

25-proz. Ammoniak und 10 ccm 1-mol. Sulfit versetzt. Man ließ $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemperatur stehen und füllte auf 200 ccm auf. Aus 20 ccm wurden Sulfit und Sulfat mit Bariumchlorid gefällt, worauf das Sulfit im Niederschlag, wie oben beschrieben, titriert wurde. Verbraucht 3.58 ccm $n/_{10}$ -Jod. 17.9% des Sulfits waren demnach nicht oxydiert worden. Im Filtrat wurde Amidosulfonsäure in bekannter Weise bestimmt. Gef. 0.0341 g BaSO_4 , bei einer zweiten Bestimmung 0.0364 g BaSO_4 . Ausb. an Amidosulfonsäure 17.8% bzw. 19.0% d. Th., bezogen auf das oxydierte Sulfit. Im Filtrat der Amidosulfonsäure-Bestimmung wurde noch Dithionat ermittelt. Gef. 0.0021 g BaSO_4 , d. s. 1.1% d. Th.

Oxydation von Sulfit durch Wasserstoffperoxyd.

Zu einer eiskühlten Lösung von $\frac{1}{100}$ Mol Natriumsulfit in 60 ccm Wasser und 30 ccm Pyridin wurden 13 ccm eiskalte 2.6-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung ($\frac{1}{100}$ Mol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Min. auf Eis belassen und dann zur Prüfung auf etwa gebildete *N*-Pyridinium-sulfonsäure mit 80 ccm kaltem 25-proz. Ammoniak versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde auf 250 ccm aufgefüllt. Qualitative Prüfungen auf Sulfit, Wasserstoffperoxyd und Pyridyl-pyridiniumsalze verliefen negativ. Zur Untersuchung auf Amidosulfonsäure prüfte man in 50 ccm der Lösung nach Ausfällen von Sulfat in bekannter Weise mittels Ammonnitrit-Lösung. Es trat auch nach Stehenlassen über Nacht keine Bariumsulfat-Fällung auf. *N*-Pyridinium-sulfonsäure war also bei der Sulfit-Oxydation nicht gebildet worden. Die weiterhin ausgeführte Dithionat-Bestimmung lieferte 0.0019 g BaSO_4 , d. s. 0.41% d. Th., auf Sulfit bezogen.

Bei der in ähnlicher Weise vorgenommenen Oxydation von Sulfit durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ammoniak statt Pyridin konnte ganz entsprechend weder das Auftreten von Amidosulfonsäure noch eine größere als spurenhafte Dithionat-Ausbeute festgestellt werden.

385. Gerhard Hesse: Über das Oleandrin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1937.)

In dieser Zeitschrift hat kürzlich Wilhelm Neumann¹⁾ über Versuche berichtet, die die Konstitution des Oleandrins, eines herzwirksamen Bestandteils der Oleanderblätter, betreffen. Danach ist es ein Acetylderivat eines Gitoxigenin-Glykosids. Es ist unter dem Namen „Folinerin“ in die Therapie eingeführt worden.

Ich habe mich ebenfalls mit dem Oleandrin beschäftigt und bin auf einem ganz anderen Weg gleichzeitig zu denselben Ergebnissen gekommen wie W. Neumann. Darüber soll hier berichtet werden.

Die Formel des Oleandrins, die F. Flury und W. Neumann²⁾ ursprünglich zu $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_8$ angenommen haben, muß in $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_9$ abgeändert werden. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (250°) gibt Oleandrin ein Mol. Essigsäure ab. Der Rückstand, der den Zuckeranteil noch enthält, ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Man isoliert daraus als Haupt-

¹⁾ B. 70, 1547 [1937].

²⁾ Klin. Wschr. 14, 562 [1935].

produkt ein Desacetyl-anhydro-oleandrin der Zusammensetzung $C_{30}H_{44}O_7$; die Spaltungsgleichung lautet also:



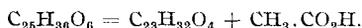
Oleandrin enthält hiernach eine acetylierte Hydroxylgruppe, die unter Ausbildung einer Doppelbindung abgespalten worden ist.

Der wichtige Nachweis, daß der glykosidische Anteil in dem Destillationsprodukt noch enthalten ist, gelingt durch Spaltung mit *n*-Salzsäure. Dabei erhielt ich Dianhydro-gitoxigenin, $C_{23}H_{30}O_3$, das mit einem Vergleichspräparat aus Gitoxin identisch war. Die Säure hat die glykosidische Bindung hydrolysiert und außerdem noch 1 Mol. Wasser aus dem Kern herausgespalten:



Der Zuckeranteil, die „Oleandrose“ von W. Neumann, läßt sich aus der wäßrigen Lösung ausäthern. Der Rückstand der Ätherlösung zeigt alle von W. Neumann beschriebenen Reaktionen. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gibt er ein krystallisiertes Hydrazone, dessen Stickstoffgehalt der Formel $C_{13}H_{18}O_7N_4$ entspricht. Die zugrundeliegende Zuckerformel ist $C_7H_{14}O_4$, die auch W. Neumann durch direkte Analyse gefunden hat. Da sich kein Osazon bildet, scheint neben der Carbonylgruppe des Zuckers kein freies Hydroxyl zu stehen.

