

Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie

(V. Mitteilung¹)

Über das Allobetulin

Von

Otto Dischendorfer und Oskar Polak*

Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Der Versuch, das Betulin zu oxydieren, wurde schon von U. Hausmann² im Jahre 1876 gemacht. Er erhielt bei Anwendung von Chromsäure eine amorphe dreibasische Säure $C_{36}H_{54}O_{16}$, seine „Betulinsäure“, bei stärkerer Oxydation mit Salpetersäure eine ebenfalls amorphe vierbasische Säure $C_{36}H_{52}O_{16}$, die er wegen des bitteren Geschmackes ihrer Salze „Betulinamarsäure“ nannte. Wie J. Traubenberg³ später nachwies, ist diese „Betulinamarsäure“ aber stickstoffhaltig; sie dürfte ein Gemisch von Nitroverbindungen darstellen.

Traubenberg hat durch Oxydation des Betulins mit Chromsäure neben einer bei 195–196° schmelzenden amorphen Betulinsäure ein bei 169–170° schmelzendes, nur sehr langsam kristallisierendes Keton $C_{24}H_{36}O_2$ oder $C_{24}H_{38}O_2$ erhalten, das er durch ein amorphes Phenylhydrazon und ein ebensolches Semicarbazon zu charakterisieren suchte. Ob es sich dabei um einheitliche Körper handelte, ist sehr zweifelhaft. Es ist weder Schulze und Pieroh⁴ noch O. Dischendorfer⁵ gelungen, das Keton in kristallisiertem Zustande wieder zu erhalten. Bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung konnte Traubenberg Essigsäure nachweisen.

Hatte so die Oxydation des säureempfindlichen, leicht verharzenden Betulins⁶ zu keinen einwandfreien Resultaten geführt, so erhielten Schulze und Pieroh durch gelinde Oxydation des isomeren Allobetulins das schön kristallisierende Monoketon Allobetulon vom Schmelzpunkte 230–231° und der Formel $C_{32}H_{50}O_2$ oder $C_{33}H_{52}O_2$, das sie durch ein Oxim und ein

* Ausgeführt mit einer Unterstützung durch die Akademie der Wissenschaften in Wien aus den Erträgen der Mojsisovics-Erbschaft.

¹ 4. Mitteilung, Monatsh. f. Ch. 47, 393 (1926).

² A. 182, 368 (1876).

³ Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. 44, 132, 1202 (1912); C. 1912 I 1815, C. 1913 I 16

⁴ B. 55, 2332 (1922).

⁵ Unveröffentlichte Versuche.

⁶ Das von R. Vesterberg (B 60, 1535 [1927]) kürzlich durch katalytische Reduktion dargestellte Dihydrobetulin dürfte sich weitaus leichter behandeln lassen.

Phenylhydrazon kennzeichneten. Bei der Oxydation des Allobetulinacetates erhielten sie ein Oxyallobetulinacetat $C_{34}H_{52}O_4$ oder $C_{35}H_{54}O_4$, das bei der Verseifung Oxyallobetulin $C_{32}H_{50}O_3$ oder $C_{33}H_{52}O_3$ gab. Auch diese Produkte sind sämtlich gut kristallisiert.

Da inzwischen von O. Dischendorfer⁷ und später von A. Vesterberg⁸ nachgewiesen worden ist, daß dem Betulin und dem mit ihm isomeren Allobetulin die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ zukommt, wobei bloß mit einer Unsicherheit von zwei Wasserstoffatomen gerechnet werden muß, mußten sämtliche Versuche, die bisher unter Zugrundelegung falscher Formeln für das Betulin gemacht worden waren, nachgeprüft werden. Wir haben in der vorliegenden Untersuchung gefunden, daß sich das Oxyallobetulinacetat sowohl mit Chromsäure als auch mit Salpetersäure leicht aus dem Allobetulinacetat erhalten läßt und die Formel $C_{30}H_{47}O_3(OC_2H_5)$ besitzt. Es entsteht also durch Eintritt eines Sauerstoffatoms unter gleichzeitigem Austritt von zwei Wasserstoffatomen⁹. Es liefert durch Verseifung das Oxyallobetulin, dessen Formel wir mit $C_{30}H_{48}O_3$ feststellten. Die Darstellung des letzteren geht nach Schulze und Pieroh vom Betulin über das Allobetulinformiat, das Allobetulin, das Allobetulinacetat und Oxyallobetulinacetat. Dieser langwierige Weg konnte nunmehr bedeutend abgekürzt werden. Das Allobetulinformiat läßt sich nämlich mit Chromsäure zu einem schön kristallisierenden Oxyallobetulinformiat vom Schmelzpunkte 347–348° oxydieren; dieses gibt durch Verseifung leicht Oxyallobetulin. Über dessen Umsetzungen soll demnächst berichtet werden.

Die Analyse des schon von Schulze und Pieroh durch Oxydation aus Allobetulin erhaltenen Allobetulons führte uns zur Formel $C_{30}H_{48}O_2$; sein Schmelzpunkt ließ sich durch wiederholtes Umkristallisieren bis auf 239–241° (unkorr.) erhöhen.

In einem von uns durch Reduktion nach Clemmensen aus Allobetulon dargestellten Körper $C_{30}H_{50}O$ ist der Sauerstoff der Ketogruppe durch zwei Wasserstoffatome ersetzt. Durch diese Reaktion ist die Möglichkeit gegeben, die Funktionen der indifferenten Sauerstoffatome im Allobetulin sowie im Oxyallobetulin für sich zu studieren.

