

282. R. Tschesche und A. Hagedorn: Über neutrale Saponine, II. Mittel.: Abbau eines Genins der neutralen Sapogenine zu einem Gallensäure-Derivat.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 24. Juni 1935.)

In der vorangegangenen Arbeit¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, daß Digitogenin, Gitogenin und Tigogenin das gleiche Kohlenstoffgerüst besitzen und sich über die Gitogensäure miteinander verknüpfen lassen. Die drei genannten Genine unterscheiden sich nur durch die Zahl der Hydroxylgruppen, Digitogenin hat drei, Gitogenin zwei und Tigogenin nur eine Hydroxylgruppe; letztere Hydroxylgruppe steht in allen drei Geninen an gleicher Stelle. Nach Untersuchungen von Windaus und Mitarbeitern²⁾ enthalten die Genine dieser neutralen Saponine 26 C-Atome. Vor kurzem erschien nun eine Arbeit von Simpson und Jacobs³⁾, in der die Verfasser für Sarsasapogenin (Parigenin) eine Formel mit 27 C-Atomen bevorzugen und auch für die anderen Genine der neutralen Sapogenine Formeln mit 27 C-Atomen für wahrscheinlich halten.

Wir haben darauf die alten Analysen von Windaus und Mitarbeitern²⁾ nachgerechnet und kommen zu dem Ergebnis, daß sie teilweise auch gut auf Formeln mit 27 C-Atomen passen. Wir geben nachfolgend eine kurze Zusammenstellung der alten Analysen-Ergebnisse:

Triacetyl-digitogenin,	Formel mit	C ₂₆	Ber. C 68.57, H 8.57;
	„ „	C ₂₇	Ber. C 68.94, H 8.77;
			Gef. C 68.56, H 8.39.
Digitogensäure-di-	„ „	C ₂₆	Ber. C 68.57, H 8.57;
methyl-ester und Iso-	„ „	C ₂₇	Ber. C 69.00, H 8.79;
mere			Gef. C 68.81, H 8.86;
			C 68.72, H 8.44;
			C 68.93, H 8.51.
Oxy-digitogensäure	„ „	C ₂₆	Ber. C 63.16, H 7.69;
	„ „	C ₂₇	Ber. C 63.74, H 7.93;
			Gef. C 63.40, H 7.70.
Ester der Oxy-digito-	„ „	C ₂₆	Ber. C 64.93, H 8.21;
gensäure	„ „	C ₂₇	Ber. C 65.41, H 8.42;
			Gef. C 65.19, H 8.44.
Ester der Digitsäure	„ „	C ₂₆	Ber. C 63.04, H 7.87;
	„ „	C ₂₇	Ber. C 63.56, H 8.19;
			Gef. C 63.37, H 8.18.

Unsere eigenen Analysen an Derivaten des Tigogenins, soweit sie noch alle ursprünglich vorhandenen C-Atome enthalten, sprechen im allgemeinen ebenfalls mehr für die Formeln mit 27 C-Atomen, und wir glauben daher, daß die Vermutung von Jacobs richtig ist, daß auch die Genine der neutralen Saponine der Digitalis-Pflanze 27 C-Atome enthalten. Damit tritt die schon lange vermutete nahe Verwandtschaft dieser Genine mit Cholesterin

¹⁾ R. Tschesche, B. **68**, 1091 [1935].

²⁾ vergl. d. Literatur-Zusammenstellung in d. I. Arbeit: B. **68**, 1091 [1935].

³⁾ J. C. E. Simpson u. W. A. Jacobs, Journ. biol. Chem. **109**, 573 [1935].

$C_{27}H_{46}O$, noch deutlicher hervor. Jacobs⁴⁾ hat vor einiger Zeit gefunden, daß Gitogenin und Sarsa-sapogenin bei der Selen-Dehydrierung Methylcyclopenteno-phenanthren ergeben, damit ist das Kohlenstoffgerüst der Sterine und Gallensäuren für diese Genine außerordentlich wahrscheinlich geworden. Nun hat Ruzicka⁵⁾ nachgewiesen, daß in den Geninen der neutralen Saponine eine Seitenkette von 8 C-Atomen vorkommt; er erhielt bei der Selen-Dehydrierung des Sarsa-sapogenins Methyl-isohexyl-ke-ton. Weiter hat Jacobs⁴⁾ gezeigt, daß sowohl Gitogenin wie Sarsa-sapogenin beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure ein Keton $C_8H_{14}O_3$ abspalten, an einer Seitenkette von 8 C-Atomen in den Geninen kann also kein Zweifel sein.

