

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die beiden Acetate ebenso sechs Acetyl-reste aufwiesen und beim Verseifen der beiden Thea-sapogenol und Dihydrosapogenol wieder unverändert erhalten wurden. Diese wäre nur dadurch erklärlich, dass das Carbonyl des Thea-sapogenol enolisierbar ist und so die sechs Sauerstoffe vollständig zur Acetylierung fähig sind, was aber noch weitere Beweise erfordert.

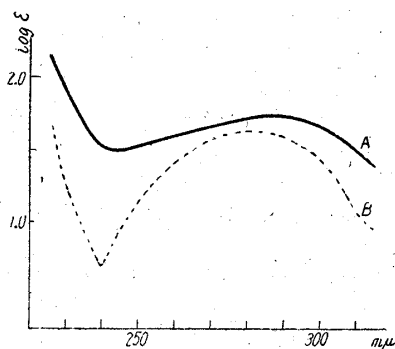
Bei der α -Glykol-Bestimmung nach Criegee verbrauchte Thea-sapogenol ein equivalents Bleitetraacetat, demnach ist die Anwesenheit von ein Paar sekundärer Alkoholgruppe sehr wahrscheinlich.

Das Thea-sapogenol lieferte keine nennenswerte Reaktionsprodukte mit Triphenylmethylchlorid, *p*-Toluolsulfonsäurechlorid oder Phthalsäureanhydrid, und gab nur amorph Additionsprodukte mit Aceton, Cyclohexanon und Benzaldehyd.

Das oxydative Abbauen mit all den üblichen Methoden—Criegee'sche, Oppenauer'sche, Chromsäureanhydrid und Permanganat-oxydationen des Sapogenols sowie seiner Acetonverbindung ergaben nur harzige Produkte, dessen Reinigung ohne Erfolg war. Es erschwerte die weiteren Studien sehr.

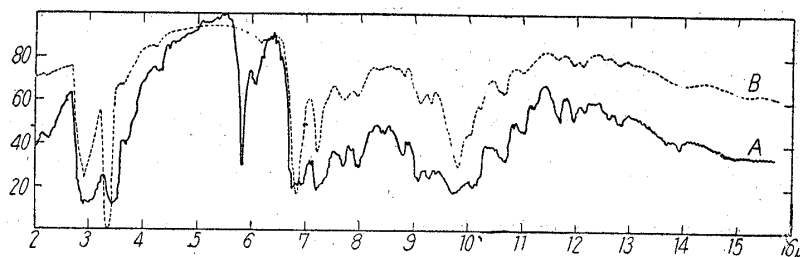
Schliesslich um die Grundskelette des Sapogenols zu bestätigen, wurde Thea-sapogenol zur Destillation mit Selen versetzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurden 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und Sapotalin erhalten.

Aus den oben erhaltenen Resultaten kann man schliessen, dass Thea-sapogenol wahrscheinlich ein neues Triterpen von der Zusammensetzung $C_{30}H_{48(46)}O_6$ ist, in dem Moleküle ein Carbonyl, eine Doppelbindung und fünf Hydroxylgruppen mit ein paar *ortho*-ständigem, enthält.



A : Thea-sapogenol
B : Dihydrotheasapogenol

Fig. 1.



A : Thea-sapogenol (in Nujol)
B : Dihydrotheasapogenol (in Nujol)

Fig. 2.

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. M. Ishidate und Herrn Prof. T. Momose durchgeführt, wofür ich meinen besten Dank ausspreche. Auch danke ich Herrn E. Kimura, Herrn T. Hattori und Frl. T. Kawano für die Ausführung der Elementalanalyse.

Beschreibung der Versuche

Behandlung mit Diazomethan und Ätzalkali—Das Thea-sapogenol wurde in Äther suspendiert oder in Alkohol gelöst, mit der ätherischen Lösung des CH_2N_2 zugesetzt und einige Tage lang stehen gelassen. Stickstoff entwickelte sich nicht, und das Thea-sapogenol wurde regeneriert. Zur alkoholischen Lösung des Thea-sapogenols wurde die wässrige Lösung des NaOH zugesetzt (in der Hitze oder Kälte) und die ausgeschiedenen Kristalle wurden mit wenig Wasser (od. wenig wasserhaltigem Alkohol) gewaschen. Diese Kristalle waren identisch mit dem Thea-sapogenol.

Reduktion mit Na und *iso*-Amylalkohol (Bildung von Dihydrotheasapogenol)—1 g Thea-sapogenol wurde in 100 ccm *iso*-Amylalkohol gelöst und diesem 2 g Na zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung mit 20 ccm Wasser und 6 ccm AcOH gesäuert und im Vakuum von den Lösungsmitteln abdestilliert. Der Rückstand gab bei zweimaligem Umkristallisieren aus 80% EtOH farblose Tafeln vom Schmp. 326~327° (korr.). $C_{30}H_{50}O_6$ —Ber. : C, 71.11; H, 9.95. Gef. : C, 71.09, 71.50, 70.90, 70.87; H, 9.61, 9.64, 9.82, 9.75.

