

2.729 mg Sbst.: 6.61 mg CO<sub>2</sub>, 1.89 mg H<sub>2</sub>O. — 9.0 mg Sbst. verbraucht. 0.393 ccm 0.1-n. NaOH.

C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.68, H 7.67, Mol.-Gew. 420.

Gef. „ 66.06, „ 7.75, „ „ 458.

Der Methylester wird in der üblichen Weise mittels Diazomethans hergestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methanol wird er in Form feiner Blättchen erhalten, die bei 160—161° schmelzen.

2.445 mg Sbst.: 6.020 mg<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>, 1.750 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.92, H 8.09. Gef. C 67.15, H 8.01.

Brenzketon aus der Keto-dicarbonensäure: 50 mg der Säure C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub> werden in einer kleinen Retorte mit etwas Essigsäureanhydrid übergossen, dieses mit freier Flamme abdestilliert und der Rückstand bei 270°/12 mm überdestilliert. Im Retortenhals sammeln sich Krystalle, die, nach dem Umlösen aus Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 228—229° erhalten werden.

2.513 mg Sbst.: 6.79 mg CO<sub>2</sub>, 1.93 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.69, H 8.44. Gef. C 73.69, H 8.59.

Hydrierung der Keto-dicarbonensäure: 100 mg der Säure werden in Eisessig mit einem Platinoxid-Katalysator hydriert. Es wird rasch ein Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die Lösung wird dann im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält derbe Prismen vom Schmp. 266—267°.

4.664 mg Sbst.: 11.100 mg CO<sub>2</sub>, 3.410 mg H<sub>2</sub>O. — 6.4 mg, 8.3 mg Sbst. verbraucht. 0.600, 0.766 ccm 0.05-n. NaOH.

C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65.36, H 8.11, Mol.-Gew. 422.

Gef. „ 64.92, „ 8.18, „ „ 427, 433.

## 152. R. Tschesche und A. Hagedorn: Über Saponine der Cyclopentano-hydrophenanthren-Gruppe, IV. Mitteil.: Zur Konstitution des Gitogenins und Digitogenins.

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

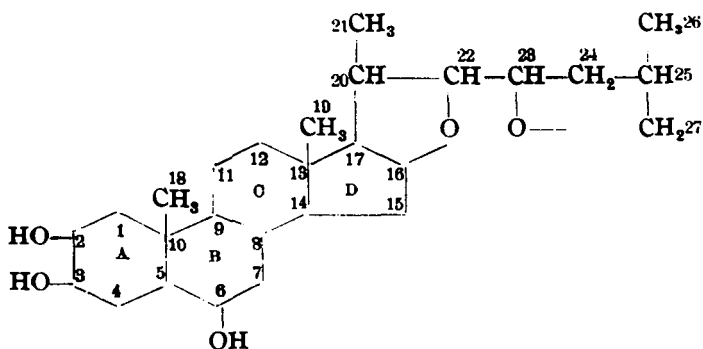
(Eingegangen am 11. März 1936.)

Während die Konstitution des Tigogenins C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub><sup>1)</sup> im wesentlichen als gesichert gelten darf, bestehen über den Aufbau des Gitogenins C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> und Digitogenins C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub> noch gewisse Unsicherheiten, die zu klären die Aufgabe dieser Arbeit ist. Bisher konnte es für wahrscheinlich gelten, daß die beiden Hydroxylgruppen des Gitogenins an den C-Atomen 3 und 4 des Steringerüsts ihren Platz haben, während die drei OH-Gruppen des Digitogenins an C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> und C<sub>6</sub> zu suchen sind. Diese Formulierungen ergaben sich aus den Abbauversuchen von Kiliani und von Windaus und schienen in letzter Zeit eine erfreuliche Unterstützung durch die Befunde von Jacobs und Simpson<sup>2)</sup> erfahren zu haben, die am Gitogensäure-ester fanden, daß die beiden Estergruppen mit verschiedener Geschwindigkeit verseift werden. Das stand in bester Übereinstimmung mit der bisherigen Formel, nach der in der Gitogensäure eine Carboxylgruppe primär, die andere sekundär gebunden ist. Wir hatten aber schon in der III. Mitteilung über diesen Gegen-