Es war noch die Frage zu klären, ob die Acetoxygruppe des Oleandrins am Genin oder im Zuckerrest steht. Ich habe dazu die Oleandrose nach der Vorschrift von W. Neumann³⁾ mit sehr verdünnter Säure abgespalten und das so erhaltene Oleandringenin $C_{25}H_{36}O_6$ im Hochvakuum bei 280° destilliert. Es spaltet ebenfalls Essigsäure ab, die hier als *p*-Nitro-benzylester identifiziert wurde⁴⁾:



Das andere Spaltstück ist nach der Analyse das erwartete Anhydro-gitoxigenin; es bildet eine schwerlösliche Acetonverbindung vom Schmp. 248°. Es sollte durch katalytische Hydrierung in Digitoxigenin übergeführt werden, um die Stellung der Acetoxygruppe, die ich an C_{16} vermutete, zu beweisen. Diese Arbeit ist überflüssig geworden, da R. Tschesche⁵⁾ inzwischen durch Abbau des Oleandringenons zum Digitaligenon die Richtigkeit dieser Annahme beweisen konnte.

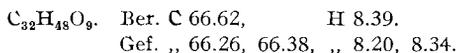
Der Münchener Universitätsgesellschaft danke ich für Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Oleandrin.

Das Präparat „Folinerin“, für dessen Überlassung ich der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, ergebe danke, wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann prachtvolle schlanke Prismen vom Schmp. 250° (unter Schäumen).

4.211, 4.292 mg Sbst. (bei 150°, 10 mm über P_2O_5 getr.): 10.215, 10.445 mg CO_2 , 3.09, 3.20 mg H_2O .



³⁾ Privatmittel., veröffentlicht B. **70**, 1551 [1937].

⁴⁾ E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **39** I, 124 [1917].

⁵⁾ B. **70**, 1554 [1937].

Thermische Spaltung von Oleandrin.

0.110 g Oleandrin wurden im Knierohr zunächst 3 Stdn. bei 150°/0.05 mm getrocknet. Dann wurde ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr vorgelegt und die Substanz langsam höher erhitzt. Bei 260° (Bad) trat Schmelzen ein; gleichzeitig kondensierte sich in der Vorlage eine farblose Krystallmasse, die hauptsächlich aus Essigsäure bestand. Bei 330° (Bad) destillierte unter 0.02 mm ein hellgelbes Harz in den waagerechten Schenkel des Knierohrs. Durch Wägen der Apparatur vor und nach der Spaltung wurde festgestellt, daß keine unkondensierbaren Spaltstücke entstanden waren.

Das Destillat (0.073 g) krystallisierte aus absol. Alkohol (0.026 g). Nach 2-maligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 221° konstant.

3.967, 4.058, 4.106 mg Sbst. (bei 150°, Hochvak., P₂O₅ getr.): 10.165, 10.380, 10.530 mg CO₂, 3.01, 3.16, 3.26 mg H₂O.

C₃₀H₄₄O₇. Ber. C 69.76, H 8.54.
Gef. „, 69.90, 69.76, 69.93, „, 8.48, 8.71, 8.83.

Spaltung mit *n*-Salzsäure.

0.108 g Oleandrin wurden mit 2 ccm Alkohol und 2 ccm 2-*n*. Salzsäure im Kohlendioxydstrom 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In die heiße Lösung wurde Wasser bis zur Trübung eingespritzt und nach dem Erkalten die ausgeschiedenen gelblichen Flocken unter CO₂ abfiltriert. Sie wurden aus Aceton krystallisiert: kaum gelbliche derbe Prismen, Schmp. 211—212°. Mischschmp. mit Dianhydro-gitoxigenin aus Gitoxin (212°) bei 212°.

4.077 mg Sbst.: 11.660 mg CO₂, 3.00 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₃. Ber. C 77.96, H 8.54. Gef. C 77.99, H 8.23.

Das Filtrat der Flocken reduzierte Fehlingsche Lösung. Der reduzierende Stoff, die Oleandrose, wurde ihm durch 3-stdg. Ausäthern am Perforator entzogen. Der Äther wurde unter CO₂ abgedampft, das zurückgebliebene farblose Öl mit Wasser aufgenommen und mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gefällt: orangerote, sodaunlösliche Flocken, 0.019 g. Aus 70-proz. Alkohol umgelöst: Zers.-Pkt. 155—160°. Die Einheitlichkeit ist nicht ganz sichergestellt.

3.835 mg Sbst. (exsiccator trocken): 0.570 ccm N₂ (20°, 717 mm).

C₁₃H₁₈O₇N₄. Ber. N 16.38. Gef. N 16.34.