Es sublimierte nicht, färbte sich mit $Ac_2O-H_2SO_4$ kirschrot-rotviolett-blauviolett. Es färbte sich mit $C(NO_2)_4$ gelb.

Bestimmung nach der Ogg, Porter und Willits'schen Methode⁴⁾—Zu etwa 0.1 g Thea-sapogenol wurden 2 ccm Ac₂O-Pyridin-Mischung (1 : 3) zugesetzt, mit einem Glasstopfen, welcher mit Pyridin angefeuchtet wurde, gestöpselt und bei 90~95° erwärmt. Nach 2 Stunden wurden 20 ccm Wasser zugefügt, 2 Minuten geschüttelt und mit fließendem Wasser gekühlt. Der Stopfen und die innere Wand des Gefäßes wurden mit 1 ccm EtOH (od. BuOH) gewaschen, und mit 0.2 N äthanolischem NaOH titriert. Indikator: 0.1% Kresolrot—0.1% Thymolblau (1 : 3).

Verbindung	Gefundene Zahl der OH-Gruppe					
	2.64	2.60	2.97	2.31	2.25	2.28
Thea-sapogenol						
Menthol (sekundäre OH...1)	0.62	0.54	0.56			
Erythrodiol (sekundäre OH...1, primäre OH...1)	1.34	1.28	1.74	1.56	1.46	

Acetat des Thea-sapogenols—2 g Thea-sapogenol wurden in 20 ccm Ac₂O gelöst und 10 Tropfen konz. H₂SO₄ unter Kühlung hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Danach wurde dieses 30 Minuten bei 70° erwärmt, in Eiswasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Prismen aus EtOH (od. verd. AcOH) vom Schmp. 272~274°(korr.). C₄₂H₆₀O₁₂—Ber.: C, 66.64; H, 7.99; mol. Gew., 756.9. Gef.: C, 66.10, 66.10, 65.81; H, 8.15, 8.16, 8.13; mol. Gew., 759.6 (Rast). Das Acetat in EtOH färbte sich mit C(NO₂)₄ stark gelb und wurde katalytisch mit Pd-Kohle nicht hydriert.

Acetat des Dihydrotheasapogenol—Die Acetylierung wurde analoger Weise aufgearbeitet. Die Reaktionsmischung wurde ins Eiswasser gegossen, und mittels Benzol ausgezogen. Der Auszug wurde mit Na₂CO₃-Lösung und Wasser gewaschen, und mit Na₂SO₄ getrocknet. Die konzentrierte Benzollösung wurde durch eine Alumina Säule geflossen und mit Benzol eluiert. Hierbei wurden Kristalle erhalten. Nadeln von Schmp. 145~146° aus Benzol-Petroläther. C₄₂H₆₂O₁₂—Ber.: C, 66.60; H, 8.24. Gef.: C, 66.65; H, 7.83.

Bestimmung der Acetylgruppe—Etwa 0.03 g Acetat wurden mit 5 ccm 2 N 75%-äthanolischem KOH 2 Stunden in siedendem Wasserbad verseift. Nach dem Erkalten wurde 1 ccm Phosphorsäure hinzugefügt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (etwa 50 ccm) wurde mit 0.02 N NaOH titriert. Indikator: Phenolphthalein.

Acetat des	Zahl der Acetylgruppen					
	als Hexaacetat			als Pentaacetat		
Thea-sapogenol	5.96	5.72	5.78	5.63	5.38	5.53
Dihydrotheasapogenol	5.50	5.44		5.06	5.12	
Oleanolsäure (als Monoacetat)			0.95	0.95		

Nach dem Umkristallisieren aus 80% EtOH stimmte jeder dieser verseiften Substanzen mit Thea-sapogenol oder Dihydrosapogenol überein.

Bestimmung nach der Criegee'schen Methode—(Die zwei Reaktionsbedingungen A und B werden beschrieben, und B wird in den Klammern gezeigt.) Etwa 0.1 (0.025) g Thea-sapogenol wurden in 30 (10) ccm Ac₂O und 6 (4) ccm Pb(OAc)₄-Ac₂O (bekannter Konzentration) gelöst, und 20 (72) Stunden bei 18~20° stehen gelassen. 40 (10) ccm Wasser und 6 (4) ccm KJ-NaOAc-Lösung (2 g KJ und 50 g NaOAc in 100 ccm Wasser) wurden hinzugefügt, mit 0.1 N-Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Verbindung	Zahl der α-Glykolgruppen					
	A			B		
Thea-sapogenol	0.95	1.03	1.11	1.42	1.15	1.35
Hederagenin	0.24	0.46		0.31	0.28	0.23

Dehydrierung—20 g rohes Pulver des Thea-sapogenol wurde mit 40 g Selen gemischt, im Metallbad anfangs bei 350° und darauf bei 300~320° erhitzt. Nach 50 Stunden wurde das Reaktionsgemisch unterbrochen und mit Äther extrahiert. Das ölige Extrakt wurde im Vakuum fraktioniert.

1)	9 mm	~122°	Gelbes Öl	2 ccm
2)	9 mm	122~132°	Gelbes Öl	1 ccm
3)	9 mm	132~142°	Orange-gelbes Öl	1 ccm
4)	5 mm	~145°	Orange-gelbes Öl	1 ccm
5)	5 mm	145~155°	Oranges Öl	1 ccm
6)	2 mm	148~153°	Oranges Öl	1 ccm
7)	Rückstand			

4) Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 394 (1945). Ich gewann 0.5~0.6 OH Zahlen bei Menthol und 1.3~1.4 OH-Zahlen bei dem Erythrodiols. Diese Bestimmung ist dann nicht quantitativ, wenn die sekundäre OH-Gruppe in Frage kommt.

Die Fraktion 1 wurde wieder fraktioniert.

- | | | |
|----------|----------|-----------------|
| a) 12 mm | ~75° | einige Tropfen |
| b) 12 mm | 75~100° | einige Tropfen |
| c) 12 mm | 100~115° | Gelbes Öl 1 ccm |
| d) 7 mm | ~115° | wenig |

Die Fraktion (a) wurde bromiert und aus MeOH umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 200~201°. Es war identisch mit Dibrom-1,2,3,4-tetramethylbenzol. $C_{10}H_{12}Br_2$ —Ber. : C, 41.13; H, 4.14. Gef. : C, 41.24; H, 4.03.

Die Fraktion(3) wurde zum Pikrat geführt. Orange-gelbe Nadeln vom Schmp. 128~129° (aus EtOH). Es war mit Sapotalin-pikrat identisch. $O_{19}H_{17}O_7N_3$ —Ber. : N, 10.5. Gef. : N, 10.71.

Zusammenfassung

Thea-sapogenol, dessen provisorische Zusammensetzung als $C_{30}H_{48-46}O_6$ angesehen wurde, hat in sich mindestens ein Carbonyl, eine α -Glykolgruppe und eine schwer hydrierbare Doppelbindung. Da das Sapogenol Hexaacetyl-derivate (Schmp. 272~274°) lieferte und das Acetat noch an sich die Färbung mit $C(NO_2)_4$ intakt behielt, ist das Carbonyl wahrscheinlich enolisierbar. Beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol wurde ein Reduktionsprodukt, Dihydrotheasapogenol (Schmp. 326~327°), erhalten. Bei der Destillation des Thea-sapogenols mit Hilfe von Selen wurden 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und Sapotalin isoliert. So scheint das Sapogenol ein neues Triterpen von Amyrin-typus zu sein.

(Eingegangen am 18. März 1954)

40. Ken'ichi Takeda, Tameto Okanishi, and Ariyoshi Shimaoka : Studies on the Steroidal Components of Domestic Plants. IV¹⁾. Constituents of Yucca Species. (1).

(Research Laboratories, Shionogi & Co., Ltd.*)

Plants of the Yucca species, together with those of Agave and Dioscorea spp., have widely been studied as the material for steroidal sapogenins. Marker and others^{2,3)} have isolated 10 kinds of sapogenins from 42 kinds of the Yucca spp. growing in Mexico and the United States, including sarsasapogenin (from 19 plants), smilagenin (from 18), gito-genin (from 5), tigogenin (from 3), yuccagenin (from 3), kammogenin (from 3), and furcogenin, mexogenin, samogenin, and texogenin (from 1 plant each). In general, however, it is known that the quality and the amount of a steroidal sapogenin in a plant differ according to the age of the plant, position, and the season of collection, as well as the habitat⁴⁾. Examination of the sapogenin contained in the domestic Yucca plants was therefore carried out and the results obtained were markedly different from that reported by Marker, *et al.*

The Yucca plants used for the present series of experiments are shown in Table I.

* Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken (武田健一, 岡西為人, 島岡有昌).

- 1) Part III : J. Pham. Soc. Japan, **73**, 84 (1953).
- 2) R. E. Marker, *et al.* : A. D. I. Document 23, 8, 4.
- 3) R. E. Marker, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **69**, 2167 (1947).
- 4) R. E. Marker, *et al.* : J. Am. Chem. Soc., **69**, 2221 (1947).