text{ dm}$ ,  $[\alpha]_D^{16^\circ} = +44·19^\circ$ .

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zum Schlusse sei es mir (O. D.) gestattet, der hohen Akademie der Wissenschaften in Wien für die Zuwendung eines größeren Betrages aus den Erträgen der Czermak-Stiftung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

---