

Magnesiumverbindung stellte eine harte Masse dar. Die Zersetzung mit Eis und 1-*n*. Schwefelsäure erfolgte in üblicher Weise. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das sogleich krystallin erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus 3 *l* siedendem Xylol erhielten wir 20 g 1.6-Di-biphenylen-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) in gelbstichigen Blättchen vom Schmp. 250—251⁰. Durch Einengen der Mutterlauge ließen sich weitere 5 g Substanz gewinnen. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Xylol umkrystallisiert, wonach das Diacetylglykol rein weiß war und bei 257⁰ (k. Th.) schmolz. Getrocknet wurde 4 Stdn. bei 65⁰ unter 10⁻³ mm.

3.695, 3.540 mg Sbst.: 11.92, 11.41 mg CO₂, 1.48, 1.37 mg H₂O.
C₃₀H₁₈O₂ (410.1). Ber. C 87.78, H 4.42. Gef. C 87.98, 87.90, H 4.48, 4.33.

Die Substanz ist gut löslich in Alkohol, Dioxan und in Pyridin, mäßig in Äther, fast unlöslich in Benzin. Benzol und Toluol lösen in der Siedehitze beträchtlich.

5) Di-biphenylen-hexapentaen (X).

2 g 1.6-Di-biphenylen-hexa-diin-(2.4)-diol-(1.6) wurden in 20 ccm Äther suspendiert und mit 2 g fein zerriebenem Phosphordijodid in kleinen Anteilen versetzt. Das Kumulen schied sich in grünschimmernden Kryställchen an der Wand des Kolbens ab. Nach 1-stdg. Stehenlassen wurde mit etwas Chloroform verdünnt, mit 15 ccm 2-*n*. Natronlauge und 15 ccm gesättigter Natriumthiosulfatlösung durchgeschüttelt und 2-mal mit Wasser gewaschen. Der in der Grenzschicht angesammelte Kohlenwasserstoff wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus 200 ccm Chloroform umkrystallisiert. Ausb. 30 mg. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Chloroform krystallisiert, wobei wir das Di-biphenylen-hexapentaen in nahezu schwarzen, grün reflektierenden kleinen Säulen erhielten. Beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen bleibt die Substanz bis 441⁰ unverändert; bei 441—442⁰ (unkorr.) tritt unter Zersetzung starkes Sintern ohne Verflüssigung ein. Getrocknet wurde bei 20⁰ über Calciumchlorid unter 10⁻⁴ mm.

2.940 mg Sbst.: 10.31 mg CO₂, 1.15 mg H₂O.
C₃₀H₁₈ (376.1). Ber. C 95.72, H 4.28. Gef. C 95.64, H 4.38.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Kohlenwasserstoff nur sehr wenig löslich. Verhältnismäßig am besten löst Pyridin, weniger gut Chloroform, noch schlechter Benzol, in dem immerhin das Absorptionsspektrum noch gemessen werden konnte.

129. Kyosuke Tsuda und Seikichi Kitagawa: Über Sojabohnen-Saponin (III. Mittel. ¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 17. März 1938.)

In der I. Mitteilung²⁾ haben E. Ochiai, K. Tsuda und S. Kitagawa durch Verseifen eines krystallinischen Sojabohnen-Saponins vom Schmp. 222⁰ vier Sapogenole isoliert, deren Eigenschaften die folgende Tafel zeigt.

Soja-Sapogenol	A	B	C	D
Formel	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	C ₃₀ H ₅₀ O ₃	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	C ₃₀ H ₅₀ O ₃
Schmp.	311 ⁰	259 ⁰	239 ⁰	298 ⁰
[α] _D	+102.2 ⁰	+92.4 ⁰	+70.7 ⁰	-60.7 ⁰

¹⁾ II. Mittel.: B. 70, 2093 [1937].

²⁾ B. 70, 2083 [1937].

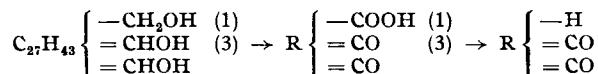
Sämtliche Sauerstoffatome im Soja-Sapogenol B und C wurden durch Acylierung als Hydroxylsauerstoffe festgelegt und gleichzeitig je eine Doppelbindung in beiden Sapogenolen nachgewiesen. Bei weiterer Untersuchung haben wir außerdem ein Triformiat (Schmp. 218°) aus Soja-Sapogenol B und ein Diformiat (Schmp. 265°) aus Soja-Sapogenol C dargestellt und die frühere Angabe nochmals bestätigt.