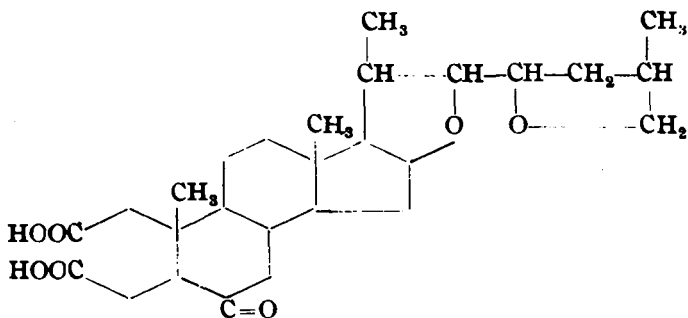
<sup>1)</sup> R. Tschesche u. A. Hagedorn, B. 68, 1412, 2247 (1935).

<sup>2)</sup> Journ. biol. Chem. 110, 429 (1935).

stand hervorgehoben<sup>1)</sup>, daß die angenommene Stellung der Hydroxylgruppen im Gitogenin und Digitogenin möglicherweise nicht richtig ist und die Hydroxylgruppen vielleicht an C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> im Gitogenin und an C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>6</sub> im Digitogenin zu suchen sind. Wir glauben diese Frage nun im letzteren Sinne entscheiden zu können und stützen uns dabei im wesentlichen auf die Ergebnisse, die von Windaus und von Kiliani erhalten worden sind, die zum Teil jetzt anders gedeutet werden müssen, zum kleinen Teil aber auch einer gewissen Berichtigung bedürfen. Wir kommen damit auf die Anordnung der Hydroxylgruppen zurück, die Windaus in seiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand angenommen hatte<sup>3)</sup>.



I) Digitogenin. OH nur an C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> = Gitogenin.  
OH nur an C<sub>3</sub> = Tigogenin.



IIa) Digitogensäure. IIb) ohne CO an C<sub>6</sub> = Gitogensäure.

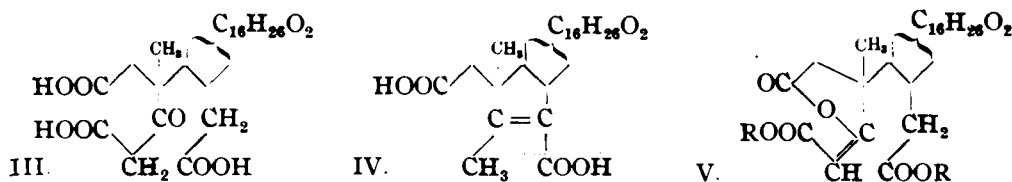
Bei der vorsichtigen Oxydation mit Chromsäure liefert Digitogenin nach Kiliani und nach Windaus<sup>3) 4)</sup> eine Keto-dicarbonsäure, die Digitogensäure C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub> (Formel IIa). In der früheren Formulierung war diese Säure eine β-Keto-säure, da man annehmen mußte, daß in ihr der Ring A zwischen C<sub>3</sub> und C<sub>4</sub> geöffnet worden war. Nun gelang es aber auf keine Weise aus der Digitogensäure CO<sub>2</sub> abzuspalten, wie es von einer β-Ketosäure zu erwarten gewesen wäre. Windaus hatte früher angenommen, daß diese Ketosäure vielleicht besonders stabil sei, aber da man heute weiß, daß die entsprechende Oxo-lithobilansäure aus Hyodesoxycholsäure leicht

<sup>3)</sup> A. Windaus u. K. Weil, Ztschr. physiol. Chem. **121**, 62 [1922].

<sup>4)</sup> A. Windaus u. U. Willerding, Ztschr. physiol. Chem. **143**, 33 [1925].