Nach demselben Verfahren wurde auch aus dem Desacetyl-anhydro-oleandrin Dianhydro-gitoxigenin erhalten; die Oleandrose wurde in der Mutterlauge durch die Reduktion Fehlingscher Lösung nachgewiesen.

Thermische Spaltung von Oleandrigenin.

Die Methodik war dieselbe wie beim Oleandrin. Bei 280—300° (Bad) destilliert ein gelbliches Öl, das im Knie krystallin erstarrt. Überhitzen ist sorgfältig zu vermeiden, weil sich die Substanz dabei unter Schäumen (Wasserabspaltung?) weiter verändert. Aus Aceton farbloses, schwerlösliches Krystallisat. Aus 0.202 g wurden 0.057 g vom Schmp. 247—248° erhalten.

4.735, 1.958 mg Sbst. (bei 130°, Hochvak., P₂O₅ getr.): 12.565, 5.195 mg CO₂, 3.475, 1.530 mg H₂O.

C₂₃H₃₂O₄·C₃H₆O. Ber. C 72.55, H 8.90.
Gef. „, 72.37, 72.36, „, 8.21, 8.74.

Das im U-Rohr kondensierte Krystallisat taute bei Zimmertemperatur auf. Es wurde in Wasser aufgenommen, mit Natronlauge genau neutralisiert

und eingedampft. Der Salzlückstand wurde mit 0.025 g *p*-Nitrobenzylbromid in 1 cm 66-proz. Alkohol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus der mit Wasser versetzten Lösung krystallisierten beim Erkalten große Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 77—78° schmolzen. Ebenso lag auch der Mischschmp. mit einem aus Natriumacetat hergestellten Vergleichspräparat (Schmp. 78—79°).

386. Erich Thilo: Chemische Untersuchungen von Silikaten, VI. Mitteil.¹⁾: Das Verhalten von Enstatit — MgSiO₃ — gegen schmelzende Chloride zweiwertiger Metalle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1937.)

In der III. Mitteilung²⁾ dieser Untersuchungsreihe wurden Versuche über das Verhalten von Talk, Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂, gegen schmelzende Chloride zweiwertiger Metalle beschrieben. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß aus dem Talk nach der Gleichung: Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ + MeCl₂ = 3 MgSiO₃ + SiO₂ + MeO + 2 HCl zunächst Magnesium-metasilikat³⁾, freie Kieselsäure, Metalloxyd und HCl entstehen, die sich sekundär miteinander teils zu Ortho-, teils zu Metasilikat umsetzen. Außerdem findet aber ein Austausch des Mg aus dem Mg-Metasilikat gegen das Kation des Chlorides nach:



statt, mit CoCl₂ z. B. bis zu einem Betrage von etwa 15 Atomprozent.

Um zu entscheiden, ob diese — für Zeolithe gut bekannte, bei anderen Silikaten aber bisher nicht beschriebene — Austauschreaktion möglicherweise nur an das bei der Talkzersetzung entstehende, von H. Haraldsen⁴⁾ zuerst als neue Modifikation erkannte MgSiO₃ unbekannter Struktur gebunden ist, wurden jetzt analoge Versuche mit dem natürlichen Metasilikat Enstatit, MgSiO₃, ausgeführt, das nach den Röntgenuntersuchungen von B. E. Warren und D. J. Modell⁵⁾ aus unendlich ausgedehnten Si-O-Tetraederketten besteht, die durch die Metallkationen zusammengehalten werden.

Es ergab sich, daß auch bei Enstatit ein ganz entsprechender Austausch stattfindet, wenn gepulverter Enstatit zusammen mit gewissen Metallchloriden mehrere Stunden im Stickstoffstrom auf die Schmelztemperatur des betreffenden Chlorides erhitzt und für Ausschluß von Sauerstoff gesorgt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Metalloxyd, das auch bei Gegenwart von Sauerstoff aus dem Metallchlorid entstehen würde, findet neben dem Austausch die Bildung einer zum MeO nahezu äquivalenten Menge von Orthosilikat statt, das sich durch seine Löslichkeit in heißer verd. Salzsäure zu erkennen gibt. Die Austauschversuche wurden mit CaCl₂, MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, ZnCl₂ und CdCl₂ und Mischungen von NiCl₂ mit CoCl₂ ausgeführt. Die dabei an Stelle von Mg⁺⁺ (und Fe⁺⁺) in den Enstatit eingetretenen Kationenmengen in Mol. auf 1 Mol. Enstatit waren folgende:

¹⁾ V. Mitteil. vergl. E. Thilo u. H. Schünemann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **230**, 375 [1937]. ²⁾ E. Thilo, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **225**, 49 [1935].

³⁾ vergl. dazu auch die demnächst in diesen Berichten erscheinende VII. Mitteil. dieser Untersuchungsreihe.

⁴⁾ Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Beil.-Bd. Abt. A. **61**, 139 [1930].

⁵⁾ *Ztschr. Kristallogr.* **75**, 1 [1930].