

Probe war positiv, ebenso die Reaktion nach Baljet²⁰); das Glykosid enthält also die charakteristische $\Delta\beta,\gamma$ -Lactongruppe der Digitalis-Glykoside.

500.0 mg Adynerin nahmen bei der Hydrierung mit Platinoxid-Platin 1.1 Mol. Wasserstoff auf (K. Beyer). Das Glykosid weist somit anscheinend nur die Doppelbindung der Lactongruppe auf.

4.670, 4.832 mg Sbst.: 11.980, 12.400 mg CO₂, 3.530, 3.670 mg H₂O. — 3.711 mg Sbst.: 1.880 mg AgJ (nach Zeisel). — 129.7, 105.4 mg Sbst. verbr. 2.52, 2.03 ccm n_{10} -NaOH.

C ₃₀ H ₄₆ O ₇ .	Ber. C 69.46,	H 8.94,	OCH ₃ 5.98.	Äquiv.-Gew. 518.
C ₃₀ H ₄₄ O ₇ .	Ber. „ 69.73,	„ 8.58,	„ 6.01.	„ 516.
	Gef. „ 70.00, 70.02,	„ 8.46, 8.50,	„ 6.69.	„ 515, 520.

42.2 mg Sbst. in 3 ccm Pyridin: $\alpha = +0.105^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +7.5^\circ$.

Adynerigenin.

1 g Adynerin wurde in 50 ccm heißem Alkohol gelöst und mit 50 ccm heißer n_{10} -HCl versetzt. Die Lösung färbte sich schnell braun und wurde nach 5 Min. abgekühlt, mit n_{10} -NaOH neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Essigester aufgenommen, aus welchem nach wiederholtem Umkrystallisieren kurze, stumpf zugespitzte Prismen vom Schmp. 238—242° erhalten wurden²¹). Bei der Kellerschen Reaktion entstand an der Grenzschicht ein grüner Ring, beim Umschütteln teilte sich die Farbe der ganzen Lösung mit. Die Legalsche und Baljetsche Probe waren positiv.

4.936, 4.584 mg Sbst.: 13.340, 12.410 mg CO₂, 3.790, 3.560 mg H₂O.

C ₂₃ H ₃₂ O ₄ .	Ber. C 74.15,	H 8.66.
C ₂₃ H ₃₄ O ₄ .	Ber. „ 73.75,	„ 9.15.
	Gef. „ 73.73, 73.86,	„ 8.59, 8.69.

17.8 mg Sbst. in 2 ccm Pyridin: $\alpha = +0.16^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = +18^\circ$.

271. R. Tschesche: Über pflanzliche Herzgifte, XV. Mittel.: Zur Kenntnis des Oleandrins.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 21. Juni 1927.)

Vor zwei Jahren haben F. Flury und W. Neumann¹) über die Gewinnung eines krystallisierten, herzwirksamen Glykosides aus Oleanderblättern berichtet, dem sie den Namen Folinerin erteilten. Dieses Herzgift sollte nach den Angaben der Verfasser nicht mit dem krystallisierten Oleandrin der gleichen Pflanze identisch sein, das früher A. Windaus und K. Westphal²) untersucht haben. Da sich in der Arbeit von Flury und Neumann¹) einige Angaben fanden, die sich nur schwierig mit den Befunden an anderen Herzgiften der gleichen Gruppe vereinbaren lassen, hatte ich, ohne Kenntnis der Weiterarbeit von Neumann³) auf diesem Gebiete, die Nachprüfung der

²⁰) Schweiz. Apotheker-Ztg. **56**, 84 [1918].

²¹) Die Mischung mit Adynerin schmolz nach Sintern ab 210° bei 214—218°.

¹) Klin. Wschr. **14**, 562 [1935].

²) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. **1925**, 78.

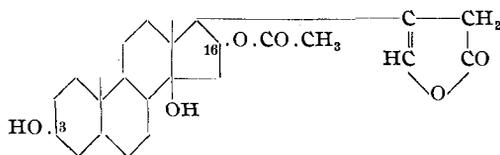
³) B. **70**, 1547 [1937].

Mitteilung von Flury und Neumann aufgenommen⁴⁾. Bei Beendigung dieser Arbeit erfuhr ich, daß inzwischen von W. Neumann³⁾ eine Klärung der strittigen Fragen vorgenommen worden ist. Ich verzichte daher auf eine Wiedergabe meiner eigenen Versuche, die zu dem gleichen Ergebnis wie die von Neumann geführt haben. Ich beschränke mich auf die Erwähnung des Befundes, der über die Arbeit von Neumann hinaus einen weiteren Einblick in den Aufbau des Oleander-glykosids bringt.

Durch die freundliche Überlassung einer Probe Oleandrin durch Prof. Windaus⁵⁾ konnte ich einen direkten Vergleich des Folinerins und Oleandrins durchführen. Ich konnte feststellen, daß beide Glykoside vollkommen identisch sind, sie stimmen im Schmelzpunkt, in der Drehung, im Acetyl- und Methoxylgehalt völlig überein, auch zeigte der Mischschmelzpunkt keine Depression. Der von Flury und Neumann¹⁾ festgestellte Acetylgehalt des Oleandrins ist von Windaus und Westphal offenbar übersehen worden. Die Formel des Oleandrins ist also zu $C_{32}H_{48}O_9$ abzuändern.