CO<sub>2</sub> verliert<sup>5)</sup>, ist diese Annahme nicht mehr haltbar. In der neuen Formel ist die Digitogensäure eine  $\gamma$ -Keto-säure und eine Kohlensäure-Abspaltung daher auch nicht zu erwarten. Durch Alkali geht die Digitogensäure in die isomere Digitosäure über; diese Isomerisierung ist durch die Nachbarschaft der CO-Gruppe zu einem Asymmetriezentrum verständlich.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus der Digitogensäure eine Keto-dicarbonsäure C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>, die Oxy-digitogensäure, in der ein zweiter Ring geöffnet worden ist. Wir geben dieser Säure jetzt die Formel III. Die Oxy-digitogensäure ist eine  $\beta$ -Keto-säure und spaltet leicht ein Mol. Kohlendioxyd ab. Bei der thermischen Zersetzung wird noch ein weiteres Mol. CO<sub>2</sub> abgegeben<sup>6)</sup>; diese Reaktion ist wohl folgendermaßen zu deuten: Ähnlich wie in einer Reihe von  $\epsilon$ -Keto-säuren der Cholesterin- und Gallensäurereihe tritt zwischen der CO-Gruppe und der CH<sub>2</sub>-Gruppe an C<sub>7</sub> eine Kondensation unter Wasseraustritt ein, die zu einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säure führt. Solche Säuren verlieren bei der thermischen Zersetzung leicht CO<sub>2</sub> und gehen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe über<sup>6)</sup> (IV). Bemerkenswert ist nun, daß der Oxy-digitogensäure-ester bei der Destillation ein Enol-lacton liefert (V). Dieser Befund ist mit der bisherigen Formel für die Oxy-digitogensäure überhaupt nicht zu vereinigen, da in ihr neben der CO-Gruppe keine CH- oder CH<sub>2</sub>-Gruppe steht, die eine Enolisierung der CO-Gruppe ermöglichen würde. In den Formeln von Windaus und Mitarb. war allerdings noch eine Enolisierung mit dem H-Atom an C<sub>10</sub> denkbar, aber nachdem feststeht, daß an diesem C-Atom kein Wasserstoff, sondern eine Methylgruppe haftet, muß diese Deutung fallen gelassen werden.

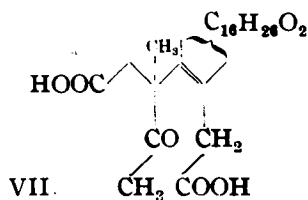
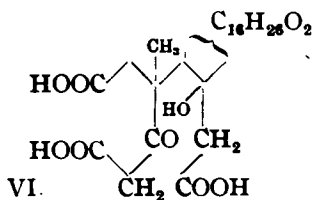


Die Weiteroxydation der Oxy-digitogensäure mit stark alkalischer Permanganat-Lösung führt nach Kiliani zu der sogenannten Digitsäure C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub><sup>7)</sup>, der Formel VI zukommt. In ihr ist noch eine tertiäre Hydroxylgruppe neu eingetreten, da der Ester nach Zerewitinoff ein Mol. Methan ergibt. Wir nehmen an, daß die tertiäre OH-Gruppe vielleicht an C<sub>8</sub> oder C<sub>9</sub> getreten ist, doch ist natürlich auch eine andere Stellung durchaus möglich. Bei der Behandlung mit Eisessig und Salzsäure entsteht aus ihr die Anhydrodigitsäure, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub> (VII), die ein Mol. CO<sub>2</sub> und ein Mol. Wasser verloren hat. Ihre Bildung ist nach Formel VI leicht verständlich, da auch die Digitsäure eine  $\beta$ -Keto-säure ist, die CO<sub>2</sub> verlieren muß. Daß der Ester im Gegensatz zum Oxy-digitogensäure-ester bei der Destillation kein Enol-Lacton liefert, kann vielleicht durch die Bildung eines Cyclo-halbacetals zwischen Ketogruppe und Hydroxylgruppe erklärt werden. Die Feststellung von Windaus und Willerding, daß die Digitsäure und die Oxy-digitogensäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure Kohlenoxyd verlieren, erscheint für die

<sup>5)</sup> A. Windaus, A. 447, 239 [1926].

<sup>6)</sup> H. Lettré, Ztschr. physiol. Chem. 221, 73 [1933]. <sup>7)</sup> B. 49, 702 [1916].

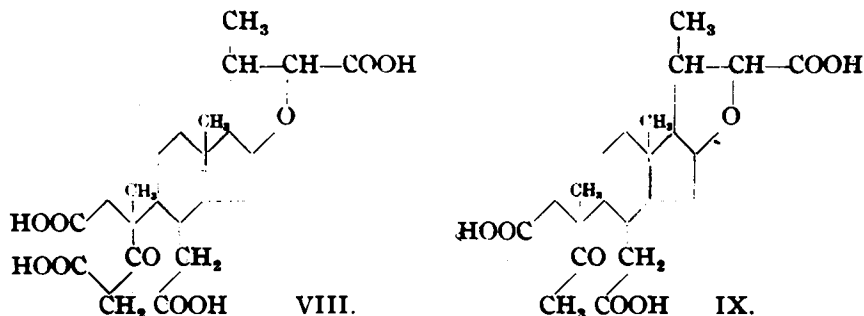
bisherige Formulierung dieser Säuren als  $\alpha$ -Keto-säuren wenig beweiskräftig, denn nach Bistrzycki und von Siemiradzki<sup>6)</sup> spalten tertiäre, sekundäre und in geringem Maße auch primäre Säuren unter den gleichen Umständen Kohlenoxyd ab. Es wurden auch nur 12.2 bzw. 31.3%, der theoretischen Menge erhalten.