Es bestand nun bei den bisherigen Formeln mit 26 C-Atomen die Schwierigkeit, ein C-Atom aus dem Kohlenstoffgerüst des Cholesterins herauszunehmen, um für die Genine zu Formeln mit 26 C-Atomen zu gelangen. Windaus⁶⁾ hatte vorgeschlagen, eine der tertiären Methylgruppen aus dem Molekül herauszunehmen (s. I. Arbeit über neutrale Saponine), aber die sich daraus ergebende Formel war nicht völlig befriedigend. Bei Herausnahme der Methylgruppe an C-Atom₁₀ sollte der Ring A des Sterin-Gerüsts mit Platin zu einem aromatischen Ring dehydrierbar sein; alle dahingehenden Versuche hatten aber keinen Erfolg gehabt, es wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Durch die Analysen allein schien uns aber die Frage nach der Zahl der C-Atome in den Geninen der neutralen Sapogenine nicht einwandfrei lösbar zu sein; wir hatten daher schon vor der Veröffentlichung von Simpson und Jacobs³⁾ begonnen, Tigogenin, das uns in größeren Mengen in den Mutterlaugen der Pandigal-Fabrikation der Firma P. Beiersdorf & Co. zur Verfügung stand, oxydativ abzubauen. Wir hofften, dabei entweder zu Derivaten der Gallensäure-Reihe oder des Hexahydro-östrins zu kommen; durch Herstellung einer solchen Beziehung schien uns die Frage nach der Konstitution der neutralen Sapogenine am sichersten beantwortet zu sein.

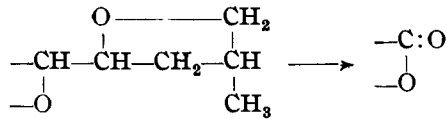
Auf folgendem Wege ist es uns nun gelungen, Tigogenin zu einem Gallensäure-Derivat, zur Ätio-allobiliansäure, abzubauen: Tigogenin wurde acetyliert und das Acetylderivat mit Chromsäure energisch oxydiert. Hierbei entsteht als Hauptprodukt eine Monocarbonsäure $C_{27}H_{42}O_5$, eine oder mehrere weitere Säuren, deren genauere Untersuchung noch aussteht und in einer Ausbeute von 10% in Form seines Acetylderivates ein Lacton $C_{22}H_{34}O_3$. Es sind also 5 C-Atome aus dem Tigogenin herausgespalten worden, die sehr wahrscheinlich aus der Seitenkette stammen. Nun haben Windaus und Mitarbeiter³⁾ beim oxydativen Abbau des Gitogenins und Digitogenins beobachtet, daß diese Genine ebenfalls Lactone mit 22 C-Atomen liefern, die ihre Lactongruppe in der Seitenkette enthalten. Dieser Abbau war bisher dahingehend formuliert worden, daß 4 C-Atome abgespalten wurden, die neuen Formeln für die Genine mit 27 C-Atomen würden verlangen, daß 5 C-Atome abgesprengt worden sind. Einen ähnlichen Abbau haben neuerdings Simpson und Jacobs³⁾ am Sarsa-sapogenin durchgeführt; sie sind ebenfalls unter Abspaltung von 5 C-Atomen zu einem

⁴⁾ W. A. Jacobs u. J. C. E. Simpson, Journ. biol. Chem. **105**, 501 [1934]; Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1424 [1934].

⁵⁾ L. Ruzicka u. A. E. v. Veen, Ztschr. physiol. Chem. **184**, 69 [1929].

⁶⁾ A. Windaus, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1935**, 89.