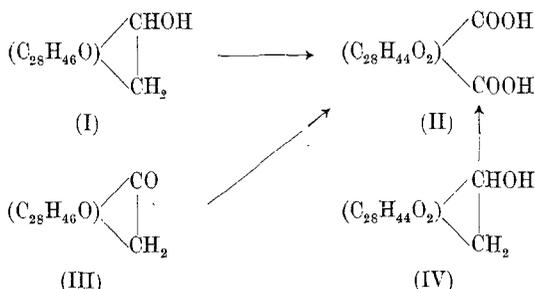
Durch Oxydation von Allobetulin (I) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig erhält man bei Temperaturen unter 0° eine schön kristallisierende Säure vom Schmelzpunkte 283–284°, die sich bei der Titration als zweibasisch erweist. Sie hat nach den Analysen und einer Molekulargewichts-

⁷ B. 55, 3692 (1922); Monatsh. f. Ch. 44, 109 (1923).

⁸ B. 56, 845 (1923); Ark. Kemi, Mineral, Geol. 9, Nr. 27 (1926).

⁹ Der Austritt von zwei Wasserstoffatomen ist nach den Analysen recht wahrscheinlich, läßt sich aber nicht mit völliger Sicherheit behaupten, was natürlich in gleicher Weise auch für die analogen Übergänge von den Amyrinen zu den Oxyamyrienen, vom Lupeol zum Oxylupeole gilt.

bestimmung nach Rast die Formel $C_{30}H_{46}O_6$ (II), enthält also noch sämtliche Kohlenstoffatome. Sie verhält sich gegen Brom gesättigt und läßt sich nicht benzoylieren. Mit Alkohol und Salzsäure werden leicht Dialkylester der Säure gewonnen, die sich durch Verseifung wieder in die Säure rückverwandeln lassen. Dieselbe Säure wird erhalten, wenn Allobetulon (III) in der gleichen Weise oxydiert wird. Der Vorgang läßt sich in folgender Weise darstellen:



Wie ersichtlich, ist also eine $\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$ - bzw. eine $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe zu zwei Carboxylgruppen oxydiert worden, wobei der Ring, in dem sich die genannten Gruppen befanden, aufgesprengt wurde. Gleichzeitig hat aber an einer anderen Stelle im Moleküle Oxydation stattgefunden durch Eintritt eines Sauerstoffatoms und Austritt zweier Wasserstoffatome¹⁰.

Durch Behandlung des Allobetulons mit etwas durch Wasser verdünnter Salpetersäure bei Zimmertemperatur entsteht ein anderer in Lauge unlöslicher Körper, der prachtvoll kristallisiert und die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2O_7$ aufweist. Er ist wahrscheinlich als Dinitro-oxy-allobetulon aufzufassen¹¹.

Es war zu erwarten, daß das bei der Entstehung der Säure außerdem hinzukommende Sauerstoffatom dieselbe Stelle im Moleküle einnimmt wie das bei der Oxydation des Allobetulinacetates, bzw. Allobetulinformiates hinzutretende. Tatsächlich gibt auch Oxy-allobetulin (IV) beim Oxydieren dieselbe Säure, was durch die Schmelzpunkte und die Analysen der Säure wie des daraus dargestellten Dimethylesters einwandfrei bewiesen werden konnte. Wegen ihrer Entstehung aus Oxyallobetulin und ihres strukturellen Zusammenhanges mit demselben wurde der Säure von uns der Name Oxyallobetulin säure gegeben. Sie reduziert bei längerem Erhitzen allmählich ammoniakalische Silbernitratlösung, was vielleicht der Einwirkung der Alkylenoxydgruppen zuzuschreiben ist¹².

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie unter Austritt von einem Mole Wasser leicht in ein prachtvoll kristalli-

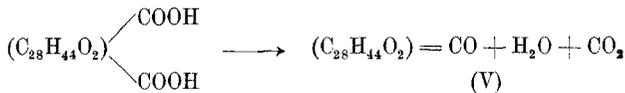
¹⁰ Auch hier gilt das früher Gesagte.

¹¹ Vgl. Fileti, Ponzio, J. pr. Ch. (2) 55, 193.

¹² Vgl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Subst., Berlin 1922, 4. Aufl. S. 913.

sierendes bei 290—292° schmelzendes Anhydrid über, das sich durch Kochen mit verdünnter Essigsäure oder mit Alkalien leicht in die ursprüngliche Säure zurückführen läßt.

Durch Destillation der Oxyallobetulinsäure in Kohlendioxyd bei gewöhnlichem Drucke erhält man bei Temperaturen über 300° ein in großen Blättern kristallisierendes Keton $C_{29}H_{44}O_3$ (V), das ein bei 304—306° schmelzendes Oxim liefert. Es ist durch Abspaltung von einem Molekül Wasser und einem Molekül Kohlendioxyd aus der Säure hervorgegangen.



Aus der Bildung dieses Ketons läßt sich schließen, daß die Oxyallobetulinsäure eine 1·6-, vielleicht aber auch eine 1·7- oder 1·8-Dicarbonsäure ist. Des weiteren läßt sich folgern, daß der bei ihrer Entstehung aufgespaltene Ring aus sechs, bzw. sieben oder acht Kohlenstoffatomen aufgebaut gewesen sein muß¹³. Dieser Schluß hat allerdings zur Voraussetzung, daß bei der Bildung des Ketons keine Umlagerungen des Kohlenstoffskeletts stattfinden¹⁴. In diesem Zusammenhange ist jedenfalls auffällig, daß der spezifische Drehwert des Ketons ($[\alpha]_D = \text{ca. } 153^\circ$) von dem der Oxyallobetulinsäure ($[\alpha]_D = \text{ca. } 57^\circ$) und des Oxyallobetulin-säureanhydrids ($[\alpha]_D = \text{ca. } 86^\circ$) so sehr abweicht.

Die Bildung der Oxyallobetulinsäure beweist, daß sich neben der Ketogruppe des Allobetulons, also auch neben der CHOH-Gruppe des Allobetulins eine CH_2 -Gruppe befindet. Eine weitere Methylengruppe scheint neben der $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe des Allobetulons nicht vorhanden zu sein, da eine nochmalige Abspaltung des Ringes am Keton $C_{29}H_{44}O_3$ mit Salpetersäure unter den normalen Bedingungen nicht gelingt, vielmehr das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten wird.