Soja-Sapogenol D, das noch nicht näher untersucht wurde, gibt beim Acylieren niemals ein Tri- sondern immer ein Di-acyl-Derivat. Es bildet ein Dibenzoat vom Schmp. 240°, ein Diacetat vom Schmp. 192° und ein Diformiat vom Schmp. 231°. Es ist gegen Ketonreagenzien indifferent und nicht katalytisch hydrierbar. Es enthält also nur zwei Hydroxylgruppen. Das dritte Sauerstoffatom in ihm scheint also als Äther-Sauerstoff vorzuliegen, obwohl der Beweis dafür fehlt. Die Tatsache, daß Soja-Sapogenol C und D bei der chromatographischen Adsorption sich in derselben Zone finden³⁾, ist erst dadurch verständlich geworden, daß beide Sapogenole gleich viel Hydroxylgruppen besitzen.

In der II. Mitteilung¹⁾ haben wir durch Selen-Dehydrierung festgestellt, daß das Grundskelett von Soja-Sapogenol B einen triterpenoiden Hydropicen-Ring enthält. Um darüber näheren Aufschluß zu erhalten, haben wir nun das Sapogenol dem oxydativen Abbau unterworfen.

Die drei Hydroxyle im Soja-Sapogenol B scheinen sekundär oder primär zu sein, weil sie leicht acylierbar sind. Titriert man das Sapogenol mit Bleitetraacetat, so verbraucht es zwar nach etwa 40 Stdn. (ungewöhnlich langsam für ein α -Glykol) ein Atom Sauerstoff, aus dem Reaktionsgemisch wurde aber weder Keton noch Aldehyd erhalten, und die Hälfte des Ausgangsmaterials wurde wiedergewonnen. Der Sauerstoffverbrauch entsprach also keinem α -Glykol.

Bei der Oxydation von Soja-Sapogenol B mit Chromtrioxyd-Eisessig wurden neutrale Krystalle vom Schmp. 256° erhalten. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{29}H_{44}O_2$, bilden ein Dioxim vom Zers.-Pkt. 266° und ein Dihydraxon vom Zers.-Pkt. 205°. Bei dieser Oxydation ist also unter Verlust je eines Atoms Kohlenstoff und Sauerstoff eine Dioxo-Verbindung entstanden. Diese Ergebnisse kann man leicht erklären, wenn man annimmt, daß zwei Hydroxylgruppen in ihm sekundär sind und eine primär, und zwar β -ständig zu einem sekundären Hydroxyl. Das erste Oxydationsprodukt, eine Oxo- β -oxo-carbonsäure, würde dann unter Kohlendioxyd-Abspaltung in das neutrale Diketon übergehen.



Diese Veränderung wurde schon beim Hederagenin-methylester⁴⁾ und Monobrom-hederagenin-lacton⁵⁾ bemerkt. Der charakteristische Ring A des Hederagenins, welcher nach Kitasato⁶⁾ und L. Ruzicka und Mitarbb.⁷⁾ die

³⁾ B. 70, 2088 [1937].

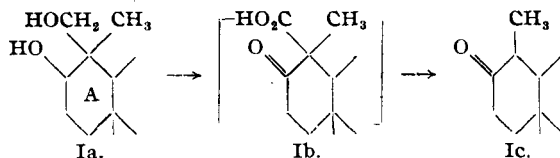
⁴⁾ W. A. Jacobs, Journ. biol. Chem. 63, 631 [1925]; 69, 641 [1926].

⁵⁾ Z. Kitasato u. Ch. Sone, Acta phytochim. 6, 198 [1932].

⁶⁾ Acta phytochim. 9, 67 [1936].

⁷⁾ Helv. chim. Acta 19, 1391 [1936].

Struktur Ia besitzt, scheint also auch beim Soja-Sapogenol B erhalten zu bleiben.