Lacton-Derivat mit 22 C-Atomen gelangt. Der Abbau am Tigogenin wäre folgendermaßen zu formulieren:



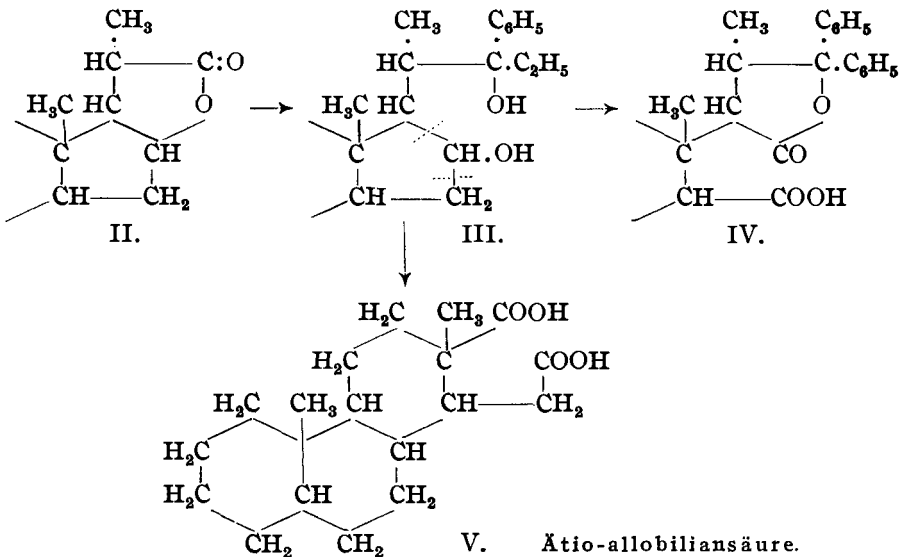
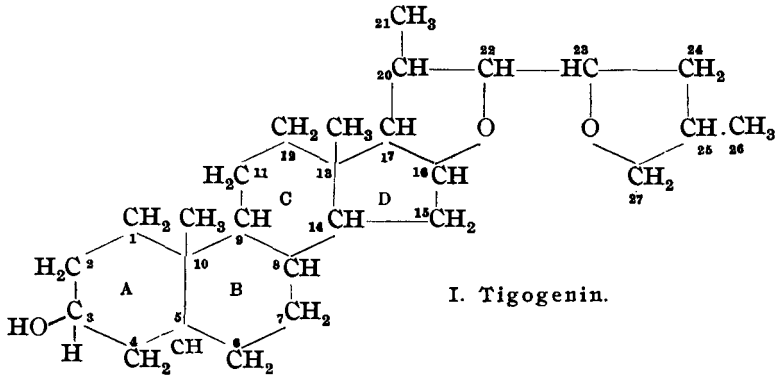
Das Lacton $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$ hat uns nun zum weiteren Abbau gedient. Nach der Entacetylierung haben wir die sekundäre Hydroxylgruppe mit Chromsäure in der Kälte zur Ketogruppe oxydiert und diese durch Reduktion nach Clemmensen mit amalgamiertem Zink in die CH_2 -Gruppe verwandelt. Das gesättigte Lacton $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$ haben wir mit Phenylmagnesiumbromid in ein Diphenyl-carbinol $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_2$ übergeführt. Bei der Umsetzung mit dem Grignard-Reagens ist der Lactonring geöffnet und die Carboxylgruppe in das tertiäre Carbinol verwandelt worden, während die Hydroxylgruppe des Lactons freigeworden ist. Daß das Carbinol $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_2$ zwei OH-Gruppen enthält, zeigt die Zerewitinow-Bestimmung, die annähernd den richtigen Wert für zwei aktive Wasserstoffatome liefert.

