

Untersuchungen auf dem Gebiete der Phytochemie

(VI. Mitteilung¹)

Über das Allobetulin

Von

Otto Dischendorfer und Hugo Juvan²

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1930)

Gelegentlich des Versuches, das Betulin — ähnlich wie es mit Erfolg mit dem Cholesterin geschehen ist³ — durch Palladium und aktive Kohle zu dehydrieren, wurde neben einem wegen Materialmangels bisher nicht in seine Bestandteile zerlegten öligen Gemische in einer Ausbeute von ungefähr fünf Prozenten Apo-allobetulin erhalten, das bei diesem Versuche zum größten Teile in den Kolbenhals hineinsublimierte. Diese Beobachtung war der Anlaß, zu versuchen, ob nicht der Übergang vom Betulin zum Apo-allobetulin, der bisher ziemlich umständlich über das Allobetulinformiat und das Allobetulin erreicht wurde⁴, direkt in einer einzigen Operation durchgeführt werden könne. Nach einigen Fehlversuchen wurde in der Fullererde der geeignete Katalysator gefunden, der bereits bei genügend tiefer Temperatur, der Siedetemperatur des Xylols, diese Umwandlung in einigen Stunden vermittelt.

Die Reaktion vollzieht sich in zwei Stufen, deren erste die Isomerisierung des Betulins zum Allobetulin, deren zweite die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Allobetulin $C_{30}H_{50}O_2$ zum Apo-allobetulin $C_{30}H_{48}O$ umfaßt. Bei vorzeitiger Unterbrechung des Versuches läßt sich eine nicht unbeträchtliche Menge Allobetulin isolieren. Die Ausbeuten an Apo-allobetulin sind bei diesem Verfahren wesentlich höher (64%) als bei dem älteren (30%). Der Arbeitsvorgang ist zudem so abgekürzt, daß das Apo-allobetulin nunmehr zu den leicht zugänglichen Betulinabkömmlingen zu rechnen ist.

Schulze und Pieroh⁵ hatten gemäß ihrer Betulinformel $C_{32}H_{52}O_2$ oder $C_{33}H_{54}O_2$ für Apo-allobetulin die Formel

¹ Monatsh. Chem. 57, V. Mitteilung, 1929, S. 995, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, V. Mitteilung, 1929, S. 995. ² Ausgeführt mit einer Unterstützung durch die Akademie der Wissenschaften in Wien aus den Erträgen des Goldschmiedt-Legates.

³ O. Diels und W. Gädke, Ber. D. ch. G. 53, 1925, S. 1231.

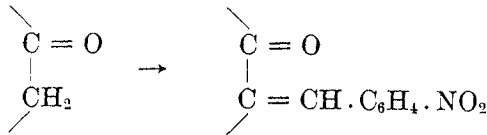
⁴ H. Schulze und K. Pieroh, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2339. ⁵ Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2332.

$C_{32}H_{50}O$ oder $C_{33}H_{50}O$ in Betracht gezogen. Sie muß nunmehr entsprechend der inzwischen ausführlich begründeten Betulinformel $C_{30}H_{50}O_2$ ⁶ mit $C_{30}H_{48}O$ angenommen werden.

Versuche, den strukturellen Zusammenhang zwischen dem Allobetulin und dem Apo-allobetulin klarzustellen, haben bisher zu keinem greifbaren Ergebnisse geführt. Auch die neue, unter milden Bedingungen und namentlich ohne Anwendung von sauren Reagentien ⁷ verlaufende Darstellungsweise des Apo-allobetulins schließt nämlich keineswegs die Möglichkeit einer Umlagerung des im Allobetulin vorhandenen Kohlenstoffskeletts aus. So wurde erst jüngst gezeigt ⁸, daß z. B. Borneol unter ähnlichen Bedingungen, nämlich bereits beim Sieden (Sp. 212°) mit 5% Frankonit unter Wasserabspaltung und Umlagerung seines Kohlenstoffgerüsts in Camphen übergeht. Hier müssen also erst neue Untersuchungen Klarheit schaffen.