In der Arbeit von Neumann³⁾ ist noch die Lage der Acetylgruppe des Oleandrins offengelassen worden, die im Aglykon Oleandrogenin entweder an C_3 oder C_{16} ihren Platz haben muß, da Oleandrogenin ein Acetyl-gitoxigenin ist. Ihre Stellung wurde auf folgendem Wege ermittelt:

Oleandrogenin wurde durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in das zugehörige Keton Oleandrogenon übergeführt. Dieses gab mit konz. Salzsäure in der Kälte ein Dianhydro-oleandrogenon, das mit Dianhydro-gitoxigenon (Digitaligenon) identisch ist. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß im Oleandrogenin die Hydroxylgruppe an C_3 frei gewesen ist und zu einer Ketogruppe oxydiert wurde. Die Acetylgruppe muß also an C_{16} ihren Platz haben. Der Zucker Oleandrose ist dann wie in den anderen Herzgiften an die Hydroxylgruppe am C-Atom 3 geknüpft.



Oleandrogenin.

Beschreibung der Versuche.

Oleandrogenon.

0.5 g Oleandrogenin wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Chromsäure-anhydrid unter Kühlung mit kaltem Wasser versetzt. Nach 15 Min. wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Chloroform aufgenommen. Nach der Abtrennung der sauren Anteile wurde die Chloroform-Lösung eingedampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Es wurden Prismen erhalten, die bei 250—252° schmolzen. Das Keton gibt noch den Legal-Test.

2.920 mg Sbst.: 7.49 mg CO_2 , 2.08 mg H_2O .

$C_{25}H_{34}O_6$. Ber. C 69.77, H 7.91. Gef. C 69.96, H 7.97.

⁴⁾ Für die Überlassung von Folinerin danke ich der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, vielmals.

⁵⁾ Ich möchte Hrn. Prof. Windaus auch an dieser Stelle für die Probe Oleandrin bestens danken.

Dianhydro-oleandrigenon.

0.3 g Oleandrigenon wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure übergossen und 30 Min. damit stehengelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Beim Eindampfen des Äthers wurde ein Öl erhalten, das beim Anreiben schnell krystallisierte. Die Krystalle wurden aus wenig Methanol umgelöst und schmolzen bei 197—198° (nach A. Windaus⁶⁾ Digitaligenon 197°). Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Die Absorptionskurve des Dianhydro-oleandrigenons stimmte fast völlig mit der des Digitaligenins überein.

2.878 mg Sbst.: 8.23 mg CO₂, 2.00 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₃. Ber. C 78.25, H 8.00. Gef. C 77.99, H 7.78.

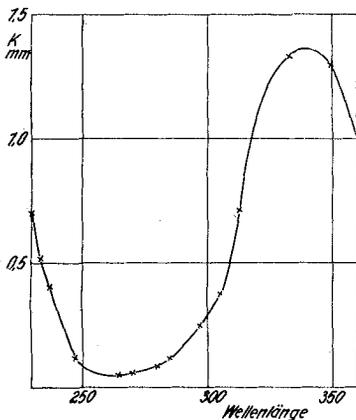


Fig. 1. K für 0.01-proz. Lösung von Dianhydro-gitoxigenin in Chloroform.

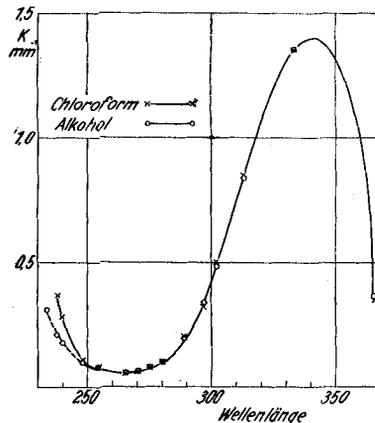


Fig. 2. K für 0.01-proz. Lösung von Dianhydro-oleandrigenon in Chloroform und Alkohol.

272. O. Kruber: Über einige neue Bestandteile des Steinkohlenteerpechs.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 19. Juni 1937.)

Das Steinkohlenteerpech stellt bekanntlich den bei der üblichen Destillation des Rohteers in der Teerblase verbleibenden Destillationsrückstand dar. Dieser ist mengenmäßig das Haupterzeugnis der Teerverarbeitung, er wird je nach der Beschaffenheit des Rohteers in einer Menge von 50% und darüber erhalten. Da das Pech zu seiner weiteren Verwendung, z. B. zur Brikettherstellung, ganz bestimmte Eigenschaften aufweisen muß, vor allem hinsichtlich des Erweichungspunktes, so wird die Destillation des Teeres bei etwa 360° abgebrochen, obgleich der Teer sich noch weiter destillieren läßt. Will man freilich einen wesentlichen Teil des Peches ohne Zersetzung übertreiben, dann ist es erforderlich, die Destillationstemperatur durch Anwendung von hohem Vakuum möglichst zu senken. Eine Destillation

⁶⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1927, 422.