Erhebliche Schwierigkeiten hat uns die Deutung einer Säure gemacht, die zuerst Kiliani<sup>7)</sup> durch Chromsäure-Oxydation der Digitogen-säure (IIa) mit etwa 20% Ausbeute bereitet hat und die nach Windaus und Willerding<sup>4)</sup> eine Pentacarbonsäure der Summenformel  $C_{26}H_{36}O_{12}$  sein sollte. Es war als sicher anzunehmen, daß die Zusammensetzung der Säure eine andere sein mußte, nachdem erkannt war, daß die Genine der Digitalis-Saponine 27 C-Atome enthalten. Wir haben die Analysen dieser Säure wiederholt und finden etwas andere Werte, die gut auf eine Säure  $C_{23}H_{32}O_{10}$  passen: die Säure muß nach den Äquivalent-Bestimmungen dann aber eine Tetracarbonsäure sein, und man muß 1 Mol. Krystallwasser annehmen, um eine auf die Analysen stimmende Formel zu errechnen. Das Vorliegen von durch Trocknen nicht zu entfernendem Krystallwasser ist bei den Abbausäuren des Gitogenins und Digitogenins mehrfach von Windaus und Mitarb.<sup>8)</sup> beobachtet worden. Leider ist ein krystallisierter Ester der Säure nicht zu erhalten gewesen, der eine einwandfreie Bestimmung der Zusammensetzung ermöglicht hätte.

Die Säure  $C_{23}H_{32}O_{10}$  zeigt nun die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure Kohlendioxyd zu verlieren, und geht dabei in eine Säure  $C_{22}H_{32}O_8$  über, die in einer Ausbeute von etwa 50% erhalten wird. Für letztere Säure haben Windaus und Willerding die Formel  $C_{25}H_{38}O_{10}$  angenommen, doch sind auch hier unsere Analysen und die Titrationen mit der Zusammensetzung einer Tricarbonsäure  $C_{22}H_{32}O_8 + 1 H_2O$  vereinbar. Glücklicherweise krystallisiert der Ester der Säure  $C_{22}H_{32}O_8$  und gibt bei der Verbrennung Werte, die auf einen Trimethylester  $C_{25}H_{38}O_8$  passen. Wir haben eine ganze Anzahl von Analysen des Esters vornehmen lassen und die Gewinnung mehrfach wiederholt und glauben, daß die frühere, offenbar einzige Analyse des Esters nicht richtig gewesen sein kann. Ferner sollte der Ester nach Zerewitinoff ein Mol. Methan liefern, was wir ebenfalls nicht bestätigen können. Für das Molekulargewicht fand Schöller in Campher 420 und 422, während sich für  $C_{25}H_{38}O_8$  466 berechnet. Windaus und Willerding erhielten in Eisessig 554 und 535.

<sup>8)</sup> B. 41, 1665 [1908].