Die Reaktion der Wasserabspaltung mittels Fullererde ließ sich in analoger Weise auch beim Oxy-allobetulin $C_{30}H_{48}O_3$ durchführen. Sie liefert das in langen Nadeln kristallisierende Apo-oxy-allobetulin vom Fp. 309°, das seinerseits zum Apo-allobetulin im gleichen Verhältnisse steht, wie das Oxy-allobetulin zum Allobetulin.

Das Vorhandensein einer Methylengruppe neben der Carbonylgruppe des Allobetulons wurde bereits auf verschiedenem Wege bewiesen. So gab das Allobetulin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder *p*-Brom-benzoylchlorid Enolester ⁹. Bei seiner Bromierung entstand das Dibromallobetulon ⁹, das durch Darstellung eines Furoxans ¹⁰ sowie eines Phenazins ¹⁰ als $\alpha\alpha'$ -Halogenderivat gekennzeichnet wurde. Auch die Oxydation zur Oxy-allobetulinsäure ¹⁰ liefert einen Beweis für die Existenz einer Methylengruppe in Nachbarstellung zur funktionellen Gruppe CO. Ein neuer Beweis wurde in der vorliegenden Untersuchung erbracht durch die Darstellung einer schön kristallisierenden *m*-Nitrobenzylidenverbindung $C_{37}H_{51}NO_4$ des Allobetulons vom Fp. 137—139°:

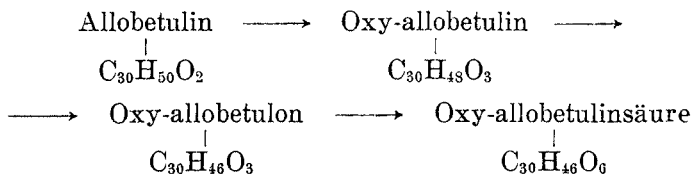


Der nach O. Wallach ¹¹ besonders geeignete *m*-Nitro-benzaldehyd reagiert hier nur bei Gegenwart von Mineralsäuren in

⁶ O. Dischendorfer und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 44, 1923, S. 109; 47, 1926, S. 241, 419; 51, 1929, S. 43, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 132, 1923, S. 109; 135, 1926, S. 241, 419; 137, 1928, S. 995. ⁷ O. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 19. ⁸ Fabr. auf Akt. vorm. E. Schering und E. Freund, D.R.P. 451.535. ⁹ O. Dischendorfer und H. Grillmayer, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 247, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 247. ¹⁰ O. Dischendorfer und O. Polak, Monatsh. Chem. 57, 1929, S. 43, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 995. ¹¹ Terpene und Campher, 2. Aufl. S. 111.

der angegebenen Weise, mit alkalischen Mitteln erfolgt keine Kondensation.

Die gelinde Oxydation des Oxy-allobetulins mit Chromsäureanhydrid in Eisessig führte zum neuen Keton Oxy-allobetulon $C_{30}H_{46}O_3$ von Fp. 341—342°, das durch ein Oxim $C_{30}H_{47}NO_3$ (Nadeln vom Fp. 333—337°) und ein Semikarbazon $C_{31}H_{49}N_3O_3$ (gefiederte Blättchen vom Fp. 301°) charakterisiert werden konnte. Die weitere Oxydation des Oxy-allobetulons mit Salpetersäure lieferte Oxy-allobetulinssäure. Das Oxy-allobetulon ist also ein bisher nicht gefaßt gewesenes Zwischenprodukt der Oxydation des Oxy-allobetulins (und des Allobetulins) zur Oxy-allobetulinssäure:



Die schrittweise Konstitutionsaufklärung des Allobetulins ließ die Darstellung von α -Halogenderivaten der Oxy-allobetulinssäure erwünscht erscheinen. Die direkte Einführung von Brom gelang nicht, ein bei Fettsäuren schon häufig beobachtetes Verhalten. Leicht gelingt aber meist die Halogenierung der Säuren über ihre Chloride oder, was das gleiche bedeutet, die Halogenierung bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid. Tatsächlich entstand so sowohl aus der Oxy-allobetulinssäure selbst wie aus ihrem Anhydrid das Mono-brom-oxy-allobetulinssäure-anhydrid $C_{30}H_{43}BrO_3$ vom Fp. 315°, das sich allerdings bisher noch nicht in die entsprechende Säure überführen ließ. Das Bromatom steht hier jedenfalls in α -Stellung zu einer der beiden Karboxylgruppen, so daß damit die Anwesenheit einer Methingruppe neben einer COOH-Gruppe der Oxy-allobetulinssäure sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Experimenteller Teil.

Apo-allobetulin, $C_{30}H_{48}O$.

Das schon von Schulze und Pieroh erhaltene und mit der Formel $C_{32}H_{50}O$ oder $C_{33}H_{52}O$ versehene Apo-allobetulin wird leicht erhalten, wenn man nach den genannten Autoren Allobetulin in der etwa zehnfachen Menge Chloroform löst und bei Zimmertemperatur mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Nach dem Aufhören der Reaktion wird das Chloroform am Wasserbade unter Absaugen der entstehenden Dämpfe vertrieben und der Rückstand mit wenig Alkohol behandelt. Das Apo-allobetulin läßt sich dann aus Alkohol oder verdünntem Azeton leicht reinigen. Es schmilzt

bei 200—201° und zeigt die von Schulze und Pieroh angegebenen Löslichkeitseigenschaften.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet:

3·829 *mg* Substanz gaben 11·920 *mg* CO₂ und 3·843 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O: C 84·83, H 11·40%.

Gef.: C 84·90, H 11·23%.

Apo-allobetulin unmittelbar aus Betulin mittels Palladiums und aktiver Kohle.

18 *g* Betulin, gemischt mit der gleichen Menge 5%iger aktiver Palladiumkohle (1:20) werden in einem Rundkolben aus Duranglas im Graphitbade erhitzt.

Die Palladiumkohle wird in folgender Weise dargestellt: 1 *g* Palladiumchlorür wird in 50 *cm*³ Wasser aufgelöst, die Lösung wird zu 20 *g* aktiver Kohle gegeben und zwei Stunden auf dem Wasserbade bei 50° stehen gelassen; dann wird ein rascher Wasserstoffstrom durch die warme Mischung geleitet, schließlich wird abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Reaktion beginnt bei 220—230°, bei welcher Temperatur das Betulin langsam zusammenschmilzt. Aus der Schmelze entweichen allmählich Gasblasen, hauptsächlich Wasserdampf, wobei Juchtengeruch auftritt. In den Hals des Kolbens sublimieren gleichzeitig weiße Nadeln. Es wurde drei Stunden bei dieser Temperatur belassen, dann durch ebenfalls drei Stunden auf 260° erhitzt, wobei noch immer weiße Nadeln in den Kolbenhals hinaufsublimierten. Bei dem folgenden Erhitzen bis 320° und schließlich bis auf 330° ließ die Sublimation bedeutend nach, dagegen begann von etwa 300° an das im Kolben befindliche Öl zu sieden und rückzuzufießen.

Die Nadeln wurden aus dem Kolbenhals entfernt und aus Alkohol und Azeton mehrmals umkristallisiert; es waren nach dieser Reinigung 0·95 *g*, die bei 200—201° schmolzen.

Die Analyse ergab nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°:

3·892 *mg* Substanz gaben 12·065 *mg* CO₂ und 3·960 *mg* H₂O.

Ber. für C₃₀H₄₈O: C 84·83, H 11·40%.

Gef.: C 84·55, H 11·36%.

Wie aus der Analyse und dem Schmelzpunkte hervorging, handelte es sich hier um Apo-allobetulin. Auch der Mischschmelzpunkt mit auf gewöhnlichem Wege hergestellten Apo-allobetulin zeigte keine Depression.