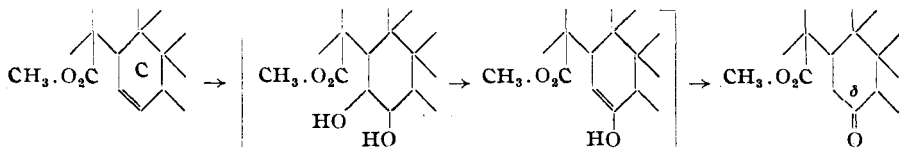
Beim Hederagenin wurde seine 1.3-Glykolgruppe durch Aceton-Salzsäure, Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid in das entsprechende Acetyl-, Thionyl- bzw. Oxychlorphosphin-Derivat⁹⁾ übergeführt. Die analoge Reaktion wurde jedoch beim Soja-Sapogenol B noch nicht erzielt.

Wie schon bemerkt, enthält Soja-Sapogenol B eine inaktive Doppelbindung, die sich nicht katalytisch reduzieren läßt. Zur weiteren Bestätigung wurde nun sein Triacetat mit Benzopersäure behandelt. Als Reaktionsprodukt wurde ein Oxyd $C_{30}H_{47}O(OCOCH_3)_3$ vom Zers.-Pkt. 213° erhalten, das durch Anlagerung eines Atoms Sauerstoff an die Doppelbindung entstanden ist.

Bei der Oxydation des Soja-Sapogenol-B-triacetats mit Chromtrioxyd-Eisessig bzw. mit Perhydrol wurde ein isomeres Oxyd $C_{30}H_{47}O(OCOCH_3)_3$ vom Schmp. 258° erhalten. Dieses gibt mit Tetranitromethan keine Färbung; die Versuche, sein Oxim und sein Acylderivat darzustellen, führten nicht zum Ziel. Bei der Verseifung mit 0.1-n. Kalilauge wurde es unter Abspaltung von 3 Mol. Essigsäure in ein neutrales Desacetyl-Derivat $C_{30}H_{50}O_4$ vom Schmp. 254° übergeführt. Das Triacetat und sein Desacetyl-Derivat sind gegen katalytische Reduktion widerstandsfähig; selbst unter etwa 14 Atmosphären mit Platinoxid wurden sie nicht hydriert.

Aus diesem Verhalten des Soja-Sapogenol-B-triacetates bei der Oxydation kann man schließen, daß diese ganz analog der Oxydation von Acetyloleanolsäure-methylester verläuft.

Kitasato⁹⁾ bzw. Ruzicka¹⁰⁾ haben durch Oxydation von Acetyloleanolsäure-methylester mit Chromtrioxyd bzw. Perhydrol ein Oxyd erhalten, das mit dem durch Einwirkung von Benzopersäure auf denselben Ester erhaltenen Monoxyd¹¹⁾ isomer ist. Kitasato hat es Keto-dihydro-acetyloleanolsäure-methylester genannt, in der Meinung, daß es ein δ -Oxo-carbonsäure-ester sein könnte. Er erklärt seine Entstehung durch folgende Formeln.



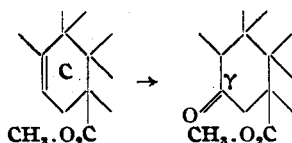
⁹⁾ Jacobs, Journ. biol. Chem. **63**, 631 [1925]; Kitasato, Acta phytochim. **6**, 186 [1932].

⁹⁾ Acta phytochim. **8**, 329 [1935]; **9**, 49 [1936].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **20**, 804 [1937].

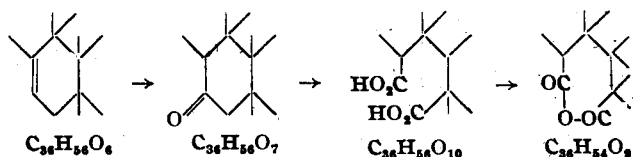
¹¹⁾ Ruzicka, Helv. chim. Acta **20**, 808 [1937].

Ruzicka hält es für einen γ -Oxo-carbonsäure-ester und erklärt seine Entstehung wie folgt¹²⁾.



Keto-dihydro-acetyloleanolsäure-methylester ist gegen katalytische Reduktion, Ketonreagenzien und Essigsäureanhydrid ebenso indifferent¹⁰⁾ wie das oben beschriebene Oxyd vom Schmp. 258⁰.

