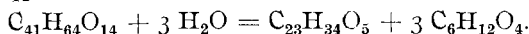


Schwartes wie nach Cloettas Bestimmungen das Gitoxin auf 1 Mol. Gitoxigenin 3 Mol. Digitoxose  $C_6H_{12}O_4$  enthält, leitet sich für das Gitoxin die Formel  $C_{41}H_{64}O_{14}$  ab:



Für diese Formel berechnen sich: C 63.04, H 8.27, während Schoeller für das häufig aus wasser-freien Lösungsmitteln umkrystallisierte Gitoxin gefunden hat: C 63.08, H 8.33.

Alle am Gitoxin durchgeführten Messungen beweisen also die Richtigkeit der hier angenommenen Formeln.

Das Gitoxigenin ist ein einfach ungesättigtes Trioxy-lacton  $C_{23}H_{34}O_5$ ; es addiert nur 1 Mol. Wasserstoff und bildet ein gesättigtes Trioxy-lacton, das Dihydro-gitoxigenin. Sowohl Gitoxigenin wie Dihydro-gitoxigenin spalten mit alkoholischer Salzsäure leicht 2 Mol. Wasser ab und geben Dianhydroderivate; die Alkoholgruppe, die unter diesen Bedingungen erhalten bleibt, ist sekundär und steht benachbart einer Methylengruppe in einem hydro-aromatischen Sechsring (oder Siebenring). Bei der katalytischen Hydrierung der Dianhydroderivate entstehen Gemische stereoisomerer Alkohole von der Formel  $C_{23}H_{36}O_3$ ; die Stereoisomerie kommt augenscheinlich dadurch zustande, daß bei der Absättigung der Doppelbindungen neue asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet werden. Das aus dem gesättigten Trioxy-lacton gebildete Dianhydroderivat liefert einheitlichere und leichter rein zu erhaltende Hydrierungsprodukte als das Dianhydroderivat des Gitoxigenins.

Die schon früher aufgestellte Behauptung, daß das Gitoxigenin ein Kohlenstoffgerüst mit vier hydrierten Ringen enthält, wie Cholesterin und Gallensäuren, besteht zu Recht.

Der Chemischen Fabrik E. Merck-Darmstadt, die uns das Ausgangsmaterial für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unsern verbindlichen Dank aus.

## 290. J. Böeseken und B. B. C. Felix: Über die Konfiguration des Penterythrits, II. Mitteilung: Die optisch-aktiven Di-brenztraubensäure-penterythrite.

(Eingegangen am 16. August 1928.)

In unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über die Konfiguration dieses Alkohols kamen wir zum Schluß, daß, wenn es gelänge, Kondensationsprodukte mit Ketonen oder Aldehyden vom Typus  $C[C_2H_4O_2 > C(R)(R')]_2$  in ihre optisch-aktiven Komponenten zu spalten, der tetraedrische Bau, wenigstens im flüssigen Zustande, bewiesen wäre, und daß damit andere Vorstellungen überflüssig würden.

Den in jener Mitteilung schon kurz erwähnten Di-brenztraubensäure-penterythrit haben wir inzwischen in größeren Mengen bereitet und daraus mittels Strychnins die optischen Komponenten in reinem Zustande absondern können.

<sup>1)</sup> B. 61, 787 [1928].

### Beschreibung der Versuche.

190 g Brenztraubensäure wurden mit 1 l absol. Alkohol + 20 ccm alkoholischer 2-n. Salzsäure 8 Stdn. gekocht; dann fügten wir 500 ccm Benzol hinzu und destillierten unter Zuhilfenahme eines hohen Fraktionieraufsatzes langsam ungefähr 1 l Alkohol-Benzol-Wasser-Gemisch ab. Die Esterifikation ist dann praktisch vollständig beendet.

Nun werden 1½ l absol. Alkohol, 65 g fein zerriebener Penterythrit und 30 ccm absol.-alkohol. 2-n. Salzsäure zugefügt und 3 Stdn. gekocht. Man gießt dann 0.5 l Benzol hinzu und destilliert wie oben das ternäre Gemisch langsam ab. Diese Operation wird wiederholt, um die Ausbeute am zweifach kondensierten cyclischen Äther zu erhöhen. Der alsdann beim Eindampfen hinterbleibende Rückstand wird schließlich im Kathoden-Vakuum fraktioniert:

Fraktion I: 130—135° ... 94 g,  
 „ II: 135—140° ... 12 g,  
 „ III: 140—165° ... 36 g.

Mol.-Gew. der Frakt. I (durch Verseifung bestimmt): gef. 331.6, ber. 332.

Die Hauptfraktion ist also der Di-brenztraubensäure-äthylester-penterythrit,  $C[C_2H_4O_2 > C(CH_3).COOC_2H_5]_2$ . Fraktion III wurde bald fest; sie bestand größtenteils aus dem Monoäther: Schmp. 95°; Mol.-Gew. gef. 222, ber. 223 (siehe vorige Mitteilung). Das Hauptprodukt I wurde nach einigen Tagen ebenfalls fest; ein kleiner Teil wurde von anhaftendem Öl befreit und aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 46°.

0.2735 g brauchten zur Verseifung 10.1 ccm 0.212-n. KOH — 0.2 ccm 0.09-n. HCl. Mol.-Gew.: gef. 320, ber. 332.