Der weitere Abbau sollte nun in der Weise erfolgen, daß aus dem Carbinol 2 Mole Wasser abgespalten wurden, der doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoff sollte weiter mit Ozon abgebaut werden. Die Wasser-Abspaltung verlief aber unter den angewandten Bedingungen stets so, daß ein neuer Sauerstoffring gebildet wurde. Die Zerewitinow-Bestimmung des gebildeten Tetrahydro-furan-Derivates zeigte keinen aktiven Wasserstoff mehr an. Dieser Befund ist wichtig, da er die 1.4-Stellung der beiden Hydroxyle wahrscheinlich macht. Auch das Verhalten des Lactons $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_3$ unterstützt diese Annahme: das Lacton wird in der Kälte durch Natronlauge nicht verseift, auch gelingt es nicht, nach Aufspaltung des Lactonringes durch Ansäuern die Säure selbst zu erhalten, es läßt sich nur das Ausgangs-Lacton zurückgewinnen. Die Beständigkeit des Lactonringes macht das Vorliegen eines Fünfring-Lactons wahrscheinlich und stützt die Annahme der 1.4-Stellung der beiden Hydroxyle im Carbinol $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_2$.

Wir waren daher gezwungen, den weiteren Abbau durch Chromsäure-Oxydation vorzunehmen. Dabei wurden neben einem Neutralstoff, dessen eingehendere Untersuchung noch aussteht, zwei Säuren der Formeln $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_4$ und $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$ gebildet, letztere Säure erwies sich in allen Eigenschaften mit der Ätio-allobiliansäure identisch. Es wurde auch das Anhydrid hergestellt, das mit dem Anhydrid der Ätio-allobiliansäure⁷⁾ keine Schmelzpunkts-Depression lieferte. Damit ist der gesuchte Zusammenhang der Genine der neutralen Saponine aus Digitalis mit den Gallensäuren gewonnen und das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen festgelegt. Es kann kein Zweifel mehr sein, daß diese Genine 27 C-Atome enthalten.

Der Abbau des Tigogenins (I) läßt sich nunmehr durch folgende Formeln wiedergeben:

⁷⁾ R. Tschesche, Ztschr. physiol. Chem. **229**, 231 [1934]; B. **68**, 7 [1935].



In den obigen Formelbildern ist der zweite Sauerstoffring von C_{16} nach C_{22} gespannt worden. Diese Formulierung haben auch Simpson und Jacobs³⁾ in ihrer letzten Arbeit über Sarsa-sapogenin bevorzugt. Eine solche Anordnung gestattet auch die Bildung der Säure $C_{34}H_{42}O_4$ (IV) zu erklären. In letzterem Falle ist der Ring D des Gallensäure-Ringsystems nicht zwischen C_{16} und C_{17} wie bei der Bildung der Ätio-allobiliansäure (V) geöffnet worden, sondern zwischen C_{15} und C_{16} , die aus C-Atom₁₆ entstehende Carboxylgruppe bildet nun mit der Hydroxylgruppe des Carbinols einen neuen Lactonring. Für diese Formulierung spricht, daß der Ester der Säure kein Oxim gibt, ferner daß die Säure bei der Weiter-oxidation keine Ätio-allobiliansäure liefert, die Säure $C_{34}H_{42}O_4$ kann also nicht Zwischenprodukt bei der Entstehung der Ätio-allobiliansäure sein. Die Zerewitinow-Bestimmung des Esters der Säure $C_{34}H_{42}O_4$ zeigte keinen aktiven Wasserstoff an, die Formel IV scheint uns daher der beste Ausdruck für den Aufbau der Säure zu sein. Vorausgesetzt, daß die Konstitution der Säure $C_{34}H_{42}O_4$ richtig ist, würde

sie weiter zeigen, daß die Seitenkette des Tigogenins an C-Atom₁₇ angreift wie die Seitenkette der Sterine und Gallensäuren. Wir werden der Konstitutions-Ermittlung dieser Säure weitere Aufmerksamkeit widmen, ebenso dem bei der Oxydation des Carbinols entstehendem Neutralstoff, da uns die Aufklärung dieser Verbindungen hoffentlich weitere Beweise über die Anordnung der Sauerstoffringe in den Geninen liefern wird. Ebenso sollen die sauren Anteile der Oxydation des Tigogenin-acetats eingehender untersucht werden.

Die Bildung der Ätio-allobiliansäure aus Tigogenin könnte die Vermutung aufkommen lassen, daß die Genine der neutralen Saponine, soweit ihre Beziehungen zum Tigogenin geklärt sind, der Allorieihe angehören, also in ihnen Ring A und B in *trans*-Stellung verknüpft sind. Diese Annahme ist nur dann richtig, wenn die Hydroxylgruppe des Tigogenins wirklich an C-Atom₃ des Gallensäure-Ringsystems haftet, sollte sie an C-Atom₄ sitzen, wäre eine Umlagerung am C-Atom₅ bei der Clemmensen-Reduktion des Keto-lactons C₂₂H₃₂O₃ nicht ausgeschlossen. Wir halten diese Anordnung aber aus verschiedenen Gründen für unwahrscheinlich. Dieser Punkt der Konstitutions-Ermittlung, ebenso wie die Anordnung der Sauerstoffringe in der Seitenkette, bedarf weiterer Untersuchung. Daß die Hydroxylgruppe des Tigogenins im Ring A ihren Platz hat, ist durch die Bildung eines Brenzketons aus Gitogensäure durch die Arbeiten von Windaus und Mitarbeitern²⁾ bewiesen. Interessant ist, daß Simpson und Jacobs die Hydroxylgruppe des Sarsa-sapogenins in den Ring C an C-Atom₁₁ verlegt haben, diese Anordnung würde eine Möglichkeit sein, die Isomerie zwischen Tigogenin und Sarsa-sapogenin zu erklären, die dafür beigebrachten Gründe scheinen uns aber noch nicht überzeugend.

Wir sind der Firma P. Beiersdorf & Co. für die Überlassung größerer Mengen von Mutterlaugen der Pandigal-Fabrikation zu großem Dank verpflichtet, weiter danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung eines Sachkredites.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Tigogenins.

500 ccm der von der Firma P. Beiersdorf & Co. erhaltenen Mutterlauge der Pandigal-Fabrikation wurden mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt und 1½ Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgeschiedene Niederschlag abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 8 g. Zur Reinigung des noch tief braun gefärbten Materials wurde es im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert, beim Einengen des Aceton-Extraktes schied sich das Tigogenin in Krystallen ab. Aus der Aceton-Mutterlauge konnte durch Hinzufügen von Methanol noch eine weitere Menge gefällt werden. Das noch immer braun gefärbte Tigogenin wurde nochmals mit Alkohol aus der Hülse extrahiert und schließlich einige Male aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umgelöst. Ausbeute 0.5 g. Das Tigogenin krystallisierte in feinen Blättchen, die bei 205—206° schmolzen. Eine gute Reinigung des rohen Tigogenins läßt sich auch durch Behandlung mit 5-proz. alkohol. Kalilauge erreichen;

dadurch wird ein großer Teil der braunen Verunreinigungen in wasser-lösliche Verbindungen übergeführt.

0.0226 g Subst., in 2 ccm Chloroform gelöst, $l = 1$ dm: $\alpha = -0.76^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -67.2^\circ$.

4.322 mg Subst. (4 Stdn. bei 65° im Vakuum über P_2O_5 getrockn.): 11.765 mg CO_2 , 4.100 mg H_2O .

$C_{27}H_{44}O_3 + 1 H_2O$. Ber. C 74.59, H 10.67.

$C_{26}H_{42}O_3 + 1 H_2O$. Ber. C 74.22, H 10.55.

Gef. „ 74.24, „ 10.61.

Das Acetat wurde durch 3-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und einige Zeit mit Wasser stehen gelassen. Nach dem Trocknen wurden sie in wenig Äther gelöst und durch Hinzufügen von Methanol rein erhalten. Blättchen vom Schmp. 202° .

0.0202 g Subst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm: $\alpha = 0.75^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -74.4^\circ$.

5.050 mg Subst.: 14.025 mg CO_2 , 4.500 mg H_2O .

$C_{28}H_{46}O_4$. Ber. C 75.92, H 10.11.

$C_{28}H_{44}O_4$. Ber. C 75.62, H 10.00.

Gef. „ 75.74, „ 9.97.

Oxydation des Tigogenin-acetats.

10 g Tigogenin-acetat wurden in 400 ccm Eisessig in der Hitze gelöst; unter ständigem Rühren wurde dann eine Lösung von 12 g Chromsäure-anhydrid in 100 ccm 80-proz. Eisessig tropfenweise zugegeben. Nach 1 Stde. war das Eintropfen beendet. Während dieser Zeit wurde die Lösung auf $95-100^\circ$ erhitzt, nach dem Zugeben der Chromsäure-Lösung wurde das Erhitzen noch $2\frac{1}{2}$ Stdn. fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde die über-schüssige Chromsäure durch Methylalkohol zerstört und dann die Eisessig-Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit viel Äther behandelt. Der ätherische Auszug lieferte mit 2-n. Natronlauge ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz, das sich als Zwischenschicht zwischen Äther und Natronlauge absetzte. Das Natrium-salz wurde durch Abzentrifugieren oder Absaugen abgetrennt.

Die ätherische Lösung, die neutralen Anteile enthaltend, wurde eingedampft und hinterließ einen krystallisierten Rückstand, der mehrere Male aus verd. Äthanol umkrystallisiert wurde. Es wurden so Nadeln erhalten, die bei 219° schmolzen. Ausbeute 1.2 g.

0.0255 g Subst., in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm: $\alpha = -0.63^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -49.5^\circ$.

4.763 mg Subst. (2 Stdn. bei 110° im Vakuum über P_2O_5 getrockn.): 12.890 mg CO_2 , 3.90 mg H_2O .

$C_{22}H_{34}O_3(C_2H_2O)$. Ber. C 74.17, H 9.35.

Gef. „ 73.81, „ 9.16.

Lacton $C_{22}H_{34}O_4$.

180 mg des Acetats $C_{24}H_{36}O_4$ wurden in 15 ccm Äthanol in der Hitze gelöst und zu der Lösung 40 ccm 5-proz. alkoh. Kalilauge hinzugefügt. Nach 30 Min. langem Erhitzen war die Verseifung beendet. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die alkalische Schicht wurde angesäuert und ebenfalls ausgeäthert. Aus diesem Äther-Extrakt wurden

Krystalle erhalten, die aus Äthanol umgelöst, Nadeln bildeten, die bei 233.5° schmolzen.

0.0231 g Sbst., in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm: $\alpha = -0.48$, $[\alpha]_D^{18} = -41.2^\circ$.

4.527 mg Sbst.: 12.685 mg CO₂, 4.020 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₃. Ber. C 76.24, H 9.90.

Gef. „, 76.42, H 9.94.

In der Kälte wurde der Lactonring durch Lauge nicht aufgespalten.

Keto-lacton C₂₂H₃₂O₃.

1.05 g Lacton C₂₂H₃₄O₃ wurden in 70 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise eine Lösung von 0.8 g Chromsäure-anhydrid in 10 ccm 80-proz. Eisessig hinzugegeben. Es wurde 2½ Stdn. bei 15–20° stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung hinterließ beim Abdampfen einen Rückstand, der aus Aceton umkrystallisiert wurde. Das Keto-lacton wurde in feinen Prismen erhalten, die bei 254° schmolzen. Ausbeute 0.83 g.

0.0228 g Sbst., in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm: $\alpha = -0.26^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -22.8^\circ$.

5.435 mg Sbst.: 15.300 mg CO₂, 4.550 mg H₂O.

C₂₂H₃₂O₃. Ber. C 76.685, H 9.37.

Gef. „, 76.60, „, 9.37.

Lacton C₂₂H₃₄O₂.

290 mg Keto-lacton C₂₂H₃₂O₃ wurden in 50 ccm Äthanol gelöst, zu dieser Lösung wurden amalgamierte Zinkspäne und 15 ccm 15-proz. Salzsäure hinzugefügt. Es wurde 8 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und während dieser Zeit noch 2-mal 5 ccm konz. Salzsäure nachgegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther-Auszug wurde mit Wasser gewaschen und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde 4-mal aus Methanol umkrystallisiert; es wurden Nadeln erhalten, die bei 199° schmolzen. Ausbeute 270 mg.

0.0218 g Sbst.: 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm: $\alpha = -0.48^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -44.4^\circ$.

4.902 mg Sbst.: 14.335 mg CO₂, 4.500 mg H₂O.

C₂₂H₃₄O₂. Ber. C 79.93, H 10.37.

Gef. „, 79.76, „, 10.27.

Darstellung des Carbinols C₃₄H₄₆O₂.

Zu einer Grignard-Lösung, die aus 550 mg Magnesium und 4 g Brom-benzol in 15 ccm Äther bereitet worden war, wurde eine Lösung von 730 mg Lacton C₂₂H₃₄O₂ in 50 ccm Äther hinzugegeben. Die Mischung wurde 6 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure zerlegt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdampfen einen braunen Sirup, der mit 30 ccm Eisessig aufgeköcht wurde. Es schieden sich schon in der Hitze Krystalle aus, die abfiltriert wurden. Zur Analyse wurden sie aus Petroläther umgelöst. Die Krystalle waren Nadeln, die bei 211–212° schmolzen. Ausbeute 755 mg.

5.185 mg Sbst.: 15.975 mg CO₂, 4.450 mg H₂O. — 7.972 mg Sbst. (nach Zerewitinow): 0.64 ccm CH₄ (21°, in Pyridin), 7.820 mg Sbst.: 0.60 ccm CH₄ (21°, in Pyridin).

C₃₄H₄₆O₂. Ber. C 83.89, H 9.53, akt. H 6.99.
Gef. „ 84.03, „ 9.60, „ „ 5.66, 5.39.

Wasser-Abspaltung aus dem Carbinol C₃₄H₄₆O₂: 100 mg Carbinol wurden mit 100 ccm Essigsäure-anhydrid 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Essigsäure-anhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 173.5°. Der gleiche Stoff wurde bei der Destillation des Carbinols über Kaliumbisulfat erhalten.

5.368 mg Sbst.: 17.135 mg CO₂, 4.530 mg H₂O. — 4.975 mg Sbst.: 15.860 mg CO₂, 4.200 mg H₂O.

Die Zerewitinow-Bestimmung zeigte keinen aktiven Wasserstoff an.

C₃₄H₄₄O. Ber. C 87.11, H 9.47.
Gef. „ 86.95, 87.07, „ 9.45, 9.44.

Oxydation des Carbinols C₃₄H₄₆O₂: 1 g Carbinol wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 1.5 g Chromsäure-anhydrid in 2 ccm Eisessig und etwas Wasser versetzt. Dann wurde 3 Stdn. auf 95—100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther aufgenommen. Der Äther-Extrakt wurde mit 2-n. Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt. In der Zone zwischen Äther und Lauge schied sich ein schwer lösliches Natriumsalz ab, das abgetrennt wurde. Das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz wurde mit Mineralsäure zerlegt und mit viel Äther aufgenommen. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Die Säure sinterte bei 132—133° und schmolz dann bei 216—217°. Ausbeute etwa 100 mg.

Da die Säure keinen charakteristischen Schmelzpunkt hatte, wurde mit Diazo-methan der Methyl-ester bereitet. Der Ester krystallisierte in Nadeln, die bei 189.5° schmolzen.

4.992 mg Sbst.: 13.100 mg CO₂, 3.350 mg H₂O. — 4.711 mg Sbst.: 13.735 mg CO₂, 3.550 mg H₂O.

Die Zerewitinow-Bestimmung zeigte keinen aktiven Wasserstoff an.

C₃₆H₄₄O₄. Ber. C 79.49, H 8.39.
Gef. „ 79.54, 79.52, „ 8.34, 8.43.

Es gelang nicht, von dem Ester ein Oxim zu erhalten, er wurde unverändert wieder zurückgewonnen.

In der alkalischen Schicht fand sich noch eine weitere Säure, die ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz bildete. Die alkalische Schicht wurde mit Mineralsäure angesäuert und ausgeäthert. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und so die Säure in derben Prismen erhalten, die sich bei 253—254° unter Aufschäumen zersetzten. Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens lassen sich verschiedene Zersetzungspunkte erzielen. Wurde der Säure Ätio-allobiliansäure zugemischt, trat keine Veränderung des Zers.-Pkt. ein. Eine Probe Ätio-allobiliansäure zeigte unter gleichen Erhitzungs-Bedingungen den gleichen Zers.-Pkt. von 253—254°⁸⁾. Ausbeute 30 mg.