Diese übereinstimmenden Eigenschaften beider Oxydationsprodukte sowie das Vorhandensein einer inaktiven Doppelbindung in Soja-Sapogenol B bzw. Acetyloleanolsäure-methylester lassen uns vermuten, daß das Oxyd vom Schmp. 258⁰ ein Keton ist und zum Triacetyl-sojasapogenol B in derselben Beziehung steht wie Keto-dihydro-acetyloleanolsäure-methylester zum Acetyloleanolsäure-methylester. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde das Oxyd durch weitere Oxydation mit Salpetersäure in die entsprechende Triacetyldicarbonsäure $C_{36}H_{56}O_{10}$ übergeführt. Sie bildet Blätter vom Zers.-Pkt. 293⁰ und geht unter Wasser-Abspaltung in das Anhydrid vom Schmp. 283⁰ über. Die Veränderung kann man wie folgt erklären.



Die frühere Annahme¹³⁾, daß Soja-Sapogenol B einen Polyhydrocyclo-penten-Ring besitzt, wurde durch diesen oxydativen Abbau noch weiter bestätigt.

Höchstwahrscheinlich hat Soja-Sapogenol B dasselbe 1.3-Glykol-Skelett wie das Hederagenin und eine Doppelbindung in derselben Stellung wie die Oleanolsäure.

Zum Schluß danke ich Hrn. Prof. E. Ochiai für freundliche Leitung bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

Acyl-Derivate des Soja-Sapogenols D.

Formiat: 100 mg Soja-Sapogenol D vom Schmp. 298⁰ wurden mit 5 ccm 90-proz. Ameisensäure am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei sich ein Krystallpulver abschied. Nach 2-stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und das ausgefallene Diformiat aus Äther-Aceton umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 231⁰.

3.833 mg Sbst.: 10.475 mg CO_2 , 3.360 mg H_2O .

$C_{30}H_{48}O_8(HCO)_2$. Ber. C 74.8, H 9.7. Gef. C 74.53, H 9.81.

¹²⁾ Helv. chim. Acta. 20, 805 [1937].

¹³⁾ B. 70, 2094 [1937].

Acetat: 100 mg Soja-Sapogenol D wurden mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm absol. Pyridin über Nacht stehen gelassen. Dann wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit verd. Schwefelsäure, Wasser und verd. Soda-Lösung gewaschen. Der Äther-Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert. Das Diacetat bildete körnige Prismen vom Schmp. 192°.

3.697 mg Sbst.: 10.300 mg CO₂, 3.335 mg H₂O. — 0.532 mg Sbst. in 3.206 mg Campher: Δ = 11.5°.

C₃₀H₄₈O₃(CH₃CO)₂. Ber. C 75.3, H 10.0, Mol.-Gew. 542.

Gef. „, 75.98, „, 10.09, „, 577.3.

200 mg des Sapogenols wurden durch 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das hierbei erhaltene Acetat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 190—191°. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Diacetat vom Schmp. 192° zeigte keine Schmelzpunktsniedrigung.

3.055 mg Sbst.: 8.490 mg CO₂, 2.810 mg H₂O. Gef. C 75.79, H 10.29.

Benzoat: 200 mg Soja-Sapogenol D wurden mit 1 ccm Benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin stehen gelassen. Man erhielt seidenartige Nadeln, die, aus Aceton umkrystallisiert, bei 240° schmolzen.

3.555 mg Sbst.: 10.260 mg CO₂, 2.715 mg H₂O.

C₃₀H₄₈O₃(C₆H₅CO)₂. Ber. C 79.2, H 8.7. Gef. C 78.71, H 8.54.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Soja-Sapogenol-D-acetat: Eine kleine Probe wurde in wäßr. Alkohol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat 1 Stde. gekocht. Nach 1-tägigem Stehenlassen wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkrystallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 190—191° und zeigten, mit dem Ausgangsmaterial gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Katalytische Mikrohydrierung des Soja-Sapogenols D und seines Acetates: Der verbrauchte Wasserstoff wurde in einem von Tsuda und Sakamoto¹⁴⁾ angegebenen Einfach-Manometer gemessen.