Verseifung: 50 g der Fraktion I wurden mit 275 ccm absol.-alkohol. 1.10-n. NaOH 1 Stde. auf 80° erhitzt; dabei krystallisierte das Natriumsalz praktisch vollständig aus. Es wurde abgesaugt und in 3 Portionen schnell verarbeitet, d. h. es wurde in sehr wenig Wasser gelöst, dann mit 4-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° eben angesäuert (Kongo) und die vereinigten Lösungen 3-mal mit 750 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 25 g der freien Säure zurück. Schmp. 238°.

Mol.-Gew. (durch Titration bestimmt): gef. 275, ber. 276.

0.1914 g Sbst.: 0.3347 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 47.8, H 5.8. Gef. C 47.7, H 5.95.

Spaltung: Nach einigen orientierenden Versuchen mit verschiedenen Basen gab die Abscheidung des Mono-strychnin-Salzes das erwünschte Resultat. 11 g der Säure wurden in 30 ccm absol. Alkohol suspendiert und bei 70° mit einer Suspension von 12.5 g Strychnin in 60 ccm absol. Alkohol versetzt; so erhält man sehr schnell eine klare Lösung des Mono-strychnin-Salzes. Da dieses Salz sich beim Abkühlen auf 0° als klebrige Masse absetzte, wurde die Lösung in 0.5 l Petroläther eingegossen. Der nicht krystallinische Niederschlag wurde gesammelt und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 23.5 g. Das Salz wurde mit 40 ccm absol. Alkohol angerieben; anfänglich noch klebrig, löste sich nach einiger Zeit ein Teil, während der Rest feinkrystallinisch zurückblieb.

Fraktion I: 11 g Strychnin-Salz. — Drehung der Polarisations-Ebene. Vorprobe: 1.0015 g in 20 ccm Wasser im 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = -2.05^\circ$ .

Diese Lösung wurde mit 4.5 ccm *n*-KOH versetzt und mit 10 ccm  $\text{CHCl}_3$  zur Entfernung des Strychnins ausgeschüttelt. Drehung der Polarisations-Ebene:  $\alpha_D = -0.20^\circ$ .

Nun wurden 10 g des Strychnin-Salzes I in 30 ccm Wasser gelöst, 30 ccm 2-*n*. KOH zugefügt, vom abgeschiedenen Strychnin abfiltriert und 2-mal mit 100 ccm  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt.

Das Volum der Kaliumsalz-Lösung betrug 64 ccm. Drehung der Polarisations-Ebene im 2-dm-Rohr:  $\alpha_D = -0.76^\circ$ .

Diese Lösung wurde mit 4-*n*.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  auf Kongo angesäuert und 3-mal mit 500 ccm Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 2.5 g optisch-aktive Säure zurück.

Mol.-Gew. der Säure (durch Titration bestimmt): gef. 275, ber. 276. 1.25 g wurden mit 20 ccm Aceton geschüttelt und vom Ungelösten abfiltriert; die Lösung wurde titriert und polarisiert.

1 ccm = 7 ccm 0.0584-*n*.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 5.65\%$ .

Drehung der Polarisations-Ebene:  $\alpha_D = -0.45^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -3.98^\circ$ .

Die Lösung der Fraktion II (s. o.) wurde in derselben Weise verarbeitet.

10 g gaben nach der Entfernung des Strychnins 6.2 ccm einer Kaliumsalz-Lösung, welche die Polarisations-Ebene nach rechts drehte:  $\alpha_D = +0.72^\circ$ .

Aus dieser Lösung wurden  $2\frac{1}{2}$  g der Rechtsäure erhalten.

Mol.-Gew. (durch Titration bestimmt): gef. 275, ber. 276.

0.1199 g Sbst.: 0.2112 g  $\text{CO}_2$ , 0.0645 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Ber. C 47.8, H 5.8. Gef. C 48.0, H 6.0.

Es wurde in Aceton-Lösung titriert und polarisiert:

1 ccm = 8 ccm 0.0584-*n*.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 6.44\%$ .

Drehung der Polarisations-Ebene:  $\alpha_D = +0.48^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +3.72^\circ$ .

Wir haben diese Komponente auch in wäßriger Lösung polarisiert:

1 ccm = 7.05 ccm 0.0584-*n*.  $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 5.68\%$ .

Drehung:  $\alpha_D = +0.78^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +6.87^\circ$ .

In rein wäßriger Lösung und selbst bei Gegenwart von ein wenig Salzsäure bleibt die Drehung auch nach 24 Stdn. konstant; der cyclische Äther ist also relativ stabil. Auf dem Dampfbade ändert sich die Drehung aber schnell, nach 2 Min. um  $0.17^\circ$ , d. h. daß 22% racemisiert sind. Nach 45 Min. war keine Drehung mehr wahrzunehmen.

Mit dieser Spaltung haben wir die tetraedrische Konfiguration des Penterythrits, wenigstens in alkohol. Lösung, erwiesen; damit erübrigt es sich, pyramidale Molekeln neben tetraedrischen anzunehmen, solange keine cyclischen *cis-trans*-isomeren Dialdehyd- oder Diketon-äther abgeschieden worden sind.

Delft, Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule.