

451. R. Tschesche und K. Bohle: Über pflanzliche Herzgifte, XIII. Mitteil.: Die Konstitution des Sarmentogenins.

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

(Eingegangen am 15. Oktober 1936.)

Im vergangenen Jahre berichtete der eine¹⁾ von uns über die Gewinnung zweier neuer Anhydro-genine aus Strophanthus-Samen des Handels, die die Bezeichnung Strophanthus hispidus führten. Im Zusammenhang mit unseren Bemühungen, die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirksamkeit der herzwirksamen Glykoside weiter zu klären, haben wir die Untersuchung der Samen erneut aufgenommen. Es gelang uns jetzt unter Anwendung von Aluminiumoxyd nach Brockmann als Adsorptionsmittel, den in Chloroform löslichen Teil der Glykoside krystallisiert zu erhalten. Überraschenderweise stellten wir fest, daß die Krystalle in allen Eigenschaften mit Sarmentocymarin übereinstimmten, das von W. A. Jacobs und M. Heidelberger²⁾ aus Strophanthus-sarmentosus-Samen gewonnen worden ist. Wir haben darauf die Gewinnung der beiden Anhydro-genine, die früher als α - und β -Anhydro-hispidogenin A bezeichnet worden sind, wiederholt. Dabei stellte sich heraus, daß anscheinend das β -Anhydrogenin nicht einheitlich gewesen ist. Wir erhielten jetzt einen Stoff, der mit dem Anhydro-sarmentogenin übereinstimmte, das wir von Jacobs erhalten hatten. Die Bezeichnung Hispidogenin kann also fallen gelassen werden.

Da nach den Befunden von Jacobs³⁾ und anderer Bearbeiter aus Strophanthus-hispidus-Samen kein Sarmentocymarin zu erhalten ist, müssen unsere Samen, die wir sowohl von Caesar und Loretz wie von Gehe bezogen haben, von einer anderen Strophanthus-Art stammen. Zur Klärung dieser Frage wandten wir uns an Hrn. Prof. Markgraf⁴⁾, Berlin-Dahlem, der uns mitteilte, daß die Samen wahrscheinlich ein Gemisch seien, das von Strophanthus Barteri Franch. und von Strophanthus Preussii Englet Pax stammen könnte. Eine sichere Identifizierung aus den Samen allein sei aber nicht möglich. Eine Beschaffung von Blütenzweigen der Pflanzen, von der die Samen herrührten, ist aber den betreffenden Firmen nicht gelungen. Wir brachten nur in Erfahrung, daß die betreffenden Samen aus Nigeria bezogen worden sind. Es scheint also, daß die Strophanthus-hispidus-Samen des Handels zum großen Teil diese Bezeichnung zu Unrecht führen.

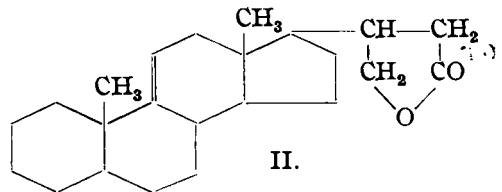
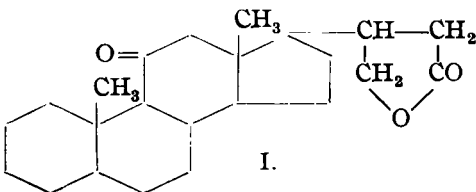
Sarmentogenin $C_{23}H_{34}O_5$ ist nach Jacobs und Mitarb. ein Trioxylacton der Digitalis-Gruppe. Von seinen drei Hydroxylgruppen sind zwei acylierbar, während die dritte tertiär gebunden ist. Die vorsichtige Oxydation des Sarmentogenins führte Jacobs zu einem Keton, das aber nur ein Monosemicarbazon lieferte. Dieses Verhalten erinnert an Tetrahydro-anhydrodigoxigenon, in dem auch eine Ketogruppe nicht mit Ketonreagenzien zur Umsetzung zu bringen ist. Da Sarmentogenin wie die anderen Aglykone der Herzgifte eine Iso-Verbindung bildet, sollte die tertiäre OH-Gruppe an C_{14} des Cholangerüsts stehen. In Übereinstimmung damit wird sie durch Säuren leicht als Wasser abgespalten.

¹⁾ R. Tschesche, B. **68**, 423 [1935]. ²⁾ Journ. biol. Chem. **81**, 765 [1929].

³⁾ W. A. Jacobs u. A. Hoffmann, Journ. biol. Chem. **79**, 531 [1928].

⁴⁾ Wir danken Hrn. Prof. Markgraf auch an dieser Stelle für seine Bemühungen.

Wir bemühten uns zuerst, die Gleichheit des Kohlenstoffgerüsts von Sarmentogenin mit dem der anderen Herzgift-Aglykone zu beweisen. Ausgehend von α -Anhydro-sarmentogenin führten wir dieses in die Tetrahydro-Verbindung über. Sie wurde durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon verwandelt, von dem wir aber nur das am schwersten lösliche Isomere rein darstellten. Die Mutterlaugen enthalten noch ein zweites Diketon, das wir durch Reduktion nach Clemmensen als Monoketon α_2 rein erhalten konnten. Das durch katalytische Hydrierung gewonnene Tetrahydro-anhydro-sarmentogenin dürfte daher wahrscheinlich nicht einheitlich sein, sondern ein Gemisch von Isomeren darstellen, die sich wohl durch eine Isomerie in der Seitenkette unterscheiden. Das Diketon α_1 gab bei der Reduktion nach Clemmensen ein Monoketon α_1 , das von dem Monoketon α_2 verschieden war. Eine Reduktion der zweiten Ketogruppe mit amalgamiertem Zink gelang uns auf keine Weise. Es wurde daher die Ketogruppe in dem α_2 -Keton (Formel I) katalytisch zum Alkohol reduziert. Die neue Hydroxylgruppe erwies sich ebenfalls als sehr reaktions-träge, sie ließ sich weder mit Benzoylchlorid in Pyridin, noch durch Erhitzen mit Benzoessäure-anhydrid verestern. Auch mit Thionylchlorid gelang die Umsetzung nicht. Wir haben darauf den Alkohol mit Kaliumbisulfat gemischt und im Hochvakuum destilliert. Wir erhielten so ein Dehydro-lacton (Formel II), das sich nicht in Alkohol, wohl aber in Eisessig hydrieren ließ. Das gesättigte Lacton erwies sich in allen Eigenschaften mit dem Lacton aus Digitoxigenin identisch, das schon von Windaus⁵⁾ erhalten worden ist. Wir fanden allerdings den Schmelzpunkt des Lactons aus Sarmentogenin um 4^o höher, als er von Windaus und Mitarb. angegeben wurde. Als wir aber das Lacton aus Digitoxigenin durch Adsorption an Aluminiumoxyd weiter reinigten, konnten wir dessen Schmelzpunkt ebenfalls auf 188^o bis 189^o erhöhen.

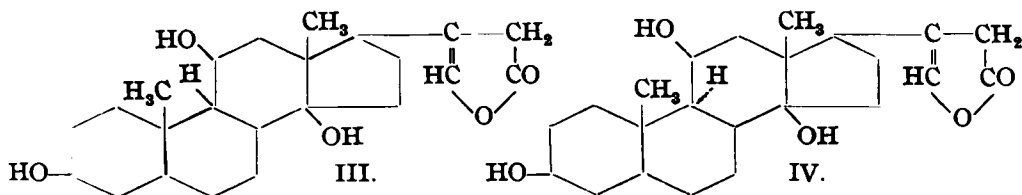


Damit ist bewiesen, daß das Kohlenstoffgerüst des Sarmentogenins das gleiche ist wie das der anderen Genine der Digitalisgruppe. Es bleibt noch die Stellung der Hydroxylgruppen zu ermitteln. Die tertiäre OH-Gruppe ist schon von Jacobs durch die Gewinnung einer Iso-Verbindung als an C₁₄ stehend festgelegt worden. Von den sekundären OH-Gruppen muß eine im Ring A stehen, denn wir konnten durch Oxydation des α_1 -Tetrahydro-anhydro-sarmentogenons eine Keto-dicarbonsäure gewinnen, die ein Brenzketon lieferte. Wir vermuten, daß die in Frage kommende OH-Gruppe ebenfalls an C₃ gebunden ist wie in den anderen Aglykonen. Sie muß dann *trans*-Stellung zur Methylgruppe an C₁₀ haben, da Sarmentogenin mit Digitonin keine schwer lösliche Molekülverbindung eingeht. Im Sarmentogenon, wie in den anderen sich von ihm ableitenden Ketonen ist eine Ketogruppe nicht

⁵⁾ A. Windaus u. G. Stein, B. 61, 2436 [1928].

mit Ketonreagenzien zur Umsetzung zu bringen. Wir glauben, daß sie wie im Digoxigenon an C₁₁ gebunden ist⁶⁾. Diese Ketogruppe muß aus der zweiten sekundären Hydroxylgruppe hervorgegangen sein. Sarmentogenin und Digoxigenin wären danach Isomere, die sich nur sterisch unterscheiden. Beide Genine geben das gleiche gesättigte Lacton, bei dessen Bildung eine Änderung der sterischen Anordnung an C-Atom 9 bei einem der beiden Aglykone eingetreten sein muß.

Diese Annahme haben wir auf folgendem Wege gesichert: Ausgehend vom Tetrahydro-anhydro-digoxigenon haben wir die Ketogruppe an C₉ durch vorsichtige Reduktion nach Clemmensen durch CH₂ ersetzt. Das erhaltene Monoketon mit der CO-Gruppe an C₁₁ wurde katalytisch zum Alkohol reduziert und aus ihm durch Destillation über Kaliumbisulfat Wasser abgespalten. Das so erhaltene Dehydro-lacton war mit dem aus Sarmentogenin dargestellten identisch. Sarmentogenin (Formel III) und Digoxigenin (Formel IV) unterscheiden sich also durch die sterische Anordnung des Wasserstoffatoms an C₉. Wir halten es für wahrscheinlich, daß im Digoxigenin dieses H-Atom dieselbe Stellung besitzt, wie in den Sterinen und Gallensäuren, da auch die Genine der aus derselben Pflanze gewonnenen Glykoside Digitoxin und Gitoxin die normale Verknüpfung der Ringe B und C zeigen. Die Clemmensen-Reduktion der Ketogruppe im Tetrahydro-anhydro-digoxigenon hätte also nicht zu einer Umlagerung an C₉ geführt. Sarmentogenin sollte dann die abweichende Verknüpfung der Ringe B und C gegenüber den bisher bekannten natürlich vorkommenden Cholan-Derivaten aufweisen, und es würde die Ringe B und C in *cis*- statt in *trans*-Stellung enthalten.



Bemerkenswert ist, wie weitgehend die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe an C₁₁ durch die sterische Anordnung an C₉ beeinflusst wird. War die CO-Gruppe in dem entsprechenden Digoxigenin-Derivat schon schwer nach Clemmensen reduzierbar, so gelang die Reduktion bei den Derivaten des Sarmentogenins überhaupt nicht mehr. Eine Umsetzung mit Ketonreagenzien hat S. Smith⁷⁾ auch nur am Anhydro-digoxigenon erreichen können, im Digoxigenon und Tetrahydro-anhydro-digoxigenon blieb die CO-Gruppe an C₁₁ unverändert, ebenso in allen vom Sarmentogenin sich ableitenden Ketonen.

Wir haben uns auch mit dem sogenannten Anhydro-hispidogenin-B befaßt. Der Name muß natürlich fallen, nachdem wir wissen, daß die Samen nicht von *Strophanthus hispidus* stammen. Das Anhydro-genin hat die Formel C₂₃H₃₂O₆ und nicht C₂₃H₃₀O₆, wie wir früher angenommen hatten. Bei der katalytischen Hydrierung werden nur zwei Mol. Wasserstoff aufgenommen. Mit Ketonreagenzien läßt es sich nicht umsetzen. Es ist also eine Mono-

⁶⁾ R. Tschesche u. K. Bohle, B. **69**, 793 [1936].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1935**, 1305.

anhydro-Verbindung und zeigt auch keine bemerkenswerte Absorption im Ultraviolett. Von einer Namengebung wollen wir absehen, so lange die Herkunft der Samen nicht einwandfrei geklärt ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Roche Fond) für die Unterstützung dieser Arbeit, weiter der Firma P. Beiersdorf & Co., Hamburg, für die Überlassung von Lanata-Glykosid zur Gewinnung des Digoxigenins.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Sarmentocymarins.

Die Strophanthus-Samen wurden, wie früher¹⁾ beschrieben worden ist, entfettet und mit Methanol ausgezogen. Der Methanol-Extrakt wurde auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Der wäbr. Lösung wurden zuerst die ätherlöslichen Bestandteile durch Ausschütteln entzogen, dann wurde sie 10-mal mit je 300 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroform-Lösungen wurden auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Aus 5 kg Samen wurden so 17 g eines hellbraunen Öls gewonnen. Es wurde in 170 ccm Chloroform gelöst und die gleiche Menge Benzol hinzugefügt. Diese Lösung wurde über eine Säule mit Aluminiumoxyd nach Brockmann filtriert; es wurde so lange mit einem Benzol-Chloroformgemisch 1:1 nachgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos ablief. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich Krystalle aus, die aus Methanol umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 160—165°. Beim Umkrystallisieren aus wäbr. Äthanol wurden krystallwasserhaltige Prismen vom Schmp. 136—137° gewonnen. Sie lieferten eine positive Keller-Kilianische Reaktion.

0.0213 g Sbst. in 2 ccm Methanol, $l = 1$ dm, α : -0.13° , $[\alpha]_D^{25}$: -12.2° (Jacobs und Mitarb.²⁾: $[\alpha]_D^{25}$: -12.5°).

Sarmentogenin.

Das Sarmentogenin wurde nach der Vorschrift von Jacobs²⁾ bereitet. Es krystallisierte aus Äthanol in Nadeln, die bei 270° schmolzen.

9.4 mg Sbst. in 2 ccm Äthanol, $l = 1$ dm, α : $+0.10^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+21.3^\circ$ (Jacobs und Mitarb. $[\alpha]_D^{25}$: $+21.5^\circ$).

Beim Erhitzen mit alkohol. Salzsäure wurde die tertiäre OH-Gruppe abgespalten und das früher beschriebene α -Anhydro-hispidogenin-A erhalten, das jetzt als α -Anhydro-sarmentogenin zu bezeichnen ist.

β -Anhydro-sarmentogenin.

1 g α -Anhydro-sarmentogenin wurde bei Zimmertemperatur in 40 ccm konz. Salzsäure gelöst. Nach einigen Min. begann die Abscheidung von Krystallen, die aus Essigester umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 240—243° und gaben mit einer Probe des Präparates von Anhydro-sarmentogenin, das wir von Hrn. Prof. Jacobs erhielten, keine Depression.

α -Anhydro-sarmentogenon.

α -Anhydro-sarmentogenin wurde bei Zimmertemperatur in Eisessig in der üblichen Weise mit Chromsäure oxydiert. Das entstandene Keton

wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Rückstand nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus Eisessig umgelöst. Das Keton ist sehr schwer löslich in Äthanol und schmilzt bei 285—287°.

2.805 mg Sbst.: 7.75 mg CO₂, 1.93 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₄. Ber. C 75.00, H 7.61. Gef. C 75.35, H 7.70.