10.500 mg Soja-Sapogenol D (Eisessig), Niveau-Unterschied 0 mm (30°, 12 Std.).
9.800 mg Soja-Sapogenol-D-acetat (Eisessig), Niveau-Unterschied 0 mm (30°, 24 Std.).

Formiat des Soja-Sapogenols B und C.

Soja-Sapogenol-B-formiat: 200 mg Soja-Sapogenol B vom Schmp. 258° wurden mit 5 ccm 90-proz. Ameisensäure 20 Min. gekocht, wobei sich das Formiat krystallinisch abschied. Beim Umlösen aus Aceton-Äther wurden farblose Prismen vom Schmp. 218° erhalten.

3.185 mg Sbst.: 8.685 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.

C₃₀H₄₇O₃(HCO)₃. Ber. C 74.4, H 9.4. Gef. C 74.37, H 9.38.

Soja-Sapogenol-C-formiat: Eine kleine Probe (Schmp. 239°) wurde wie oben mit Ameisensäure acyliert, Prismen aus Aceton-Äther. Schmp. 265°.

4.205 mg Sbst.: 11.950 mg CO₂, 3.665 mg H₂O.

C₃₀H₄₈O₂(HCO)₂. Ber. C 77.5, H 9.7. Gef. C 77.50, H 9.75.

Einwirkung von Bleitetraacetat auf Soja-Sapogenol B.

Vorversuch: 960 mg Soja-Sapogenol B wurden mit 80 ccm 0.1-n. Bleitetraacetat in Eisessig bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach

¹⁴⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan. 57, 303 [1937].

bestimmten Zeiten wurde jeweils 1 ccm der Reaktionslösung entnommen und der Bleitetraacetat-Gehalt durch Titration bestimmt. Verbrauchte Sauerstoffmenge: 0.216 mg nach 19 Stdn., 0.344 mg nach 25 Stdn., 0.464 mg nach 42 Stdn. (ber. 1 Atom Sauerstoff: 0.42 mg).

Isolierung des Reaktionsproduktes: 2.128 g Soja-Sapogenol B wurden mit 120 ccm 0.1-n. Bleitetraacetat-Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 48 Stdn. wurde 1 ccm der Reaktionslösung entnommen und Bleitetraacetat durch Titrieren bestimmt. Verbrauchte Sauerstoffmenge: 0.78 mg (ber. 0.62 mg). Nach dem Aufarbeiten mit Jodkali und Thiosulfat wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung mit Soda-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Der Äther-Auszug hinterließ ein Krystallisat, das bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol feine Nadeln vom Schmp. 257° bildete. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Die Mutterlauge der Krystalle vom Schmp. 257° wurde verdampft und dabei ein Krystallisat vom Schmp. 237° (unscharf) erhalten. Es wurde in Äthanol mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat 1 Stde. gekocht. Der hierbei erhaltene Stoff bildete, nach Umlösen aus Methanol, Nadeln vom Schmp. 258° und war mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Oxydation des Soja-Sapogenols B mit Chromtrioxyd.

5 g Soja-Sapogenol B wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. In die Lösung wurden unter Rühren 3.7 g Chromtrioxyd, in 40 ccm Eisessig gelöst, langsam eingetropft; die Temperatur des Gemisches wurde bei 15° gehalten. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde mit viel Wasser versetzt und das überschüssige Chromtrioxyd mit Natriumsulfit-Lösung zerstört. Die hierbei abgeschiedenen Flocken wurden abgesaugt und mit 70 ccm Benzol extrahiert. Die Benzol-Lösung wurde mit Soda-Lösung, alsdann mit Wasser gewaschen, getrocknet und auf aktiviertem Aluminiumoxyd (Länge 16 ccm, Durchmesser 2.3 ccm) chromatographiert. Die ersten 40 ccm Filtrat gaben nach dem Abdampfen und Umlösen aus Aceton farblose Prismen vom Schmp. 254—256°.

3.300 mg Sbst.: 9.880 mg CO₂, 3.020 mg H₂O.

C₂₉H₄₄O₂. Ber. C 82.2, H 10.4. Gef. C 81.65, H 10.24.

Dioxim: 100 mg des Oxydationsproduktes wurden mit einem großen Überschuß an Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol 1 Stde. gekocht. Nach dem Fällen mit Wasser wurde das Oxim aus Methanol umgelöst. Feine Nadeln, Zers.-Pkt. 266°.