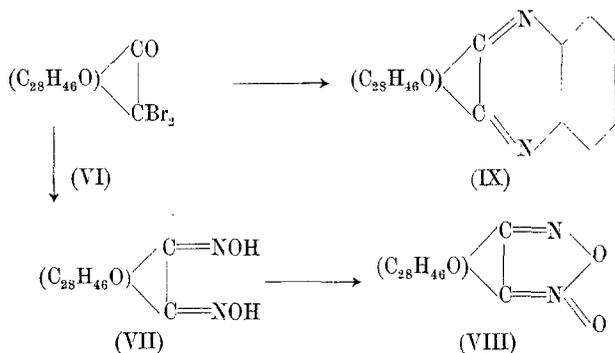
Durch Oxydation des von O. Dischendorfer und H. Grillmayer¹⁵ hergestellten Dibromallobetulons gedachten wir eine bromierte Oxyallobetulinsäure zu erhalten. Wir gelangten aber zu einem prachtvoll kristallisierenden Dibromoxyallobetulon $C_{30}H_{44}O_3\text{Br}_2$, während eine Ringsprengung weder durch kalte noch durch heiße Salpetersäure gelang. In diesem Zusammenhange interessierte uns die Stellung der beim Bromieren des Allobetulons eintretenden Bromatome. Die Entstehung eines bromfreien Dioxims $C_{30}H_{48}N_2O_3$ (VII) bei längerem Kochen mit Hydroxylamin bewies, daß die beiden Bromatome des Dibromallobetulons sich an einem Kohlenstoffatome befinden müssen. Bei der Oxydation dieses Dioxims mit Natriumnitrit in Eisessiglösung erhielten wir ein Furoxan (VIII).

¹³ Blanc, Compt. rend. 144, 1357; Bl. (4) 3, 779.

¹⁴ Vgl. die Bildung des Kampferphorons bei der Destillation des kampfer-sauren Kalkes.

¹⁵ Monatsh. f. Ch. 47, 248 (1926).

Ebenso gelang es uns durch längeres Kochen von Dibromallobetulon mit *o*-Phenylendiamin ein Phenazin $C_{36}H_{30}N_2O$ (IX) zu erhalten.



Dies sind Beweise dafür, daß sich im Dibromallobetulon die beiden Bromatome an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome befinden; es ist also α, α' -Dibromallobetulon. Auch die vorhin erwähnte außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Ringsprengung steht hiemit im besten Einklange, denn auch andere in α -Stellung dihalogenierte Ringketone wie z. B. α, α' -Dibrom-campher lassen sich nur sehr langsam und unter Anwendung stärkster Salpetersäure oxydieren.

Das Allobetulin läßt sich mit Rücksicht auf sein Verhalten bei der Oxydation am besten gewissen Dihydrosterinen anreihen. So gibt sowohl das durch katalytische Reduktion des Cholesterins $C_{27}H_{46}O$ erhaltene Dihydrocholesterin $C_{27}H_{48}O$ ¹⁶ als auch das auf gleichem Wege aus dem isomeren Sitosterin dargestellte Sitostanol¹⁷ bei der Oxydation unter Aufspaltung des die sekundäre Hydroxylgruppe tragenden Ringes Dicarbonsäuren $C_{27}H_{46}O_4$, die sich durch Destillation mit Essigsäureanhydrid in Ketone $C_{26}H_{44}O$ umwandeln lassen. Durch die Absättigung der Doppelbindung mit Wasserstoff wird der sie tragende Ring in den beiden genannten Fällen vor oxydativer Aufspaltung geschützt.

Auch das Betulin besitzt eine Doppelbindung¹⁸. Sie verschwindet bei der Umwandlung des Betulins in das Allobetulin¹⁹, offenbar, indem die eine Hydroxylgruppe des Betulins mit der Doppelbindung unter Bildung eines inneren Äthers reagiert²⁰. Dadurch erscheint nun das Allobetulin gegenüber dem Betulin gesättigt und der Ring, in dem ursprünglich die Doppelbindung vorhanden war, gegen Oxydation gesichert.

¹⁶ Willstätter und Mayer, B. 41, 2199 (1908).

¹⁷ Windaus und Rahlén, Zeitschr. f. physiol. Chem. 101, 223.

¹⁸ O. Dischendorfer, Monatsh. f. Ch. 44, 113 (1923); R. Vesterberg B. 66, 1535 (1927).

¹⁹ Allobetulinacetat nimmt in Chloroform gelöst bei Zimmertemperatur kein Brom auf.

²⁰ O. Dischendorfer und H. Grillmayer, Monatsh. f. Ch. 47, 394 (1926).

Der durch Reduktion nach Clemmensen aus dem Allobetulon erhaltene Körper $C_{30}H_{50}O$ hat sein allerdings sauerstofffreies Analogon im Sitostan¹⁷, dem Reduktionsprodukte des durch Oxydation aus dem Sitostanol erhaltenen Sitostanons.

Der leichte Eintritt eines indifferenten Sauerstoffatoms in das Allobetulin und seine Derivate erinnert an die gleiche Erscheinung bei den gewöhnlich den Harzalkoholen zugezählten Amyrinen sowie dem Lupeol. Aus α - und β -Amyrinacetaten hat A. Vesterberg²¹ die entsprechenden Oxyamyrinacetate erhalten, aus dem Lupeolacetate durch Eintritt eines Hydroxylsauerstoffatoms, sowie eines indifferenten C_ohen²² das Oxylupeolacetat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Oxy-allobetulin-formiat, $C_{31}H_{48}O_4$.

0.4 g Allobetulinformiat werden in 15 cm³ Eisessig gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 0.5 g Chromsäure versetzt. Die Oxydation beginnt sofort. Die sich rasch grün färbende Lösung wird eine Stunde am Drahtnetze unter Rückflußkühlung gekocht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Nadelchen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 347—348° unter Braunfärbung schmelzen.