Der Säure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$  kommt nun eine erhebliche Bedeutung bei der Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen im Gitogenin und Digitogenin zu, denn nach Windaus und Willerding sollte die Säure eine Malonsäure sein, die durch Aufspaltung von Ring B aus der Digitogensäure entstanden ist. Wir glauben die Säure durch die Formel VIII wiedergeben zu müssen, die keine Malonsäure-Struktur enthält. In ihr ist die Seitenkette der Sapogenine an  $\text{C}_{27}$  um 4 C-Atome verkürzt worden, während der Ring B zwischen  $\text{C}_5$  und  $\text{C}_6$  geöffnet worden ist. In ähnlicher Weise wird nach Lettré<sup>9)</sup> der Ring B im Cholestanon-(6) durch Chromsäure geöffnet, so daß die angenommene Reaktionsfolge recht wahrscheinlich ist. Es entsteht so eine  $\beta$ -Keto-säure, die beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure Kohlendioxyd verlieren muß und in die Säure  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_8$  (IX) übergeht. Daß die Säure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$  nicht mit Ketonreagenzien zur Umsetzung zu bringen ist, erscheint nicht verwunderlich, da der Oxydigitogensäure-ester, wie wir fanden, damit auch nicht reagiert. Selbst wenn die Formulierung der Säure  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$  nicht in allen Einzelheiten richtig sein sollte, so halten wir es für ganz ausgeschlossen, daß es sich bei ihr um eine Malonsäure handelt. In diesem Falle hätte die Säure zum mindesten eine Pentacarbonsäure sein müssen, wofür keinerlei Anhaltspunkt vorliegt. Damit entfällt der wichtigste Grund zur Annahme einer Hydroxylgruppe an  $\text{C}_4$  im Gitogenin und Digitogenin, diese OH-Gruppe muß an  $\text{C}_2$  verlegt werden.

Schon in der I. Mitteilung über Digitalis-Sapogenine hat der eine von uns gezeigt<sup>10)</sup>, daß durch Oxydation des Tigogenins Gitogensäure (IIb) entsteht. Die gleiche Feststellung ist ferner auch von Jacobs und Mitarb.<sup>2)</sup> gemacht worden. Da in den Sapogeninen die Ringe A und B zweifellos in *trans*-Stellung verknüpft sind, sollte die Ringsprengung im Ring A zwischen den C-Atomen 2 und 3 erfolgen sein. Mit der Formulierung des Gitogenins mit den Hydroxylgruppen an  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$  steht dieser Befund nun in bester Übereinstimmung. Es müssen weiter jetzt die Säuren  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$  aus Gitogenin und  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$  bzw.  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_8$  aus Digitogenin, für die wir Formeln in der III. Mitteil. über diesen Gegenstand angegeben haben, unter Ringöffnung zwischen  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$  wiedergegeben werden<sup>1)</sup>.

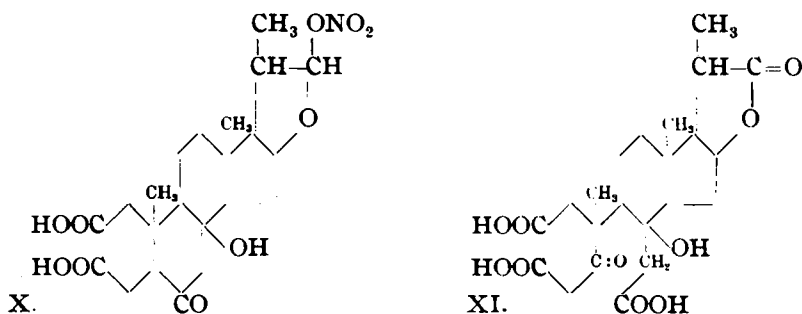
Schwierig ist die Feststellung von Jacobs und Simpson<sup>2)</sup> zu verstehen, daß die beiden Estergruppen im Gitogensäure-ester verschiedene Verseifungs-Geschwindigkeit zeigen, da doch beide Carboxyle gleich gebunden sind und an einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe haften. Es bleibt nur die Annahme,

<sup>9)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 218, 67 (1933).

<sup>10)</sup> B. 68, 1090 (1935).

daß auch weiter entfernte Gruppen einen maßgebenden Einfluß auf die Verseifungs-Geschwindigkeit der Estergruppen ausüben, so wie es Appel<sup>11)</sup> schon für einige Abbauprodukte des Cholesterins bewiesen hat. Die Unterschiede in der Veresterungs- und Verseifungs-Geschwindigkeit dieser Abbausäuren haben früher auch zu falschen Schlüssen in der Konstitutionsbestimmung geführt<sup>12)</sup>. Es scheint notwendig darauf hinzuweisen, daß Befunde dieser Art nur mit größter Vorsicht zu Konstitutionsbestimmungen herangezogen werden sollten.