Ein kristallisiertes Oxim konnte von dem Keton nicht erhalten werden.

α-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenin.

10 g α-Anhydro-sarmentogenin wurden in Essigester gelöst und zu der Lösung 5 ccm Eisessig hinzugefügt. Es wurde mit einem Platinoxyd-Katalysator hydriert und eine Aufnahme von 1130 ccm Wasserstoff festgestellt (1070 ccm waren theoretisch zu erwarten). Nach Eindampfen der Lösung und Umlösen des Rückstandes aus Methanol wurden Nadeln erhalten, die bei 118—120° schmolzen. Ausbeute 6 g.

20.0 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, l = 1 dm, α : +0.11°, [α]_D²⁰: +11°.

2.810 mg Sbst.: 7.56 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₄. Ber. C 73.40, H 9.57. Gef. C 73.37, H 9.52.

Die Einheitlichkeit des Produktes ist zweifelhaft, wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Isomeren vor, das sich durch Umkrystallisieren nicht trennen läßt.

α₁-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon.

1 g α-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenin wurde in Eisessig bei Zimmertemperatur mit der gleichen Menge Chromsäure oxydiert. Nach 20 Min. wurde das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden Krystalle erhalten, die aus Äthanol umgelöst wurden. Es entstanden so Nadeln, die bei 268—270° schmolzen.

20.2 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, l = 1 dm, α : +0.48°, [α]_D²⁰: +47.5°.

2.911 mg Sbst.: 7.92 mg CO₂, 2.23 H₂O.

C₂₃H₃₂O₄. Ber. C 74.14, H 8.66. Gef. C 74.20, H 8.57.

Das Monoxim wurde in der üblichen Weise bereitet. Es wurde aus Methanol umgelöst und in ungleichseitigen Prismen vom Zers.-Pkt. 240—242° erhalten.

3.817 mg Sbst.: 0.137 ccm N₂ (18°, 735 mm).

C₂₃H₃₂O₄N. Ber. N 3.62. Gef. N 4.07.

α₁-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon wurde beim Kochen mit alkohol. Salzsäure nicht verändert, wohl aber von alkohol. Lauge. Krystalle konnten dabei nicht erhalten werden.

Aus 5 g α-Anhydro-sarmentogenin wurden, ohne das α-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenin zu isolieren, etwa 1,2 g α₁-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon gewonnen. Daneben wurde in den Mutterlaugen ein bei etwa 230° schmelzender Stoff beobachtet, in dem anscheinend ein Isomeres vorlag, das wir aber nicht rein gewonnen haben. Es soll als α₂-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon bezeichnet werden.

Dicarbonensäure aus dem α₁-Keton.

800 mg α₁-Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon wurden in 10 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 800 mg Chromsäure in wenig Wasser

versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80° erwärmt. Nach Abtrennung der neutralen Anteile wurde die Säure mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim Abdampfen Krystalle, die aus verd. Eisessig und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Man erhielt so breite Nadeln, die bei $297\text{--}298^{\circ}$ unt. Zers. schmolzen (Kupferblock). Ausbeute 200 mg.

4.907 mg Sbst.: 11.795 mg CO_2 , 3.430 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7$. Ber. C 65.68, H 7.67. Gef. C 65.56, H 7.82.

Der Methylester wurde in der üblichen Weise mittels Diazomethans bereitet. Er schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei $198\text{--}199^{\circ}$.

18.5 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.34^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16}: +36.7^{\circ}$.

2.845 mg Sbst.: 6.96 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_7$. Ber. C 66.92, H 8.09. Gef. C 66.72, H 7.90.

Brenzketon.

140 mg der Keto-dicarbonensäure aus α_1 -Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon wurden in einer kleinen Retorte mit Essigsäure-anhydrid übergossen. Dieses wurde vorsichtig mit freier Flamme abdestilliert und dann das Brenzketon bei $270\text{--}280^{\circ}$ und 12 mm übergetrieben. Im Retortenhals sammelten sich Krystalle, die mehrfach aus Methanol und Äthanol umkrystallisiert wurden und dann den Schmp. 222° zeigten.

