

Schanghai hat sich die Veröffentlichung verzögert. Diese wurde uns nunmehr durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Hrn. Dr. T. Chou, Direktor des Instituts de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Shanghai, ermöglicht. Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture dankt der eine von uns (Chuang) als Foundation Research Professor für finanzielle Unterstützung.

Schanghai, den 27. Januar 1939.

## 125. Kyosuke Tsuda und Zentaro Ichikawa: Über Sojabohnen-Saponin (V. Mitteil.\*).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 9. März 1939.)

H. Adkins und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben durch katalytische Hochdruckhydrierung mit Kupfer-Chrom-Oxyd verschiedene Säureester der Fettreihe in die zugehörigen primären Alkohole übergeführt. Diese Reaktion haben wir auf Triterpene übertragen mit den folgenden Ergebnissen.

Bei katalytischer Hochdruckhydrierung (150 Atm., 3 Stdn.) von Methylhederagenin,  $C_{31}H_{50}O_4$ , unter Anwendung eines Cu-Cr-Oxyd-Kontakts bei 250–260° wurde ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 185° in etwa 40-proz. Ausbeute erhalten. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{30}H_{48}O_3$ , bildet ein Monoacetat vom Schmp. 172° und enthält eine Methoxygruppe. Zum Nachweis seiner Doppelbindung wurde das Monoacetat vom Schmp. 172° der Bromierung mit methylalkoholischem Brom und der Benzoesäure-Titration unterworfen. Es gab ein Monobromid vom Schmp. 217°,  $C_{32}H_{46}O_4Br$  und verbrauchte nach etwa 40 Stdn. 1 Atom Sauerstoff. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß die Verbindung  $C_{30}H_{48}O_3$  sich bei der Bromierung und der Benzoesäure-Titration wie Methylhederagenin<sup>2)</sup> verhält.

Erhitzt man  $C_{30}H_{48}O_3$  mit Kupferbronze<sup>3)</sup> und destilliert im Hochvakuum, so erhält man Krystalle vom Schmp. 205.5° (Monosemicarbazon, Schmp. 221°); sie wurden mit Methylhedragon<sup>3)</sup>, das man durch Dehydrierung von Methylhederagenin mit Kupferbronze erhalten kann, durch direkten Vergleich identifiziert.

Bei der Hydrierung ist keine Reduktion der Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe erfolgt, dagegen wurde eine Oxymethylgruppe entfernt. Das Reduktionsprodukt stellt also Des-oxymethylhederagenin-methylester (I. R = H, R' = (H)OH, R'' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) dar.

Soja-Sapogenol B<sup>4)</sup>,  $C_{30}H_{50}O_3$ , wurde nun in analoger Weise katalytisch hydriert. Als Reduktionsprodukt wurden Krystalle,  $C_{29}H_{48}O_2$ , vom

\*) IV. Mitteil.: B. 71, 1604 [1938].

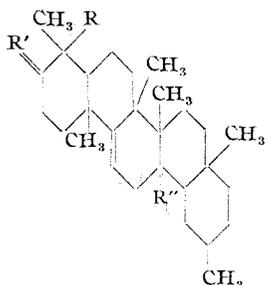
<sup>1)</sup> Reactions of Hydrogen with organic Compounds over Copper-Chromium-Oxide and Nickel Catalysts [1937]; vergl. dazu W. Kimura, T. Omura u. H. Taniguchi, B. 71, 2686 [1938].

<sup>2)</sup> Z. Kitasato, Acta phytochim. 6, 203 [1932].

<sup>3)</sup> B. 71, 1604 [1938].

<sup>4)</sup> B. 70, 2083 [1937].

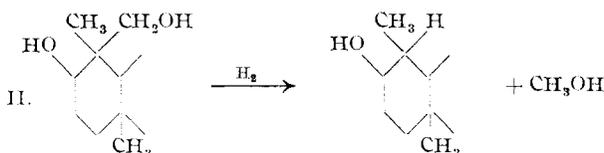
Schmp. 242<sup>0</sup> isoliert. Die gesamten Sauerstoffatome liegen, wie aus der Bildung eines Diacetats (Schmp. 211<sup>0</sup>) hervorgeht, als Hydroxyle vor. Beim



I. (Nach Ruzicka 1938).

R	R'	R''	
CH <sub>2</sub> OH	(H)OH	CO <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	Methylhederagenin
H	O	CO <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub>	Methylhedragon

Dehydrieren mit Kupferbronze entstand dasselbe Diketon C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> (Schmp. 254<sup>0</sup>), das wir schon durch direkte Kupferdehydrierung von Soja-Sapogenol B erhielten<sup>5)</sup>. Die Hochdruckhydrierung des Soja-Sapogenols B verläuft also entsprechend wie beim Methylhederagenin. Den Vorgang kann man wie folgt erklären:



Bei der Hochdruckhydrierung des Methylhedragons (C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>) verlief die Reaktion etwas anders; als Reaktionsprodukte wurden folgende charakteristische kristallinische Stoffe isoliert:

Frakt. A, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (Schmp. 181—183<sup>0</sup>), enthält eine Methoxygruppe. Die beiden Sauerstoffatome gehören einer Carboxylgruppe an.