Ein weiterer noch nicht ganz klarer Punkt der Konstitutionsermittlung der Digitalis-Sapogenine sind die Abbauprodukte, die von Windaus und Shah<sup>13)</sup> durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten worden sind. Bei der Oxydation der Digitosäure (IIa) bekamen Windaus und Shah unter Verlust von 5 C-Atomen den Salpetersäure-ester eines Lactols der Zusammensetzung  $C_{22}H_{31}O_{10}N$ , für den wir jetzt die Formel X vorschlagen. Der Vorgang der Oxydation ist wohl folgender: Es tritt an  $C_{22}$  eine tertiäre Hydroxylgruppe ein, die mit Salpetersäure verestert wird, weiter wird der endständige Sauerstoffring der Seitenkette geöffnet, wie auch im Falle der Säuren  $C_{27}H_{40}O_8$  und  $C_{27}H_{38}O_9$ , für die wir Formeln in der vorangegangenen Mitteilung über diesen Gegenstand angegeben haben<sup>1)</sup>. Schließlich wird die Kette zwischen  $C_{23}$  und  $C_{24}$  gesprengt, C-Atom 23 wird wie in der Säure  $C_{23}H_{32}O_{10}$  zu einer Carboxylgruppe. Durch die Belastung des C-Atoms 22 durch negative Substituenten wird die Carboxylgruppe gelockert und als  $CO_2$  entfernt. Ferner hat jedoch die Oxydation anscheinend noch zum Eintritt einer tertiären OH-Gruppe in das Molekül geführt, ähnlich der Oxydation der Oxy-digitogen-säure zu Digitsäure. Die Stellung der Hydroxylgruppe ist auch hier natürlich



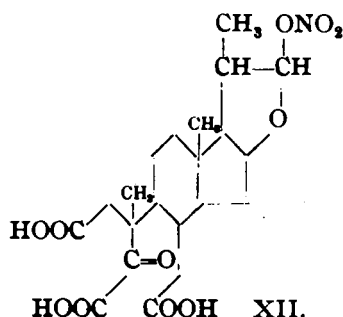
ungewiß. Die Oxydation der Verbindung  $C_{22}H_{31}O_{10}N$  mit Permanganat führt nun nach Windaus und Shah zu einer Keto-tricarbonsäure  $C_{22}H_{30}O_{10}$ , in der der Salpetersäure-ester des Lactols in ein Lacton übergeführt worden ist. Außerdem muß noch ein weiterer Ring geöffnet worden sein, der nach dem Aufbau der Digitosäure nur der Ring B sein kann; der Säure  $C_{22}H_{30}O_{10}$  dürfte also wohl die Formel XI zukommen. Interessant ist, daß auch diese

<sup>11)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **218**, 202 [1933].

<sup>12)</sup> A. Windaus, A. Rosenbach u. T. Riemann, Ztschr. physiol. Chem. **130**, 113 [1923].

<sup>13)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **151**, 86 [1926].

Säure, die einen ähnlichen Aufbau wie die Säure  $C_{23}H_{32}O_{10}$  (VIII) hat, mit einem Mol Krystallwasser krystallisiert.

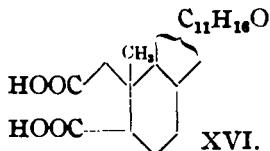
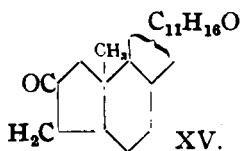
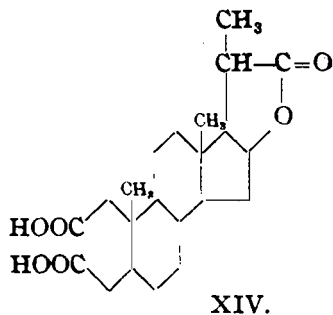
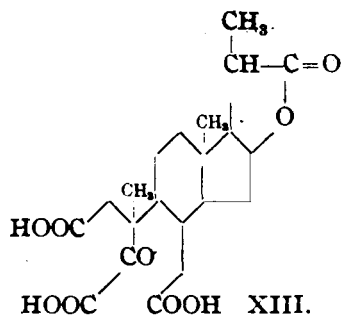


