

**403. Otto Dischendorfer: Zur Kenntnis des Betulins.  
(Vorläufige Mitteilung.)**

[Aus d. Botan. Institut d. Techn. Hochschule in Graz.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1922.)

Schon längere Zeit mit dem Studium des Betulins beschäftigt, sehe ich mich nunmehr durch die kürzlich erschienene Arbeit von H. Schulze und K. Pieroh<sup>1)</sup> veranlaßt, Stellung zu nehmen, obwohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

In ihrer schönen Arbeit kommen die genannten Autoren zur Anschauung, daß dem Betulin die Formel  $C_{32}H_{52}O_2$  oder  $C_{33}H_{54}O_2$  zukomme. Sie heben ausdrücklich hervor, daß es ihnen nicht gelungen ist, charakteristische Bromderivate darzustellen, obwohl die Analyse solcher meiner Meinung nach gerade ausschlaggebend für die Aufstellung der Formel wäre. Ich verweise z. B. auf den Fall des Cholesterins, wo es erst Fr. Reinitzer<sup>2)</sup> gelungen ist, durch die weit auseinanderliegenden Analysenresultate der Bromderivate die Formel herauszufinden.

Ohne näher auf die Arbeit einzugehen, möchte ich hervorheben, daß ich unter anderem bereits über schön krystallisierte Bromderivate sowohl des freien Betulins als auch seiner Derivate verfüge. Nach den Analysenergebnissen derselben erscheint mir auch die von den genannten Autoren in Betracht gezogene Formel  $C_{30}H_{48}O_2$  oder  $C_{30}H_{50}O_2$  durchaus nicht unwahrscheinlich. Zur Stütze meiner Anschauung sei hier nur eine Analyse eines Monobrom-betulin-diacetates angeführt, das ich auf zwei Wegen aus dem Betulin erhalten habe, nämlich sowohl durch Bromieren des Diacetates in Chloroform und nachheriges Umkrystallisieren, als auch durch Acetylieren des von mir aufgefundenen, ebenfalls in Krystallen erhaltenen Monobrom-betulins vom Schmp. 215°. Die bromierte Diacetylverbindung zeigt den Schmp. 193°. Sie ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther leicht löslich und läßt sich aus den in der Kälte weniger lösenden Lösungsmitteln, nämlich aus Alkohol, Essigsäure, mit Wasser verdünntem Aceton oder Pyridin leicht in schönen Nadeln gewinnen.

4.393 mg Sbst.: 10.825 mg  $CO_2$ , 3.585 mg  $H_2O$  <sup>3)</sup>. — 0.1575 g Sbst.: 0.0193 g Ag Br. — 0.1295 g Sbst.: 0.0409 g Ag Br.

<sup>1)</sup> B. 55, 2332 [1922].

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. 97, 167 [1888].

<sup>3)</sup> Mikroanalyse nach Pregl, ausgeführt von Hrn. Dr. Rollett.

$C_{30}H_{47}O_2Br(O C_2H_5)_2$ .	Ber. C 67.40, H 8.82, Br 13.20.
$C_{30}H_{49}O_2Br(O C_2H_5)_2$ .	» » 67.18, » 9.13, » 13.16.
$C_{32}H_{49}O_2Br(O C_2H_5)_2$ .	» » 68.42, » 8.78, » 12.66.
$C_{33}H_{51}O_2Br(O C_2H_5)_2$ .	» » 68.80, » 8.90, » 12.38.
	Gef. » 67.20, » 9.13, » 13.32, 13.44.

Ich bin mir dessen wohl bewußt, daß bei derartigen hochmolekularen und schwer verbrennlichen Körpern aus den Analysen allein die Aufstellung einer Formel ihre Schwierigkeiten hat, jedoch sprechen auch weitere Beobachtungen, die ich an anderen Derivaten gemacht habe, für die Richtigkeit der von mir vorgeschlagenen Formel.

Da, wie schon erwähnt, meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, will ich derzeit keine näheren Mitteilungen machen, sondern werde nach dem bald zu erwartenden Abschluß meiner Arbeit nähere Angaben an anderer Stelle machen. Vorliegende Zeilen habe ich nur zur Wahrung meiner Arbeitsinteressen geschrieben und behalte mir vor, insbesondere über die von mir gefundenen Bromderivate noch eingehend zu berichten.

Graz, 12. Oktober 1922.

#### 404. Otto Dimroth und Fritz Frister: Über die Reduktion von $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1922.)

Vor kurzem teilten wir mit<sup>1)</sup>, daß die Reduktion von  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid in der Weise verläuft, daß an die beiden Stickstoffatome, also an die 1.8-Stellung

<sup>1)</sup> B. 55, 1223 [1922]. In ihrer soeben erschienenen Abhandlung, B. 55, 2875 [1922], besprechen Weitz und König die Frage, wie in dem von ihnen als Bis-benzyl-pyridinium bezeichneten  $N, N'$ -Dibenzyl-tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl die beiden Pyridinkerne miteinander verknüpft sind. Ich will in diese zwischen Weitz und Emmert schwebende Debatte nicht eingreifen; wenn aber eine bei dieser Gelegenheit von Weitz über das  $N, N'$ -Diacetyl-tetrahydro- $\gamma, \gamma'$ -dipyridyl gemachte Bemerkung so zu verstehen ist, daß auch bei dieser Verbindung die  $\gamma, \gamma'$ -Kohlenstoffbindung unsicher sei, so entspricht das nicht unserer Auffassung. Die glatte und so leicht verlaufende Oxydation dieses Stoffes mit Sauerstoff zu  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl weist mit genügender Schärfe darauf hin, daß er als wahres hydriertes Derivat des Dipyridyls aufzufassen ist. Andererseits ist die Sprengung der Kohlenstoffbindung in  $\gamma$ -Stellung, die unter anderen Reaktionsbedingungen bei der Oxydation des Diacetyl-tetrahydro-dipyridyls zu Pyridin erfolgt, nicht ohne Analogien: A. 231, 47 [1885]; B. 21, 1783 [1888]; A. 419, 59 [1919]; B. 54, 1591 [1921].