Das im Kolben befindliche Öl wurde mit zwei kräftigen Brennern herausdestilliert. Es enthält in seinem in Alkohol schwer löslichen Anteile noch etwas Apo-allobetulinkristalle, die aber wenig rein sind.

Im ganzen ließen sich bei dieser Behandlung über 5% des Ausgangsmaterials an reinem Apo-allobetulin erhalten, es ist aber kein Zweifel, daß die wirklich sich bildenden, aber nicht isolierbaren oder bei der hohen Versuchstemperatur sich weiter verändernden Mengen Apo-allobetulin weit größer sind.

Apo-allobetulin unmittelbar aus Betulin in Xylol mittels Fullererde.

2.5 g gut getrocknetes Betulin werden in 45 cm³ wasserfreiem Xylol gelöst. Nach Zugabe von 1.2 g Fullererde, die durch zweistündiges Erhitzen auf 300° aktiv gemacht worden war, wird dreieinhalb Stunden im Ölbad erhitzt. Im aufgesetzten eingeschliflenen Steigrohr beginnen sich alsbald Wassertröpfchen anzusetzen. Nach abermaligem Zusatze von 1.2 g Fullererde und dreieinhalbstündigem Kochen wird die Lösung heiß filtriert und das Xylol im Ölbad möglichst abdestilliert, wobei die entstehenden Dämpfe durch Absaugen entfernt werden. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkte 200° in einer Ausbeute von 64%.

Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus Essigsäureanhydrid und zweimal aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum drei Stunden bei 120° getrocknet.

4.130 mg Substanz gaben 12.870 mg CO₂ und 4.120 mg H₂O

4.195 mg " " " 13.100 mg CO₂ und 4.170 mg H₂O.

Bcr. für C₃₀H₄₈O: C 84.83, H 11.40%.

Gef.: C 84.99, 85.17, H 11.16, 11.12%.

Bei einem anderen Versuche wurde die Fullererde nur eine Stunde hindurch einwirken gelassen. Nachdem von der Fullererde abfiltriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft worden war, wurde die zurückbleibende Substanz mehrmals mit Petroläther ausgekocht. Der größte Teil ging in Lösung und erwies sich als Apo-allobetulin. Das Ungelöste wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol an seinem Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte sowie an der typischen dreieckigen Blättchenform seiner Kristalle als Allobetulin erkannt.

Es geht also die Umwandlung von Betulin in Allobetulin anscheinend rascher vor sich als die folgende Wasserabspaltung zum Apo-allobetulin.

Auch durch Erhitzen von Betulin mit Fullererde ohne Lösungsmittel erhält man bei Temperaturen zwischen 210 und 260° Apo-allobetulin, allerdings nur in einer Ausbeute von 8%. Auch Allobetulin liefert natürlich mit Fullererde Apo-allobetulin.

Das Apo-allobetulin ist durch die Entdeckung dieser ver-

hältnismäßig leichten und mit guter Ausbeute vor sich gehenden Bildungsweise leicht zugänglich geworden.

Apo-oxy-allobetulin $C_{30}H_{46}O_2$.

0.3 g gut getrocknetes Oxy-allobetulin werden in 10 cm^3 wasserfreiem Xylol aufgelöst und nach dem Zusätze von 0.15 g aktiver Fullererde drei Stunden im Ölbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann werden noch 0.15 g Fullererde zugegeben und nach weiterem vierstündigem Kochen wird die Lösung heiß filtriert. Beim Abkühlen kristallisiert die Substanz sofort in langen Nadeln aus. Das Xylol wird im Ölbade abdestilliert, wobei die Dämpfe abgesaugt werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt die Substanz bei 309°, fängt aber schon bei 281° an, braun zu werden.

Sie löst sich leicht in Chloroform, Essigester und Pyridin, in der Siedehitze auch in Benzol, Eisessig und Petroläther, schwer dagegen in Azeton, Äther und Alkohol. Schwefelsäure löst schon in der Kälte leicht. Liebermanns Cholestolprobe gibt sofort eine braunrote Färbung, Salkowskis Phytosterinreaktion verläuft negativ.