Sie sind unlöslich in Aceton, Äther und Alkohol, nur schwer löslich in siedendem Eisessig; sie lösen sich leicht in heißem Chloroform und Pyridin sowie in kaltem Benzol. Salkowskys Reaktion gibt nach längerem Stehen intensive Gelbfärbung, Liebermanns Cholestolprobe verläuft negativ.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

2.703 mg Substanz 7.610 mg CO₂, 2.457 mg H₂O
3.560 mg „ 10.030 mg CO₂, 3.168 mg H₂O.

Ber. $C_{31}H_{48}O_4$: C 76.80, H 9.99%.

Gef.: C 76.78, 76.84; H 10.17, 9.95%.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens²³.

0.0079 g Substanz in 2.245 g Chloroform, $d = 1.491$, $\alpha^{180} = +0.30^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +57.4^\circ$

0.0093 g Substanz in 2.102 g Chloroform, $d = 1.491$, $\alpha^{180} = +0.38^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +57.9^\circ$.

Oxy-allobetulin-acetat, $C_{32}H_{50}O_4$.

Diese Verbindung wird durch Oxydation von Allobetulinacetat mittels Chromsäure oder Salpetersäure erhalten. Die erste

²¹ B. 20, 1242 (1887); 23, 3186 (1890); 24, 3834 (1891).

²² R. 28, 368 (1909); C 1910, I 651.

²³ Wegen der schweren Löslichkeit dieser wie der folgenden Substanzen konnten vielfach nur sehr verdünnte Lösungen hergestellt werden, was die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigte, die im übrigen mit großer Sorgfalt von den Herren Dr. Solty's und Dr. Verdino ausgeführt wurden.

der beiden Methoden wurde bereits von Schulze und Pieroh²⁴ benutzt. Da aber deren Analysen- wie spezifische Drehungswerte mit den von uns nach Oxydation des Allobetulinacetates mit Salpetersäure erhaltenen nicht übereinstimmten, wiederholten wir auch den Oxydationsversuch mit Chromsäure.

I. 0.3 g Allobetulinacetat werden in 5 cm³ siedendem Eisessig gelöst und allmählich mit 0.4 g Chromsäure versetzt. Nach dem Nachlassen der kräftigen Oxydation wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei sich das Reaktionsprodukt bereits abzuschcheiden beginnt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol erhält man lange Nadeln, die sich von 335° ab allmählich gelb bis braun färben, ohne zu schmelzen.

Die Substanz ist unlöslich in Äther, Alkohol und Aceton, leicht löslich in siedendem Benzol und Eisessig, schon in der Kälte in Chloroform. Salkowskys Reaktion gibt nach längerem Stehen Gelbfärbung, Liebermanns Reaktion verläuft negativ.

± 347 mg Substanz: 12.307 mg CO₂, 3.910 mg H₂O
 ± 258 mg „ 12.070 mg CO₂, 3.876 mg H₂O.

Ber. C₃₂H₅₀O₄: C 77.05, H 10.11%.
 Gef.: C 77.21, 77.31; H 10.07, 10.19%.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

0.0294 g Substanz in 1.5956 g Chloroform. $d = 1.4721$, $\alpha^{230} = +1.60^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{230} = +60.1^\circ$.

II. 1 g Allobetulinacetat wird portionenweise in 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure (1.52) bei einer Temperatur von -6 bis 0° eingetragen. Die Substanz geht hierbei unter Entwicklung nitroser Gase rasch in Lösung. Die sich alsbald auscheidenden Kristalle werden über Glaswolle abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 0.7 g. Aus heißem Benzol erhält man weiße Nadeln, die sich beim Erhitzen wie unter I. angegeben verhalten. Auch die Löslicheigenschaften und die Farbenreaktionen sind dieselben wie bei I.

6.826 mg Substanz: 19.285 mg CO₂, 6.120 mg H₂O
 5.501 mg „ 15.495 mg CO₂, 4.970 mg H₂O.

Ber. C₃₂H₅₀O₄: C 77.05, H 10.11%.
 Gef.: C 77.05, 76.82; H 10.03, 10.11%.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

0.0110 g Substanz in 2.2420 g Chloroform, $d = 1.492$, $\alpha^{180} = +0.46^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +63.2^\circ$.

0.0096 g Substanz in 1.848 g Chloroform, $d = 1.490$, $\alpha^{180} = +0.48^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +62.0^\circ$.

Die nach I und II erhaltenen Substanzen sind also identisch.

²⁴ B. 55, 2332 (1922).

Die von Schulze und Pieroh durch Elementaranalysen ermittelte Bruttoformel $C_{34}H_{52}O_4$ oder $C_{35}H_{54}O_4$ ist ebenso wie die spezifische Drehungszahl durch unsere auf zwei verschiedenen Wegen gefundenen Werte zu ersetzen.

Oxy-allobetulin, $C_{30}H_{48}O_3$.

Dasselbe läßt sich durch Verseifung seiner Ester leicht gewinnen.

I. 0.3 g Oxy-allobetulin-formiat werden in einem Gemisch von 25 cm^3 normaler alkoholischer Kalilauge und der zur Lösung notwendigen Menge Benzol durch 1½ Stunden unter Rückflußkühlung am Wasserbade gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge der Lösungsmittel fallen feine Nadelchen aus, die durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Erhitzt man die Substanz sehr langsam, so beginnt sie sich bei ungefähr 330° zu bräunen und schmilzt allmählich unter Zersetzung gegen 360°; bei raschem Erhitzen sublimiert sie fast ohne Zersetzung in weißen Nadeln.

Sie ist unlöslich in Äther und Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in siedendem Benzol und Chloroform. Weder Salkowskys noch Liebermanns Reaktion gibt Färbungen.

3.938 mg Substanz: 11.388 mg CO_2 , 3.770 mg H_2O .

Ber. $C_{30}H_{48}O_3$: C 78.88, H 10.60 %.