Entsprechend ist vielleicht auch das Oxydationsprodukt der Oxydigitogensäure mit Salpetersäure zu erklären, das die Summenformel  $C_{21}H_{31}O_{11}N$  haben soll, es ist dabei noch ein weiteres C-Atom verlorengegangen. Während die Oxydation in der Seitenkette ganz wie bei der Digitosäure zu formulieren sein dürfte, hat uns die Deutung der Oxydation in den Ringen A und B einige Schwierigkeiten gemacht. Windaus und Shah<sup>13)</sup> haben den Ester der Tricarbonsäure  $C_{21}H_{31}O_{11}N$  destilliert und dabei den Ester eines Tricarbonsäure-lactons  $C_{21}H_{30}O_9$  unter Abspaltung von salpetriger Säure erhalten. In dem Ester dieses Lactons soll nach Zerewitinoff ein aktives Wasserstoffatom nachweisbar sein. Wir fanden aber in der Dissertation von Shah, daß nur etwa die Hälfte der für ein aktives H-Atom berechneten Menge Methan entwickelt worden ist. Das Vorliegen einer tertiären OH-Gruppe ist also nicht ganz sicher. Wenn man die Analysen des Esters und der Säure  $C_{21}H_{31}O_{11}N$  nachrechnet, ebenso die des Esters und des Lactons  $C_{21}H_{30}O_9$ , so findet man, daß die Wasserstoffwerte, weniger die Kohlenstoffwerte, besser auf  $C_{21}H_{29}O_{11}N$  bzw.  $C_{21}H_{28}O_9$  passen. Wir glauben daher, daß diesen Verbindungen vielleicht die Formeln XII und XIII zukommen. Leider war uns eine Nacharbeitung der Versuche von Windaus und Shah<sup>13)</sup> aus Materialmangel nicht möglich.

Windaus und Linsert<sup>14)</sup> haben auch Gitogensäure mit Salpetersäure oxydiert und dabei ein Lacton  $C_{22}H_{32}O_8$  erhalten, dem jetzt die Formel XIV zukommen muß. Das gleiche Lacton konnten wir durch Chromsäure-Oxydation des Lactons  $C_{22}H_{34}O_8$  aus Tigogenin gewinnen<sup>1)</sup>. Erwartungsgemäß läßt sich die Lacton-dicarbonsäure in ein Brenzketon überführen (XV), das bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Lacton-dicarbonsäure  $C_{21}H_{30}O_8$  ergibt (XVI). Von einer Formulierung der Säure  $C_{21}H_{30}O_7$  aus Gitogenin möchten wir absehen, da ihre Zusammensetzung von Windaus und Linsert selbst als fraglich hingestellt worden ist.

Als weitere Abbauprodukte sind von Kiliani aus Gitogenin und Digitogenin noch zwei niedrig molekulare Säuren gefaßt worden, die von Windaus und Willerding<sup>4)</sup> als Methyl-bernsteinsäure und  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure er-

<sup>14)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 147, 275 [1925].



kannt worden sind. Während die Bildung der Methyl-bernsteinsäure durch Aboxydation der Seitenkette zwischen  $C_{22}$  und  $C_{23}$  eine befriedigende Erklärung findet, kann die Methyl-glutarsäure nicht aus der Seitenkette stammen, wie bisher angenommen wurde. Wir vermuten, daß ihre Entstehung durch völlige Zerstörung des ganzen Ringsystems zu erklären ist, was bei den angewandten energiereichen Oxydationsbedingungen verständlich erscheint. Die  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure ist bekanntlich auch von Wieland und Vocke<sup>15)</sup> durch Zerstörung des Ringsystems der Gallensäuren erhalten worden.

Wir danken der Firma E. Merck, Darmstadt, für die Überlassung einer größeren Menge Digitonin und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Analysen der Säure  $C_{23}H_{32}O_{10}$  vom Schmp. 221—223° ( $C_{26}H_{38}O_{12}$  von Windaus).

2.812 mg Sbst.: 5.81 mg  $CO_2$ , 7.56 mg  $H_2O$ ; 2.843 mg Sbst.: 5.88 mg  $CO_2$ , 1.90 mg  $H_2O$ .

$C_{23}H_{32}O_{10} + 1 H_2O$ .	Ber. C 56.76,	H 7.05,
	Gef. „ 56.35, 56.41,	„ 7.56, 7.48.
	Windaus fand „ 57.59,	„ 7.24.

Analysen der Säure  $C_{22}H_{32}O_8$  vom Schmp. 265—267° ( $C_{25}H_{38}O_{10}$  von Windaus).

2.824 mg Sbst.: 6.22 mg  $CO_2$ , 1.92 mg  $H_2O$ .

$C_{22}H_{32}O_8 + 1 H_2O$ .	Ber. C 59.69,	H 7.75.
	Gef. „ 60.07,	„ 7.61.
	Windaus fand „ 60.38,	„ 7.77.