Zur Analyse wurde die Substanz zwei Stunden im Vakuum bei 120° getrocknet.

4.415 mg Substanz gaben 13.270 mg CO_2 und 4.100 mg H_2O
 4.155 mg " " " 12.480 mg CO_2 und 3.880 mg H_2O .

Ber. für $C_{30}H_{46}O_2$: C 82.12, H 10.58%.

Gef.: C 81.97, 81.92, H 10.39, 10.45%.

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.02819 g Substanz in 1.198 g Chloroform, $d = 1.46349$, $\alpha^{20} = +2.69^\circ$,
 $l = 1 \text{ dm}$, $[\alpha]_D^{20} = +79.9^\circ$.

m-Nitro-benzylidenverbindung des Allobetulons $C_{37}H_{51}NO_4$.

0.7 g Allobetulon werden in 35 cm^3 Eisessig aufgelöst und mit 0.61 g *m*-Nitrobenzaldehyd versetzt. In der Kälte wird dann trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemisch 60 Stunden sich selbst überlassen. Man fällt mit Wasser, wäscht mit viel Wasser und schließlich mit etwas Alkohol nach, um den überschüssigen *m*-Nitrobenzaldehyd zu entfernen. Die Beilsteinprobe ergibt nun starken Chlorgehalt. Das Produkt wird in siedendem Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgelöst und mit konzentrierter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausgeschiedene Kochsalz wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach

mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bildet die Substanz sehr feine Nadeln, die dem freien Auge in ihrer Masse als Gallerte erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 137—139°. Die Schmelze erscheint allerdings bei dieser Temperatur dem freien Auge getrübt. Es handelt sich aber nur um Luftbläschen, die bei Lupenvergrößerung leicht erkennbar sind und erst bei 170° entweichen.

Der Körper löst sich leicht in Azeton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Pyridin, leicht auch in siedendem Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht. Liebermanns Cholestolprobe zeigt nach kurzer Zeit Violettfärbung, Salkowskis Reaktion verläuft negativ.

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

4·210 mg	Substanz	gaben	11·990 mg	CO ₂	und	3·320 mg	H ₂ O
4·082 mg	"	"	11·590 mg	CO ₂	"	3·290 mg	H ₂ O
6·843 mg	"	"	0·1568 cm ³	N (17°, 732 mm)			
7·283 mg	"	"	0·1813 cm ³	N (19°, 728 mm)			
Ber. für C ₃₇ H ₅₁ NO ₄ : C 77·43, H 8·96, N 2·44%.							
Gef.: C 77·68, 77·43; H 8·83, 9·02; N 2·59, 2·80%.							

Durch die Darstellung dieser Verbindung erscheint ein neuer Beweis für die Existenz einer Methylengruppe, u. zw. nur einer Methylengruppe neben der Carbonylgruppe des Allobetulons erbracht.

Oxy-allobetulon C₃₀H₄₆O₃.

0·2 g Oxy-allobetulin werden in 20 cm³ siedendem Eisessig gelöst, bei Wasserbadtemperatur mit 0·1 g Chromsäureanhydrid versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird mit Wasser gefällt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei man schließlich Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 341—342° in einer Ausbeute von ungefähr 50% erhält.

Die Substanz löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht auch in siedendem Eisessig und Pyridin, schwer in Azeton, Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht. Sowohl Salkowskis als auch Liebermanns Farbenreaktion fiel negativ aus.

Zur Analyse wurde durch zwei Stunden bei 120° getrocknet.

4·325 mg	Substanz	gaben	12·580 mg	CO ₂	und	3·740 mg	H ₂ O
4·143 mg	"	"	12·040 mg	CO ₂	"	3·540 mg	H ₂ O
4·069 mg	"	"	11·860 mg	CO ₂	"	3·760 mg	H ₂ O
3·940 mg	"	"	11·480 mg	CO ₂	"	3·560 mg	H ₂ O
Ber. für C ₃₀ H ₄₆ O ₃ : C 79·23, H 10·21%.							
Gef.: C 79·33, 79·26, 79·49, 79·46; H 9·68, 9·56, 10·34, 10·11%.							