Gef.: C 78.87, H 10.71 %.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.01085 g Substanz in 1.547 g Pyridin, $d = 0.9853$, $\alpha^{180} = +0.32^\circ$, $l = 1 dm$,
 $[\alpha]_D^{180} = +46.6^\circ$.

0.01050 g Substanz in 1.153 g Pyridin, $d = 0.9854$, $\alpha^{180} = +0.43^\circ$, $l = 1 dm$,
 $[\alpha]_D^{180} = +48.3^\circ$.

II. In der analogen Weise läßt sich Oxy-allobetulin auch aus seinem Acetat gewinnen, wie dies schon Schulze und Pieroh gezeigt haben.

5.217 mg Substanz: 15.080 mg CO_2 , 5.030 mg H_2O

3.535 mg „ 10.240 mg CO_2 , 3.325 mg H_2O .

Ber. $C_{30}H_{48}O_3$: C 78.88, H 10.60 %.

Gef.: C 78.83, 79.00; H 10.79, 10.53 %.

Oxy-allobetulin hat also nicht eine der von Schulze und Pieroh vorgeschlagenen Formeln $C_{32}H_{50}O_3$ oder $C_{33}H_{52}O_3$, sondern $C_{30}H_{48}O_3$, wobei höchstens mit einer Unsicherheit von zwei Wasserstoffatomen zu rechnen ist.

Oxy-allobetulin-säure, $C_{30}H_{46}O_6$.

In ein Gemisch von 15 cm^3 Eisessig und 25 cm^3 rauchender Salpetersäure (1.52) wird bei einer Temperatur von -4 bis -6°

allmählich 1 g Allobetulin eingetragen, das rasch in Lösung geht. Man läßt fünf Stunden unter Kühlung stehen und gießt hierauf in viel kaltes Wasser ein. Das lichtgelbe, amorphe Produkt (0·8 g) wird in Alkohol gelöst und in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden feinen Nadelchen schmelzen bei 283—284° unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Sie lösen sich leicht in Natronlauge und Ammoniak und werden durch Säuren wieder gefällt. Ebenso lösen sie sich leicht schon in der Kälte in Äther, Aceton, Pyridin, Alkohol und Chloroform; sie sind schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Zum Umkristallisieren bedient man sich mit Vorteil der mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wobei durch Wasserzusatz zu den heißen Lösungen durchwegs weiße Nadelchen erhalten werden. Salkowskys Reaktion gibt erst nach langem Stehen eine schwach gelbliche, Liebermanns Reaktion überhaupt keine Färbung.

Die Substanz ist stickstofffrei. Zur Analyse wurde sie dreimal aus verdünntem Alkohol und Aceton umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

4·737 mg Substanz: 12·450 mg CO₂, 3·870 mg H₂O
6·214 mg „ 16·280 mg CO₂, 4·875 mg H₂O.

Ber. C₃₀H₄₆O₆: C 71·66, H 9·23%.
Gef.: C 71·68, 71·45; H 9·14, 8·78%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·0256 g Substanz in 1·9906 g Pyridin, $d = 0·9875$, $\alpha^{180} = +0·71^{\circ}$, $l = 1 \text{ dm}$.
 $[\alpha]_D^{180} = +56·63^{\circ}$.

0·0167 g Substanz in 1·0412 g Pyridin, $d = 0·9833$, $\alpha^{18} = +0·90^{\circ}$, $l = 1 \text{ dm}$.
 $[\alpha]_D^{180} = +57·98^{\circ}$.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:
0·0045 g Subst. in 0·1057 g Kampher²⁵ gaben $\Delta = 3·3^{\circ}$.

Ber. C₃₀H₄₆O₆: $M = 502$.
Gef.: 516.

Titration der Säure: 0·4658 g Säure, verbrauchten 18·28 cm³ $\frac{n}{10}$ Natronlauge; 0·3365 g Säure verbrauchten 13·13 cm³ Lauge. Phenolphthalein als Indikator.

Ber. C₂₈H₄₄O₂(COOH)₂: COOH 17·92%.
Gef.: COOH 17·66, 17·56%.

Versuche, die Säure nach Schotten-Baumann zu benzylieren, verliefen ebenso negativ wie ein Bromierungsversuch, bei dem sie, in Eisessig gelöst, mit überschüssigem Brom drei Stunden am Drahtnetz gekocht wurde.

²⁵ Wegen der geringen Löslichkeit der Säure mußte eine größere Menge Kampher verwendet werden.

Di-methyl-ester der Oxy-allobetulin-säure,
 $C_{32}H_{50}O_6$.

In eine Lösung von 0·3 g Oxy-allobetulin-säure in 20 cm^3 kaltem Methylalkohol wird trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dann wird am Wasserbade in einem Kölbchen mit eingeschlif-fenem Rückflußkühler fünf Stunden erhitzt, wobei sich allmählich Kristalle abzuschneiden beginnen. Aus verdünntem Alkohol erhält man Blättchen vom Schmelzpunkte 230—231°.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Me-thylalkohol, Aceton, Benzol, Äther und Chloroform. Sal-kowskys und Liebermanns Reaktion gaben keine Fär-bungen.

4·947 mg Substanz: 13·095 mg CO_2 , 4·050 mg H_2O
 4·465 mg „ 11·800 mg CO_2 , 3·690 mg H_2O .
 Ber. $C_{32}H_{50}O_6$: C 72·40, H 9·50%.
 Gef.: C 72·19, 72·08; H 9·16, 9·24%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·0122 g Substanz in 0·6811 g Pyridin, $d = 0·9894$, $\alpha^{180} = +0·85^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +48·8^\circ$.
 0·0152 g Substanz in 0·7807 g Pyridin, $d = 0·9884$, $\alpha^{180} = +0·92^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +48·7^\circ$.

Di-äthyl-ester der Oxy-allobetulin-säure,
 $C_{34}H_{54}O_6$.

Die Darstellung erfolgt analog der des Dimethylesters. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Blättchen schmelzen bei 191—193°. Die Löslichkeit wie die Farbreaktionen gleichen denen des Dimethylesters.