3.187 mg Sbst.: 8.620 mg CO_2 , 2.20 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 73.69, H 8.44. Gef. C 73.76, H 7.73.^{a)}

α_1 -Monoketon.

350 mg α_1 -Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit amalgamiertem Zink 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es wurden während dieser Zeit 4-mal je 5 ccm Salzsäure nachgegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterließ nach dem Abdampfen einen krystallisierten Rückstand, der aus Äthanol umgelöst wurde. Es bildeten sich so Nadeln, die bei 162° schmolzen.

15.1 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.19^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16}: +25.5^{\circ}$.

4.642 mg Sbst.: 13.110 mg CO_2 , 3.980 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Ber. C 77.04, H 9.56. Gef. C 77.02, H 9.59.

Reduktion des α_1 -Ketons zum Alkohol.

85 mg des α_1 -Monoketons wurden in Eisessig mit einem Platinoxid-Katalysator hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde aus Äthanol umgelöst und in Nadeln vom Schmp. $226\text{--}228^{\circ}$ erhalten.

3.902 mg Sbst.: 10.94 mg CO_2 , 3.500 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_3$. Ber. C 76.59, H 10.06. Gef. C 76.47, H 10.03.

α_2 -Monoketon.

Das wahrscheinlich nicht ganz einheitliche α_2 -Tetrahydro-anhydro-sarmentogenon wurde, wie beim α_1 -Monoketon beschrieben, nach Clemmensen

^{a)} Zu einer nochmaligen Analyse reichte unser Material nicht mehr aus.

reduziert. Es wurden so aus Äthanol Blättchen erhalten, die bei 193° schmolzen.

18.3 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : +0.41°, $[\alpha]_D^{16}$: +44.6°.

2.799 mg Sbst.: 7.88 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₃. Ber. C 77.04, H 9.56. Gef. C 76.78, H 9.75.

Reduktion des α_2 -Ketons zum Alkohol.

500 mg des α_2 -Monoketons wurden mit einem Platinoxid-Katalysator hydriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Äthanol umgelöst. Es wurden so feine Nadeln erhalten; Schmp. 206—208°.

15.2 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : +0.38°, $[\alpha]_D^{16}$: +49.5°.

2.875 mg Sbst.: 8.07 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₂₃H₃₆O₃. Ber. C 76.59, H 10.06. Gef. C 76.55, H 10.16.

Die OH-Gruppe erwies sich als sehr reaktionsträge. Sie konnte weder durch Erhitzen einer Chloroform-Lösung mit Thionylchlorid, noch durch Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridin oder Verschmelzen mit Benzoesäure-anhydrid zur Umsetzung gebracht werden.

Dehydro-lacton.

300 mg des Alkohols aus dem α_2 -Monoketon wurden mit 10 g geschmolzenem Kaliumbisulfat innig verrieben und im Vak. bei 0.1 mm und 170—180° destilliert. Im Retortenhals sammelten sich Krystalle, die nach Umlösen aus Methanol oder Äthanol bei 174—175° schmolzen. Ausbeute etwa 40%.

15.2 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : +0.27°, $[\alpha]_D^{18}$: +35.5°.

2.835 mg Sbst.: 8.46 mg CO₂, 2.58 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₂. Ber. C 80.65, H 10.01. Gef. C 80.81, H 10.11.

Hydrierung zum gesättigten Lacton.

Während sich das Dehydro-lacton in Äthanol nicht hydrieren ließ, nahm es in Eisessig mit einem Platinoxid-Katalysator ein Mol. Wasserstoff auf. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Äthanol umgelöst. Das Lacton bildet schmale Blättchen vom Schmp. 189°.

20.6 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, α : +36.5°, $[\alpha]_D^{20}$: +35.4°.