Analysen des Esters  $C_{25}H_{38}O_8$  vom Schmp. 125° ( $C_{29}H_{46}O_{10}$  von Windaus).

4.940 mg Sbst.: 11.640 mg  $CO_2$ , 3.520 mg  $H_2O$ ; 2.799 mg Sbst.: 6.62 mg  $CO_2$ , 2.01 mg  $H_2O$ ; 2.832 mg Sbst.: 6.71 mg  $CO_2$ , 2.03 mg  $H_2O$ ; 2.842 mg Sbst.: 6.72 mg  $CO_2$ , 2.06 mg  $H_2O$ ; 2.856 mg Sbst.: 6.74 mg  $CO_2$ , 2.07 mg  $H_2O$ ; 2.822 mg Sbst.: 6.65 mg  $CO_2$ , 2.04 mg  $H_2O$ . — 3.782 mg Sbst.: 5.86 mg AgJ. — 0.261. 0.208 mg Sbst. in 4.270, 3.880 mg Campher:  $\Delta = 5.8^\circ, 5.1^\circ$ .

<sup>15)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **177**, 68 [1928].



$C_{25}H_{38}O_2$ . Ber. C 64.34, H 8.21,  $OCH_3$ , 19.96, Mol.-Gew. 466.

Gef. C 64.26, 64.21, 64.62, 64.49, 64.36, 64.27. H 7.98, 8.00, 8.02, 8.11, 8.10, 8.09.  $OCH_3$ , 20.38. Mol.-Gew. 422, 420.

Windaus fand C 62.53, H 8.56,  $OCH_3$ , 21.94, Mol.-Gew. 554, 535.

Bei der katalytischen Hydrierung nimmt der Ester keinen Wasserstoff auf.

#### Oxydation des Oxy-lactons $C_{22}H_{34}O_3$ aus Tigogenin.

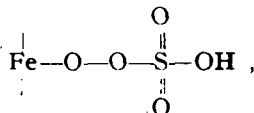
1 g Oxy-lacton  $C_{22}H_{34}O_3$  wurde in 100 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1 g Chromtrioxyd in 20 ccm 80-proz. Eisessig versetzt. Es wurde 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in Wasser eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in üblicher Weise in saure und neutrale Anteile getrennt. Aus dem sauren Anteil konnte durch Umlösen aus Eisessig + Wasser eine Säure vom Schmp. 238° erhalten werden, die sich in allen Eigenschaften mit der Lacton-dicarbonensäure von Windaus und Linsert<sup>14)</sup> identisch erwies. Auch der Mono- und Diäthylester waren mit den entsprechenden Derivaten der Säure von Windaus und Linsert identisch. Aus dem neutralen Anteil wurde eine kleine Menge des Keto-lactons  $C_{22}H_{32}O_3$  vom Schmp. 254° gewonnen, das wir früher durch vorsichtige Oxydation des Oxy-lactons  $C_{22}H_{34}O_3$  schon erhalten hatten.

### 153. Alfons Krause und Gr. Szmidt: Die Bildung von Ozon und Wasserstoffperoxyd aus Metallperoxydverbindungen, die bei der Oxydation von Metallsalzen und Metalloxyden mit Kaliumpersulfat entstehen. Amorphe und krystallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXV. Mitteil. <sup>1)</sup>).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen.)  
(Eingegangen am 5. März 1936.)

In der XXIII. Mitteilung<sup>2)</sup> wurde über eine Eisen(III)-peroxydsulfat-Verbindung berichtet, die bei der Oxydation von Eisenverbindungen mit  $K_2S_2O_8$  in der Siedehitze der schwefelsauren Lösung entstand. Infolge der dabei gleichzeitig stattfindenden Zersetzung bildete sich Ozon und zwar in quantitativ bestimmbareren Mengen.

Nachdem der Chemismus dieser recht kompliziert verlaufenden Reaktionen eine befriedigende Lösung gefunden und zur Aufstellung etwa folgender Konstitutionsformel für die genannte Eisenperoxydsulfat-Verbindung geführt hatte:



erhob sich naturgemäß die Frage, ob außer Eisen auch andere Metalle zur Bildung derartiger Per-Verbindungen im System  $K_2S_2O_8/H_2SO_4$  befähigt seien.

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil., B. 69, 656 [1936].

<sup>2)</sup> A. Krause, E. Kemnitz, F. Wszyński u. J. Sawicki, B. 68, 1734 [1935].