4·630 mg Substanz: 12·380 mg CO_2 , 3·890 mg H_2O
 4·756 mg „ 12·745 mg CO_2 , 4·070 mg H_2O .
 Ber. $C_{34}H_{54}O_6$: C 73·06, H 9·74%.
 Gef.: C 72·92, 73·08; H 9·40, 9·57%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·0131 g Substanz in 0·6818 g Pyridin, $d = 0·9843$, $\alpha^{180} = +1·02^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +54·97^\circ$.
 0·0165 g Substanz in 0·6776 g Pyridin, $d = 0·9856$, $\alpha^{180} = +1·24^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +52·92^\circ$.

Verseifung des Di-äthyl-esters der Oxy-allo-betulin-säure.

0·2 g Di-äthyl-ester der Säure werden in 20 cm^3 alkoholischer 1 n. Kalilauge im Laufe von drei Stunden am Wasserbade verseift.

Durch Verdünnen mit Wasser, Fällern mit Salzsäure und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man bei 283—284° schmelzende laugenlösliche Nadelchen, die sich auch durch den Mischschmelzpunkt als identisch erwiesen mit Oxy-allobetulin-säure.

Anhydrid der Oxy-allobetulin-säure, $C_{30}H_{44}O_5$.

0.2 g Oxy-allobetulin-säure werden mit der 20—25fachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Drahtnetze mit eingeschlifftem Kühlrohr gekocht. Beim Abkühlen fallen aus der Lösung schöne sechseckige Blätter aus, die bereits nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid rein sind und konstant bei 290—292° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Sie sind unlöslich in kalter wässriger Lauge, in heißer Lauge gehen sie langsam in Lösung. Benzol und Chloroform lösen schon in der Kälte leicht, Alkohol, Aceton und Eisessig erst in der Siedehitze. Die Phytosterinreaktionen nach Salkowsky und Liebermann verliefen negativ.

4.935 mg Substanz: 13.522 mg CO_2 , 3.955 mg H_2O

1.299 mg „ 11.765 mg CO_2 , 3.460 mg H_2O .

Ber. $C_{30}H_{44}O_5$: C 74.33, H 9.15 %.

Gef.: C 74.73, 74.64; H 8.97, 9.00 %.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.00936 g Substanz in 1.161 g Pyridin, $d = 0.9780$, $\alpha^{180} = +0.67^\circ$, $l = 1 \text{ dm}$,
 $[\alpha]_D^{180} = +85.7^\circ$.

0.01474 g Substanz in 1.232 g Pyridin, $d = 0.9783$, $\alpha^{180} = +1.00^\circ$, $l = 1 \text{ dm}$,
 $[\alpha]_D^{180} = +86.4^\circ$.

Die Rückverwandlung des Anhydrids in die Säure gelingt leicht durch Lösen und Kochen des ersteren in mit Wasser verdünnter Essigsäure.

Destillation der Oxy-allobetulin-säure,
 Keton $C_{20}H_{34}O_5$.

0.3 g Oxy-allobetulin-säure werden aus einem in einem Rohr mit Luftbad befindlichen Porzellanschiffchen im Kohlendioxidstrome destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 260° beginnt sich Wasser abzuschcheiden, bei 310° beginnt die Sublimation, der größte Teil der Substanz sublimiert über 360° in großen rhombischen Blättern. Im Porzellanschiffchen bleibt nur ein sehr geringer kohligter Rückstand. Das Sublimationsrohr wird auf ein Kölbchen mit siedendem Alkohol aufgesetzt, wobei die Kristalle nach längerem Kochen durch den rückfließenden Alkohol gelöst werden. Aus Alkohol erhält man Blätter mit rhombischem Umrisse, die bei 340—342° unter Braunfärbung schmelzen.

Die Substanz löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Aceton, Pyridin und

Chloroform. Liebermanns Reaktion gibt nach längerem Stehen schwache Rosafärbung.

4·734 mg Substanz: 13·755 mg CO₂, 4·255 mg H₂O

4·907 mg „ 14·260 mg CO₂, 4·430 mg H₂O.

Ber. C₂₉H₄₄O₃: C 79·03, H 10·07%.

Gef.: C 79·36, 79·26; H 10·06, 10·10%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·0164 g Substanz in 2·5059 g Pyridin, $d = 0·9833$, $\alpha^{180} = +0·98^{\circ}$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +153·3^{\circ}$.

0·0106 g Substanz in 1·7565 g Pyridin, $d = 0·9823$, $\alpha^{180} = +0·90^{\circ}$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +152·8^{\circ}$.

Oxim des Ketons C₂₉H₄₄O₃, C₂₉H₄₅O₃N.

0·2 g des eben beschriebenen Sublimationsproduktes der Oxyallobetulin-säure werden in siedendem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0·2 g essigsäurem Hydroxylamin versetzt. Nach mehrstündigem Kochen erhält man beim Abkühlen weiße verfilzte Nadelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 304—306° unter Rotbraunfärbung und starker Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz löst sich leicht in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht schon in der Kälte in Benzol, Aceton, Pyridin und Chloroform. Sie gibt nicht die Farbenreaktionen der Phytosterine.

Zur Analyse wurde bei 90° im Vakuum getrocknet.

4·535 mg Substanz: 12·655 mg CO₂, 3·995 mg H₂O

3·012 mg „ 0·091 cm³ N (20°, 727 mm).

Ber. C₂₉H₄₅O₃N: C 76·42, H 9·96, N 3·07%.

Gef.: C 76·10, H 9·86, N 3·36%.

Allo-betulon, C₃₀H₄₈O₂.