3.165 mg Sbst.: 8.845 mg CO₂, 2.730 mg H₂O. — 5.268 mg Sbst.: 0.318 ccm N (23°, 763 mm).

C₂₉H₄₄(NOH)₂. Ber. C 76.8, H 10.1, N 6.2. Gef. C 76.32, H 9.65, N 6.84.

Dihydrazon: 300 mg des Oxydationsproduktes und 0.3 ccm Hydrazinhydrat wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol-Äther schieden sich Mikronadeln vom Zers.-Pkt. 205° aus.

3.965 mg Sbst.: 0.384 ccm N (13°, 761 mm).

C₂₉H₄₈N₄. Ber. N 12.3. Gef. N 11.58.

Oxydation des Soja-Sapogenol-B-acetates.

Reindarstellung des Soja-Sapogenol-B-acetates: 25 g Soja-Sapogenol B wurden mit 450 ccm Essigsäureanhydrid und 17 g Natriumacetat 7 Stdn. gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag filtriert und in 700 ccm Benzol aufgenommen. Die getrocknete Benzol-Lösung wurde durch eine Säule (Länge 38 ccm, Durchmesser 2.5 ccm) von aktiviertem Aluminiumoxyd (Fa. Konishi) gesaugt und mit 300 ccm Benzol entwickelt. Die gesamten Filtrate wurden auf die Hälfte eingengt und nochmals durch die Aluminiumoxyd-Säule (Länge 43 ccm, Durchmesser 2.5 ccm) sickern gelassen. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren aus Methanol 13 g Acetat vom Schmp. 176 bis 179°.

Oxydation des Acetates mit Chromtrioxyd: Eine Lösung von 9.1 g Chromtrioxyd in 120 ccm Eisessig wurde innerhalb von 1 Stde. zu einer Lösung 13 g Soja-Sapogenol-B-acetat in 240 ccm Eisessig bei 45—50° tropfen gelassen. Nach dem Versetzen mit Wasser und Entfärben mit Natriumsulfit-Lösung wurde der Niederschlag abfiltriert und in Benzol-Äther aufgenommen. Die mit Soda-Lösung und Wasser gewaschene Lösung wurde verdampft. Den Rückstand krystallisierte man aus Aceton um. Blättchen, Schmp. 258°. Ausb. 3.5 g.

3.185 mg Sbst.: 8.400 mg CO₂, 2.560 mg H₂O. — 177.99 mg Sbst., mit 40 ccm 0.1-n. alkohol. Kalilauge 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, benötigten zur Verseifung 9.27 ccm 0.1-n. KOH.

C₃₆H₆₆O₇. Ber. C 72.0, H 9.33, CH₃CO-Zahl 21.5.
Gef. „ 71.93, „ 9.00, „ 22.41.

Oxydation des Soja-Sapogenol-B-acetates mit Perhydrol: 0.3 g Soja-Sapogenol-B-acetat wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei 80—90° tropfenweise mit 10 ccm Perhydrol in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen auf dem siedenden Wasserbade wurde die Lösung mit viel Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag aus Aceton umkrystallisiert. Der hierbei erhaltene Stoff schmolz bei 254—256° und gab mit dem aus Soja-Sapogenol-B-acetat mittels Chromtrioxyds bereiteten Oxydationsprodukt vom Schmp. 258° keine Depression.

3.615 mg Sbst.: 9.465 mg CO₂, 3.090 mg H₂O. Gef. C 71.41, H 9.57.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxyd vom Schmp. 258°: Eine kleine Probe wurde 3 Stdn. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht. Das durch Fällen mit Wasser, Filtrieren und Umkrystallisieren aufgearbeitete Reaktionsprodukt erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxyd vom Schmp. 258°: Eine kleine Probe wurde mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat 1 Stde. in wäbr. Äthanol gekocht. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz bei 255—256° und zeigte keine Depression bei der Mischprobe mit Ausgangsmaterial.

Katalytische Mikrohydrierung des Oxyds vom Schmp. 258°: 9.255 mg Sbst. (Eisessig), Niveau-Unterschied 0 mm (24°, 10 Stdn.).