2.855 mg Sbst.: 8.37 mg CO₂, 2.68 mg H₂O.

C₂₃H₃₆O₂. Ber. C 80.17, H 10.54. Gef. C 79.96, H 10.50.

Das Lacton gab mit dem gesättigten Lacton aus Digitoxigenin von Windaus⁴⁾ vom Schmp. 185° keine Schmelzpunktsdepression. Durch fraktionierte Adsorption an Aluminiumoxyd gelang es, den Schmelzpunkt dieses Präparates auf 188° zu erhöhen. Die Drehung findet sich zu $[\alpha]_D^{21}$: +34.5° in der Literatur angegeben, stimmt also mit der von uns gefundenen befriedigend überein.

Monoketon aus Digoxigenin.

Das früher von uns beschriebene Tetrahydro-anhydro-digoxigenon wurde in Äthanol 4 Stdn. mit amalgamiertem Zink und Salzsäure reduziert. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die weitere Reinigung des Monoketons

erwies sich jedoch als sehr schwierig. Anscheinend sind bei der Reduktion geringe Mengen gesättigtes Lacton entstanden, von denen sich das Monoketon sehr schlecht befreien läßt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton erhielten wir schließlich ein in Blättchen krystallisierendes Produkt vom Schmp. 215—218°. Ausbeute 40 mg aus 300 mg Diketon. Auch dieses Produkt enthält möglicherweise noch etwas gesättigtes Lacton.

8.9 mg Sbst. in 2 ccm Chloroform, $l = 1$ dm, $\alpha: +0.50^\circ$, $[\alpha]_D^{18}: +113^\circ$.

3.064 mg Sbst.: 8.710 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3$. Ber. C 77.04, H 9.56. Gef. C 77.53, H 9.86.

Dehydro-lacton.

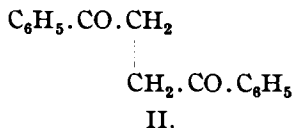
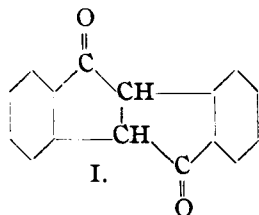
Das Monoketon wurde in Eisessig mit einem Platinoxid-Katalysator reduziert. Der Alkohol wurde ohne weitere Reinigung mit Kaliumbisulfat verrieben und im Vak. destilliert. Das gebildete Dehydro-lacton wurde nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 175° gewonnen. Sie zeigten, gemischt mit dem Dehydro-lacton aus Sarmentogenin, keine Schmelzpunktsdepression. Auch in der Drehung stimmten die beiden Produkte überein.

452. K. Brand, Werner Gabel und Hans Ott: Über Abkömmlinge des Diphensuccindens-(10) (XIV. Mitteil. über Verbindungen der Diphensuccinden-Reihe). (Unter teilweiser experimenteller Mitarbeit von K. O. Müller und R. Fleischhauer.)

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. L.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1936.)

Das von Reimer¹⁾ bei der Kondensation von 1.2-Diphenyl-bernsteinsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Diphensuccindandion-(9.12) (I) (Dion I), dessen Konstitution von Roser²⁾ aufgeklärt wurde, läßt sich mit 1.2-Dibenzoyl-äthan vergleichen (II) und ist wie dieses farblos. Vom 1.2-Dibenzoyl-äthylen (III a u. b) sind aber zwei Formen bekannt, eine farblose und eine gelbe. Erstere soll nach C. Paal und H. Schulze³⁾ die *cis*-, letztere dagegen die *trans*-Form sein. Es war von Interesse festzustellen, welche Farbe das bisher noch unbekannte Diphensuccinden-(10)-dion-(9.12) (IV) (En-dion IV) hat.



¹⁾ B. 14, 1802 [1881].

²⁾ A. 247, 153 [1888].

³⁾ B. 33, 3796 [1900]; 35, 168 [1902]; s. dagegen J. Smedley, Journ. chem. Soc. London 95, 226 [1909].