Bestimmung des spezifischen Drehvermögens:

0.03277 g Substanz in 1.35833 g Benzol, $d = 0.87717$, $\alpha^{20} = -0.13^\circ$,
 $l = 1 \text{ dm}$. $[\alpha]_D^{20} = -6.25^\circ$.

Oxim des Oxy-allobetulons $C_{30}H_{47}NO_3$.

0.34 g Oxy-allobetulon werden in 180 cm^3 Alkohol gelöst und mit mehr als der berechneten Menge einer Lösung von essigsäurem Hydroxylamin versetzt. Diese wird bereitet, indem 0.5 g salzsaures Hydroxylamin und 0.7 g Kaliumazetat in 2 cm^3 Wasser gelöst werden; nach Zugabe von 8 cm^3 Alkohol wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Nach kurzer Zeit beginnt sich die siedende Lösung zu trüben und es fällt ein immer dichter werdender Niederschlag aus. Nach einstündigem Kochen wird abkühlen gelassen. 0.3 g Rohausbeute. Die Substanz wird in der 2000fachen Menge Benzol eine Stunde lang gekocht, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert und auskristallisieren gelassen. Die feinen Nadeln schmelzen bei 333—337° unter Zersetzung.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Pyridin, nur schwer in siedendem Benzol und Eisessig, sie ist fast unlöslich in Azeton, Alkohol, Äther und Petroläther. Salkowskis und Liebermanns Reaktionen gaben keine Färbungen.

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

4.377 mg Substanz gaben 0.1294 cm^3 N (18°, 739 mm)
 5.213 mg „ „ 0.1490 cm^3 N (18°, 739 mm).

Ber. für $C_{30}H_{47}NO_3$: N 2.98%.
 Gef.: N 3.37, 3.26%.

Um jeden Zweifel auszuschließen und zu beweisen, daß nicht etwa eine Anlagerung des Hydroxylamins an eine eventuell vorhandene Doppelbindung stattgefunden hatte, wurde versucht, unter den gleichen Bedingungen Oxy-allobetulin zur Reaktion zu bringen. Es wurde aber nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Semikarbazon des Oxy-allobetulons $C_{31}H_{49}N_3O_3$.

0.11 g Oxy-allobetulon werden in 70 cm^3 Alkohol gelöst und dazu ein Überschuß einer Lösung von essigsäurem Semikarbazid gegeben. Diese wird hergestellt durch Lösen von 0.5 g salzsaurem Semikarbazid und 0.7 g Kaliumazetat in 2 cm^3 Wasser, Zugabe von 8 cm^3 Alkohol und Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid. Nach zwanzig Minuten langem Kochen wird ein Drittel der Flüssigkeit abdestilliert. Beim

Erkalten schied sich eine kristalline Substanz aus; deren Kristalle sich in der Lösung im Laufe einer Woche zu gefiederten Blättchen vergrößerten. Sie wurden abgesaugt, getrocknet, zwei Stunden in 50 cm^3 Benzol gekocht, vom ungelöst Gebliebenen abfiltriert und auskristallisieren gelassen. Die langen Nadelchen schmelzen bei 301° unter Zersetzung.

Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Eisessig und in siedendem Pyridin, schwer in Azeton, Alkohol, Benzol und besonders schwer in Äther. Liebermanns und Salkowskis Reaktion gaben keine Färbungen.

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

7.015 mg Substanz gaben 0.5253 cm^3 N (17° , 728 mm)

4.651 mg " " " 0.3499 cm^3 N (21° , 726 mm).

Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3$: N 8.22%.

Gef.: N 8.44, 8.34%.

Oxy-allobetulinsäure aus Oxy-allobetulon.

In ein Gemisch von 8 cm^3 Eisessig und 13 cm^3 rauchender Salpetersäure (1.52) wird bei einer Temperatur von -4 bis -6° allmählich 0.5 g Oxy-allobetulon eingetragen, das rasch in Lösung geht. Man läßt fünf Stunden stehen und gießt hierauf in viel kaltes Wasser ein. Das Produkt wird in Alkohol gelöst und bei Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden feinen Nadelchen schmelzen bei 283 – 284° unter Gasentwicklung und Braunfärbung und erweisen sich in jeder Hinsicht identisch mit der von O. Dischendorfer und O. Polak auf anderem Wege erhaltenen Oxy-allobetulinsäure.

Mono-brom-oxy-allobetulinsäureanhydrid $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{BrO}_5$, aus Oxy-allobetulinsäure-anhydrid.

0.5 g trockenes Oxy-allobetulinsäureanhydrid werden in wenig absolutem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 0.3 g Phosphorpentachlorid mit eingeschliffenem Rückflußkühler unter Chlorkalziumverschluß eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wird das Doppelte der berechneten Menge Brom zugesetzt und weitere drei Stunden gekocht. Nach dem Verjagen des Chloroforms bleibt am Boden des Kolbens ein zähes braunes Öl zurück, das mit Wasser übergossen und über Nacht sich selbst überlassen wurde. Das Öl verwandelt sich dadurch in eine hellgelbe krümelige Masse, die abgesaugt, gut gewaschen und in Eisessig gelöst wird. Man hält auf 70° konstant und gibt langsam Wasser zu, so daß im Laufe einer Stunde alles gefällt ist. Dadurch werden die Säurechloride zerstört. Die Substanz wird dann aus Azeton wiederholt durch

Wasserzusatz fraktioniert, indem die zuerst ausfallenden öligen Tropfen verworfen werden. Man erhält so schöne Nadeln, die bei 300° stark sintern, sich bräunen und sich bei 315° unter Schwärzung und starkem Aufschäumen zersetzen. 30% Ausbeute.

Die Substanz löst sich leicht in Azeton, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester und Pyridin, heiß auch in Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie leicht. Weder Salkowskis noch Liebermanns Reaktion gab eine Färbung.

Zur Analyse wurde eine Stunde im Vakuum bei 110° getrocknet.

4·160 mg	Substanz	gaben	9·820 mg	CO ₂	und	2·830 mg	H ₂ O
4·413 mg	"	"	10·380 mg	CO ₂	"	3·070 mg	H ₂ O
7·525 mg	"	"	2·545 mg	AgBr			
8·360 mg	"	"	2·810 mg	AgBr.			

1 er. für C₃₀H₄₃BrO₅: C 63·91, H 7·69, Br 14·19%.

Gef.: C 64·38, 64·15; H 7·61, 7·78; Br 14·39, 14·30%.

Mono-brom-oxy-allobetulinsäureanhydrid C₃₀H₄₃BrO₅, direkt aus Oxy-allobetulinsäure.

0·5 g trockene Oxy-allobetulinsäure werden in der notwendigen Menge absoluten Chloroforms gelöst. Der heißen Lösung werden 0·5 g Phosphorpentachlorid zugesetzt, wobei sich unter Aufbrausen lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt. Nach einer halben Stunde wird das Doppelte der berechneten Menge Brom zugegeben und dann das Reaktionsprodukt genau so wie im vorigen Versuch behandelt. Der Schmelzpunkt und die Löslichkeitseigenschaften sind die gleichen wie im vorigen Versuche. Die Ausbeuten sind aber infolge der größeren Menge des angewandten Phosphorpentachlorides wesentlich schlechter und gehen nicht über 20% hinaus.

Es wird also nicht die Mono-brom-oxy-allobetulinsäure, sondern ihr Anhydrid gebildet. Diese Tatsache wird durch die Analyse bestätigt:

6·545 mg	Substanz	gaben	2·181 mg	AgBr
6·050 mg	"	"	2·057 mg	AgBr.

Ber. für C₃₀H₄₃BrO₅: Br 14·19%.

Gef.: Br 14·18, 14·47%.

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