Verseifung des Oxyds vom Schmp. 258°: 3 g Oxyd wurden mit 150 ccm 2-proz. alkohol. Kalilauge 5 Stdn. gekocht. Anschließend wurde die Lösung in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert und aus Aceton umkrystallisiert. Prismatische Nadeln vom Schmp. 253—254°.

3.435 mg Sbst.: 9.490 mg CO₂, 3.205 mg H₂O.

C₃₀H₅₀O₄. Ber. C 75.3, H 10.5. Gef. C 75.35, H 10.44.

Katalytische Hydrierung der Desacetyl-Verbindung vom Schmp. 254⁰: 300 mg der Probe wurden in 15 ccm Eisessig in Gegenwart vom Platinoxyd-Katalysator 20 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt schmolz nach Umkrystallisieren aus Aceton bei 253⁰ und war nach der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial identisch.

3.655 mg Sbst.: 10.090 mg CO₂, 3.460 mg H₂O. Gef. C 75.29, H 10.60.

200 mg Sbst. wurden in 5 ccm Eisessig gelöst, 0.5 g Platinoxyd zugegeben und unter einem Druck von etwa 14 at 40 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 254⁰ und stellte das unveränderte Ausgangsmaterial dar.

Einwirkung von Benzopersäure auf Soja-Sapogenol-B-acetat.

300 mg Soja-Sapogenol-B-acetat wurden in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform (dargestellt aus 2 g Benzoylperoxyd) in der Kälte versetzt und 50 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz von etwas Eisessig, Kaliumjodid-Lösung und Thiosulfat wurde die Chloroform-Lösung mit Soda-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der kristallisierte Rückstand wurde aus Methanol umkrystallisiert. Mikroprismen, Zers.-Pkt. 213⁰.

3.060 mg Sbst.: 8.005 mg CO₂, 2.620 mg H₂O.

C₃₆H₅₆O₇. Ber. C 72.0, H 9.3. Gef. C 71.35, H 9.58.

Einwirkung von Salpetersäure auf Oxyd vom Schmp. 258⁰.

60 ccm Salpetersäure (*d* 1.52) und 60 ccm Eisessig wurden vermischt, mit Eis gekühlt und 3.5 g Oxyd portionsweise hinzugefügt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Gemisch 1 Stde. auf 50⁰ erwärmt, dann mit viel Wasser versetzt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung mit Soda-Lösung durchgeschüttelt. Die Soda-Lösung wurde mit Salzsäure sauer gemacht, wobei sich freie Säure abschied. Nach 2-maligem Umlösen aus Methanol-Aceton wurden farblose Mikroblättchen vom Zers.-Pkt. 293⁰ erhalten. Ausb. etwa 1 g.

3.365, 3.095 mg Sbst.: 8.155, 7.575 mg CO₂, 2.460, 2.380 mg H₂O. — 5.070, 5.770 mg Sbst.: 1.57, 1.73 ccm 0.01-n. NaOH.

C₃₆H₅₆O₁₀. Ber. C 66.6, H 8.6, COOH(2) 13.89.

Gef. „ 66.16, 66.75, „ 8.18, 8.61, „ 13.93, 13.49.

Anhydrid: 200 mg der Säure wurden im Rohr 10 Stdn. auf 160—170⁰ erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vak. verdunstet und der Rückstand im Essigester aufgenommen. Die mit Soda-Lösung, dann mit Wasser gewaschene Essigester-Lösung wurde getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Aceton-Äther umgelöst. Farblose Blättchen vom Zers.-Pkt. 280—283⁰.

3.155 mg Sbst.: 7.830 mg CO₂, 2.435 mg H₂O.

C₃₆H₅₄O₉. Ber. C 68.6, H 8.5. Gef. C 67.69, H 8.64.

Einwirkung von Aceton-Salzsäure auf Soja-Sapogenol B.

200 mg Sbst. wurden in 30 ccm getrocknetem Aceton gelöst und bei 0⁰ mit getrocknetem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 1-tägigem Stehenlassen im Eisschrank wurde das Gemisch mit Silberoxyd geschüttelt, getrocknet und eingengt. Die ausgeschiedenen Nadeln schmolzen nach dem Umlösen aus Methanol bei 258⁰ und gaben mit dem Ausgangsmaterial keine Depression.