Dieses schon von Schulze und Pieroh hergestellte und als C₃₂H₅₀O₂ oder C₃₃H₅₂O₂ formulierte Keton wird leicht erhalten, wenn man 1 g Allobetulin in 30 cm³ siedendem Eisessig löst und zu der auf 60° abgekühlten Lösung nach und nach 1 g Chromsäure hinzugibt. Nach einstündigem Stehen bei 60° wird mit Wasser gefällt. Aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt sich durch wiederholtes Umkristallisieren bis auf 239—241° erhöhen läßt. (Sch. u. P. 230—231.)

Die Substanz löst sich schwer in Äther, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in siedendem Benzol und Aceton sowie in kaltem Chloroform und Pyridin.

4·470 mg Substanz: 13·405 mg CO₂, 4·385 mg H₂O

3·900 mg „ 11·690 mg CO₂, 3·730 mg H₂O.

Ber. C₃₀H₄₈O₂: C 81·75, H 10·98%.

Gef.: C 81·79, 81·75; H 10·98, 10·70%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·02250 *g* Substanz in 1·0588 *g* Pyridin, $d = 0·9724$, $\alpha^{210} = +1·52^{\circ}$, $l = 1$ *dm*,
 $[\alpha]_D^{210} = +75·1^{\circ}$.

Reduktion des Allobetulons nach Clemmensen,
 $C_{30}H_{50}O$.

0·7 *g* Allobetulon werden in 25 *cm*³ siedendem Eisessig gelöst und mit 5 *cm*³ konzentrierter Salzsäure und 2 *g* amalgamiertem Zink acht Stunden am Drahtnetze mit aufgeschliffenem Kühler erhitzt. Nach je einer Stunde werden 2 *cm*³ konzentrierte Salzsäure und, wenn etwas der Substanz ausgefallen sein sollte, die zur Lösung nötige Essigsäure hinzugefügt. Nach dem Abfiltrieren vom Zink und Abkühlen werden die ausgeschiedenen Kristalle gut mit Wasser gewaschen. Aus Alkohol erhält man große Nadeln, die unzersetzt sublimieren und bei 232—233° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Substanz ist in der Hitze leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in der Kälte schon in Aceton, Chloroform, Benzol und Pyridin. Salkowskys Reaktion gibt nach längerem Stehen Gelbfärbung, Liebermanns Reaktion ziemlich rasch Rotviolett-färbung.

Zur Analyse wurde im Vakuum drei Stunden bei 100° getrocknet.

4·413 *mg* Substanz: 13·605 *mg* CO₂, 4·565 *mg* H₂O.

Ber. C₃₀H₅₀O: C 84·42, H 11·82%.

Gef.: C 84·08, H 11·57%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·01000 *g* Substanz in 1·816 *g* Pyridin, $d = 0·9841$, $\alpha^{180} = +0·24^{\circ}$, $l = 1$ *dm*,
 $[\alpha]_D^{180} = +44·5^{\circ}$.

0·00692 *g* Substanz in 1·140 *g* Pyridin, $d = 0·9849$, $\alpha^{180} = +0·27^{\circ}$, $l = 1$ *dm*,
 $[\alpha]_D^{180} = +45·4^{\circ}$.

Einwirkung von Salpetersäure auf Allobetulon.

Je nach den Versuchsbedingungen wurden zwei verschiedene Körper erhalten:

I. 1 *g* Allobetulon wird mit einer Mischung von 35 *cm*³ rauchender Salpetersäure (1·50) und 5 *cm*³ Wasser bei Zimmertemperatur ohne Kühlung versetzt, wobei das Keton unter Entwicklung von nitrosen Gasen in Lösung geht. Sobald sich die Reaktion gemäßigt hat, wird in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Glasrohr am Wasserbade drei bis vier Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser gefällt. Aus verdünntem Eisessig erhält man Blättchen von rhombischem Umriss und vom Schmelzpunkte 223—224° (unter Zersetzung). Die spitzen Enden derselben zeigen mitunter durch einspringende Ecken Zwillingbildungen an.

Die Substanz ist unlöslich in Lauge wie in Äther, schwer löslich in Ligroin, Alkohol, Benzol, Pyridin und Xylol, leicht löslich in heißem Aceton, Eisessig und Chloroform. Salkowskys Reaktion gibt nach längerem Stehen Gelbfärbung, Liebermanns Reaktion verlief negativ.

Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

4·892 mg	Substanz:	11·825 mg	CO ₂ ,	3·420 mg	H ₂ O
5·360 mg	„	12·930 mg	CO ₂ ,	3·880 mg	H ₂ O
4·438 mg	„	10·751 mg	CO ₂ ,	3·190 mg	H ₂ O
7·701 mg	„	0·347 cm ³	N (22°, 731 mm)		
4·897 mg	„	0·233 cm ³	N (22°, 733 mm)		

Ber. C₃₀H₄₄N₂O₇: C 66·13, H 8·15, N 5·15 %.

Gef.: C 65·92, 65·89, 66·06; H 7·82, 8·08, 8·04; N 5·02, 5·31 %.

II. 1 g Allobetulon wird in 25 cm³ konzentrierte Salpetersäure (1·52) bei —4 bis —6° portionenweise eingetragen, wobei es in Lösung geht. Nach einstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt. Man erhält so ein weißes kristallinisches Produkt, das bis auf geringe Reste laugenlöslich ist. Aus Alkohol erhält man beim Verdünnen mit Wasser weiße Nadelchen vom Schmelzpunkte 281—283°, die sich durch Mischschmelzpunkt und Analyse mit Oxy-allobetulin-säure identifizieren ließen.

5·011 mg Substanz: 13·143 mg CO₂, 4·180 mg H₂O.

Ber. C₃₀H₄₆O₆: C 71·66, H 9·23 %.

Gef.: C 71·53; H 9·33 %.

Di-oxim aus Di-brom-allobetulon, C₃₀H₄₅N₂O₃.

0·3 g Dibrom-allobetulon werden in 20 cm³ siedendem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0·3 g essigsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach fünfstündigem Kochen und Einengen der Lösung erhält man feine Nadelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 194—196° unter starker Gasentwicklung schmelzen.