⁸⁾ In der Arbeit⁷⁾, in der die Darstellung der Ätio-allobiliansäure aus Uzarigenin beschrieben worden ist, war der Zers.-Pkt. der Säure mit 265° angegeben worden.

2.846 mg Sbst.: 7.345 mg CO₂, 2.340 mg H₂O.
 C₁₆H₃₀O₄. Ber. C 70.75, H 9.38.
 Gef. ,, 70.39, ,, 9.20.

Durch Erhitzen der Säure mit Essigsäure-anhydrid und Destillation im Hochvakuum bei 0.2 mm und 160° wurde das Anhydrid bereitet. Es krystallisierte in Nadeln, die bei 186° schmolzen und mit dem Anhydrid der Ätio-allobiliansäure gemischt keine Schmelzpunkts-Depression gaben.

0.0109 g Sbst.: 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm: $\alpha = -0.32^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = -58.7^\circ$.

Das Anhydrid der Ätio-allobiliansäure zeigte die gleiche Drehung.

4.844 mg Sbst.: 13.305 mg CO₂, 4.010 mg H₂O.
 C₁₉H₂₈O₈. Ber. C 74.93, H 9.27.
 Gef. ,, 74.91, ,, 9.26.

In dem neutralen Anteil der Chromsäure-Oxydation des Carbinols C₃₄H₄₆O₂ fand sich noch eine weitere Substanz, deren eingehende Untersuchung noch aussteht.

Die sauren Anteile der Chromsäure-Oxydation des Tigogenin-acetats.

Das bei der Chromsäure-Oxydation des Tigogenin-acetats erhaltene, in Wasser schwer lösliche Natriumsalz wurde in Wasser aufgeschlämmt und mit Mineralsäure zerlegt. Die Säure wurde aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert und schmolz dann bei 221—222°. Aus Methanol + Wasser wird die Säure in Nadeln erhalten.

4.994 mg Sbst.: 13.225 mg CO₂, 4.180 mg H₂O. — 5.138 mg Sbst.: 13.805 mg CO₂, 4.130 mg H₂O. — 6.241 mg Sbst.: 1.42 ccm n_{100}° -NaOH. — 8.021 mg Sbst.: 1.84 ccm n_{100}° -NaOH.

C ₂₇ H ₄₂ O ₅ .	Ber. C 72.59,	H 9.48,	Mol.-Gew. 446.
C ₂₆ H ₄₀ O ₅ .	Ber. C 72.17,	H 9.33,	Mol.-Gew. 432.
	Gef. ,, 72.39, 72.90,	,, 9.36, 9.48,	,, 436, 437.

Gegen die Einwirkung von methylalkohol. Lauge ist die Säure beständig; sie hat also ihre Acetylgruppe schon bei der Aufarbeitung mit 2-n. Natronlauge beim Ausschütteln aus Äther verloren.

Neben der Säure, die ein schwer in Wasser lösliches Natriumsalz bildet, wurde bei der Oxydation noch eine weitere Säure gefunden, deren Natriumsalz leicht in Wasser löslich ist, ihre genauere Untersuchung steht noch aus.

Oxydation der Säure C₂₇H₄₂O₅: 1 g der Säure wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit einer Mischung von 1 g Chromsäure-anhydrid in 10 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser versetzt. Beim Hinzufügen der Chromsäure-Mischung wurde lebhaft gerührt und dann das Gemisch 4 Stdn. bei 15—20° stehen gelassen. Es wurde mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde abgedampft und der Rückstand aus Methanol und Wasser umkrystallisiert. Schmp. 184.5°.

5.138 mg Sbst.: 13.805 mg CO₂, 4.130 mg H₂O.
 C₂₇H₄₀O₅. Ber. C 72.92, H 9.05.
 Gef. ,, 73.28, ,, 8.99.