

273. Ragnar Vesterberg: Über Betulin (II., vorläufige Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Analyt. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 2. Juni 1927.)

Nach dem Tode meines Vaters, des Prof. K. Alb. Vesterberg, der die erste Mitteilung „Om Betulin“ im „Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi“, mit dem Verfasser als Mitarbeiter Ende 1925 veröffentlichte, habe ich die Untersuchungen weitergeführt. Ich will hier eine kurze Zusammenfassung der bis jetzt ausgeführten Arbeiten geben, ein ausführlicherer Aufsatz mit den experimentellen Daten wird bald im „Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi“ erscheinen.

Zunächst habe ich eine Untersuchung über die Verseifungs-Geschwindigkeiten des Betulin-diacetats und des von uns²⁾ zuerst dargestellten Betulin-monoacetats durchgeführt. Es ist inzwischen klar gelegt worden, daß ein großer Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Verseifung beider Acetatgruppen existiert, so daß sich darauf die Methode zur Herstellung des Betulin-monoacetats begründen ließ. Aus meinen Versuchen geht diese Tatsache noch besser hervor. Ich habe die Reaktionen bei 25° studiert und die Geschwindigkeitskoeffizienten in alkohol. NaOH-Lösung berechnet. Die Versuche ergaben für „das erste Acetat“, das noch nicht isolierte Monoacetat aus Betulin mit sehr leicht verseifbarer Acetatgruppe, ein $k_{a_1} = 3.2$ (aprox.) und für das zweite Monoacetat $k_{a_2} = 0.58$.

Durch 1-stdg. Einwirkung von siedender Ameisensäure auf Betulin-monoacetat entsteht Allobetulin-monoacetat und nicht, wie man vermuten sollte, ein Formiat. Diese Tatsache habe ich durch quantitative Verseifungsversuche und Mischproben mit auf andere Weise hergestelltem Allobetulin bewiesen.

Trotzdem es bisher nicht gelungen ist, ein Halogen-Additionsprodukt aus Betulin darzustellen, steht nicht ohne weiteres fest, daß keine Doppelbindungen im Betulin vorhanden sind. Ich habe zur Entscheidung dieser Frage Hydrierungen von Betulin-diacetat in Eisessig versucht. Es zeigte sich dabei aber bald, daß das Betulin bei Gegenwart von Platin³⁾ als Kontaktsubstanz glatt ein Mol. Wasserstoff aufnimmt. Das gebildete Dihydro-betulin-diacetat krystallisiert in pseudo-hexagonalen, schönen Tafeln vom Schmp. 253° und hat ein $[\alpha]_D^{20} = -6.50^\circ$.

In diesem Zusammenhang will ich noch erwähnen, daß wir in dem hiesigen Laboratorium die Hydrierung von Lupeol, α - und β -Amyrin, sowie von den daraus hergestellten Kohlenwasserstoffen in Angriff genommen haben. Darüber hoffe ich, in den „Annalen“ bald berichten zu können. Durch Verseifung von Dihydro-betulin-diacetat konnte auch das Dihydro-betulin gewonnen werden. Diese neue Substanz krystallisiert ebenfalls pseudo-hexagonal in Blättchen, Schmp. 277°, $[\alpha]_D^{20} = -19.14^\circ$.

Ich habe dann auch das Dihydro-betulin mit Ameisensäure behandelt und dabei eine eigentümliche Reaktion beobachtet: Durch dieses Agens

¹⁾ I. Mitteil.: K. Alb. Vesterberg, B. 56, 845 [1923]. Ausführlich in schwedischer Sprache im Ark. Kemi, Mineral. Geol. 9, Nr. 27 [1926]; Ref.: C. 1926, II 441.

²⁾ vergl. unsere Arbeit im Ark. Kemi.

³⁾ Hergestellt nach der Methode in J. Houben: „Die Methoden d. organ. Chemie“, 2. Aufl., 1922, nach R. Willstätter.

wird das Dihydro-betulin nicht umgelagert, sondern es entsteht ein gut krystallisiertes Dihydro-betulin-diformiat. Daß diese Bildung des Diformiats wirklich stattfindet, kann durch quantitative Verseifung und Wiedergewinnung des Dihydro-betulins bewiesen werden. Diese Reaktion des Dihydro-betulins ist sehr wichtig, weil die Umlagerung in naher Beziehung zur Doppelbindung steht. Auch ist sie insofern von Interesse, als sie erkennen läßt, daß die Hydrierungsprodukte besser zum weiteren Abbau geeignet sind. Die Untersuchungen werden in dieser Hinsicht durch Oxydationen, Einwirkung von PCl_5 usw. weitergeführt.

Stockholm, im Mai 1927.

274. Marie Dojarenko: Isomere Umwandlungen cyclischer Verbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren, II.: Dehydratation der Alkohole $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$; Zersetzung von Alkoholen $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ mit Al_2O_3 als Katalysator¹⁾.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]
(Eingegangen am 6. Mai 1927.)

Die Einwirkung der Katalysatoren auf gesättigte Alkohole hat bereits das Interesse verschiedener Forscher erregt, u. a. hat W. N. Ipatiew festgestellt, daß Al_2O_3 ein guter dehydratisierender Katalysator für diese Alkohole ist²⁾. In einigen Fällen machten sich bei solchen Dehydratationen isomere Umwandlungen bemerkbar³⁾; dasselbe war der Fall bei der katalytischen Dehydratation gewisser Alkohole mit 6-gliedrigem Kohlenstoffring und manchmal auch bei ungesättigten Alkoholen.

Das Verhalten zu Katalysatoren, welche die Dehydratation fördern, war dagegen bei den cyclischen Alkoholen mit 3- und 4-gliedrigen Kohlenstoffringen, sowie bei den ungesättigten Alkoholen $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ bis jetzt noch nicht erforscht. Da es jedoch von größerem Interesse war, auch die erwähnten Alkohole einer Dehydratation unter den gleichen Bedingungen und unter Anwendung ein und desselben Katalysators zu unterwerfen, sowie den Einfluß der äußeren Bedingungen (wie Temperatur, Geschwindigkeit des Durchganges der Alkohol-Dämpfe durch das Röhrchen mit dem Katalysator und dergl.) auf den Verlauf der Reaktion zu erforschen, habe ich folgende sechs Alkohole der Einwirkung von Al_2O_3 unterzogen: Methylcyclobutanol, Cyclobutyl-carbinol, Methyl-cyclopropyl-carbinol, Cyclopropyl-carbinol, Cyclobutanol und Allyl-carbinol; hierbei zeigte sich, daß sich sämtliche cyclischen Alkohole bei der Dehydratation isomerisierten, die Alkohole $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ aber außerdem auch noch tiefgreifend verändert wurden. Bei der Dehydratation des Methyl-cyclobutanols isomerisierte sich der 4-gliedrige Kohlenstoffring zu einer offenen Kette, so daß Isopren erhalten wurde (Hauptrichtung der Reaktion); gleichzeitig

¹⁾ Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden vorgetragen auf dem Mendeleeff-Kongreß, Moskau 1925.

²⁾ W. Ipatiew: „Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken“, S. 29—39 [1907].

³⁾ Ibid., S. 37; Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 692 [1907]; Ramart-Lucas und Amagat, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 30—32; C. **1927**, I 1293.