Sie lösen sich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht schon bei Zimmertemperatur in Benzol, Pyridin und Chloroform. Die Substanz ist bromfrei. Salkowskys Reaktion zeigt nach längerem Stehen Gelbfärbung, Liebermanns Reaktion sofort Rotfärbung. Zur Analyse muß die Substanz bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, um hartnäckig anhaftenden Kristallalkohol völlig zu entfernen.

4·484 mg	Substanz:	12·265 mg	CO ₂ ,	4·220 mg	H ₂ O
4·015 mg	„	11·003 mg	CO ₂ ,	3·520 mg	H ₂ O
3·320 mg	„	0·175 cm ³	N (22°, 725 mm).		

Ber. C₃₀H₄₈N₂O₃: C 74·32; H 9·99; N 5·78 %.

Gef.: C 74·60, 74·78; H 10·53, 9·81; N 5·82 %.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0·00851 g Substanz in 0·9172 g Pyridin, $d = 0·9804$, $\alpha^{180} = +0·70^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +77·6^\circ$.

0·01112 g Substanz in 0·8364 g Pyridin, $d = 0·9806$, $\alpha^{180} = +1·00^\circ$, $l = 1$ dm,
 $[\alpha]_D^{180} = +77·7^\circ$.

Furoxan aus dem Dioxim $C_{30}H_{46}N_2O_3$, $C_{30}H_{46}N_2O_3$.

0·1 g des eben beschriebenen Dioxims aus Dibromallobetulon werden in 3 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 0·04 g Natriumnitrit in einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach Beendigung der auftretenden Gasentwicklung wird kurz am Drahtnetze erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und verdünntem Aceton erhält man weiße Nadelchen, die bei 255° sintern und bei 258—261° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol, schon in der Kälte in Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform. Salkowskys Reaktion gibt nach längerem Stehen schwache Gelbfärbung, Liebermanns Reaktion schwache Rosafärbung.

Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

4·240 mg Substanz: 11·570 mg CO₂, 3·575 mg H₂O

4·095 mg „ 11·180 mg CO₂, 3·500 mg H₂O

3·070 mg „ 0·153 cm³ N (20°, 732 mm).

Ber. $C_{30}H_{46}N_2O_3$: C 74·63; H 9·61; N 5·81%.

Gef.: C 74·42, 74·46; H 9·43, 9·56; N 5·59%.

Phenazin aus Dibromallobetulon, $C_{36}H_{50}N_2O$.

0·2 g Di-brom-allobetulon werden in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 0·07 g o-Phenylendiamin und einer Messerspitze wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt und zehn Stunden am Wasserbade gekocht. Durch Einengen und Fällern mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure erhält man ein braunes amorphes bromfreies Produkt. Dasselbe kristallisiert aus verdünntem Aceton in hellbraunen Nadeln, die bei 265° sintern und zwischen 269 und 273° unter starker Gasentwicklung schmelzen.

Die Substanz ist löslich in heißem Ligroin sowie schon in der Kälte in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Pyridin und Chloroform.

Zur Analyse wurde bei 105° zwei Stunden im Vakuum getrocknet.

3·985 mg Substanz: 11·930 mg CO₂, 3·420 mg H₂O

3·055 mg „ 0·152 cm³ N (20°, 724 mm).

Ber. $C_{36}H_{50}N_2O$: C 82·07; H 9·57; N 5·31%.

Gef.: C 81·65; H 9·60; N 5·52%.

Es erscheint somit erwiesen, daß die Bromierung des Allo-betulons zu einem α, α' -Dibrom-allobetulon geführt hatte.

α, α' -Dibrom-oxy-allobetulon, $C_{30}H_{44}Br_2O_3$.

0.2 g Dibromallobetulon werden in ein Gemisch von 3 cm^3 Eisessig und 5 cm^3 rauchender Salpetersäure (1:52) nach und nach bei -4 bis -6° eingetragen, wobei sich die Substanz langsam löst. Nach vierstündigem Stehen in der Kältemischung wird mit Wasser gefällt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man prachtvolle große Nadeln, die sich beim Erhitzen allmählich von etwa 258° an dunkel färben und unter starker Zersetzung zwischen 300 und 310° schmelzen.

Sie sind laugenunlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther und Pyridin, leicht löslich in heißem Benzol.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4.132 mg Substanz: 8.905 mg CO_2 , 2.675 mg H_2O

4.215 mg " 9.100 mg CO_2 , 2.770 mg H_2O

5.407 mg " 3.300 mg AgBr

4.402 mg " 2.695 mg AgBr.

Ber. $C_{30}H_{44}Br_2O_3$: C 58.81; H 7.24; Br 26.11%.

Gef.: C 58.78, 58.88; H 7.24, 7.35; Br 25.97, 26.05%.

Oxydation des Oxy-allo-betulins zur Oxy-allo-betulin-säure, $C_{30}H_{46}O_6$.

0.4 g Oxy-allo-betulin werden allmählich in ein Gemisch von 6 cm^3 Eisessig und 10 cm^3 rauchender Salpetersäure (1:50) bei -4 bis -6° eingetragen. Die Substanz geht sofort in Lösung. Nach fünfständigem Stehen wird mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 283 — 284° .

3.500 mg Substanz: 9.250 mg CO_2 , 2.880 mg H_2O

4.052 mg " 10.700 mg CO_2 , 3.285 mg H_2O .

Ber. $C_{30}H_{46}O_6$: C 71.66, H 9.23%.

Gef.: C 72.08, 72.02; H 9.21, 9.07%.

Zur genauen Identifizierung der so erhaltenen Oxy-allo-betulin-säure wurde noch der Dimethylester hergestellt. Er schmilzt bei 230 — 231° und erweist sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem Dimethylester der Oxy-allo-betulin-säure.

4.477 mg Substanz: 11.845 mg CO_2 , 3.725 mg H_2O .

Ber. $C_{32}H_{50}O_6$: C 72.40; H 9.50%.

Gef.: C 72.16; H 9.31%.

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