Frakt. B, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub><sup>6)</sup> (Schmp. 185<sup>0</sup>), gibt ein Monoacetat vom Schmp. 172.5<sup>0</sup> und erweist sich mit dem Hochdruckhydrierungsprodukt von Methylhederagenin identisch.

Frakt. C, (Schmp. 197<sup>0</sup>), ist mit dem Hochdruckhydrierungsprodukt des Soja-Sapogenols B, C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>, isomer und ebenfalls ein Diol. Sein Diacetat schmilzt bei 194<sup>0</sup>. Die Reduktion der Carboxylgruppe zur Alkoholgruppe wurde merkwürdigerweise erst beim Methylhedragon erzielt (I. R = H, R' = (H)OH, R'' = CH<sub>2</sub>OH).

In bezug auf die Konstitution der Frakt. A (Schmp. 183<sup>0</sup>) wurde angenommen, daß es sich um ein Derivat des Methylhedragons handelte, dessen Keton-Gruppe durch eine Methylengruppe ersetzt ist (I. R = H, R' = H<sub>2</sub>, R'' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Tatsächlich konnten wir das Methylhedragon durch Clemmensen'sche Reduktion in Frakt. A vom Schmp. 185<sup>0</sup> <sup>6)</sup> überführen und durch die Mischprobe identifizieren.

<sup>5)</sup> B. 71, 1607 [1938].

<sup>6)</sup> W. A. Jacobs, Journ. biol. Chem. 69, 641 [1926], erhielten bei der analogen Reduktion von Methylhedragon Krystalle vom Schmp. 191<sup>0</sup> und von der Zusammensetzung C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Der Schmp. 185<sup>0</sup> unseres Präparates konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methanol nicht mehr gesteigert werden.

Um die Frakt. B (Schmp. 185°) auf anderem Wege darzustellen, wurde Methylhedragon mit Platinoxid in Eisessig katalytisch reduziert. Beim Acetylieren des Reduktionsproduktes wurde ein Acetat vom Schmp. 191°<sup>7)</sup> erhalten, das mit dem Acetat von Frakt. B (Schmp. 172.5°) isomer ist. Die beiden Acetate sind, wie aus dem Versuchsteil ersichtlich ist, sicher nicht identisch; sie sind wahrscheinlich *cis-trans*-Isomere der Acetoxygruppe.

Bei der Hochdruckhydrierung des Diketons  $C_{29}H_{44}O_2$ , des Kupferdehydrationsproduktes des Soja-Sapogenols B, wurden ein Diol  $C_{29}H_{48}O_2$  vom Schmp. 245° und ein Kohlenwasserstoff  $C_{29}H_{48}$  vom Schmp. 153° erhalten. Das Diol bildete ein Diacetat vom Schmp. 210—211° und erwies sich als identisch mit dem Hochdruckhydrierungsprodukt von Soja-Sapogenol B.

Das Diketon  $C_{29}H_{44}O_2$  gab ebenfalls ein isomeres Diol, als man es analog wie das Methylhedragon mit Platinoxid katalytisch reduzierte. Sein Diacetat  $C_{29}H_{46}O_2(CH_3CO)_2$  bildet Krystalle vom Schmp. 167.5°.

Das Diketon gab bei der Reduktion nach Clemmensen einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 160°<sup>8)</sup>, der mit dem durch Hochdruckhydrierung des Diketons erhaltenen Kohlenwasserstoff  $C_{29}H_{48}$  vom Schmp. 153° isomer ist. Sie zeigten bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunktdepression.

Die Veränderungen dieser vier Triterpene kann man wie folgt zusammenstellen.

	Reduktionsprodukt	Schmp.	Schmp. der Acetate
Methylhedragenin $C_{27}H_{42}$ $\left\{ \begin{array}{l} -CH_2OH \\ =CHOH \\ -CO_2.CH_3 \end{array} \right.$	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ -CO_2.CH_3 \end{array} \right.$	185°	172°
	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CH_2 \\ -CO_2.CH_3 \end{array} \right.$	185°	—
	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2 \text{ od. Clemmensen } H_2}$ $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ -CH_2OH \end{array} \right.$	197°	194°
	$\xrightarrow{PtO_2, H_2}$ $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ -CO_2.CH_3 \end{array} \right.$	—	191°
Methylhedragon $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CO \\ =CO_2.CH_3 \end{array} \right.$	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ =CHOH \end{array} \right.$	245°	211°
	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{29}H_{48}$	153°	—
	$\xrightarrow{PtO_2, H_2}$ $C_{27}H_{44}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ =CHOH \end{array} \right.$	—	167°
	$\xrightarrow{\text{Clemmensen } H_2}$ $C_{29}H_{48}$	160°	—
Soja-Sapogenol B $C_{27}H_{43}$ $\left\{ \begin{array}{l} -CH_2OH \\ =CHOH \\ =CHOH \end{array} \right.$			
Diketon $C_{27}H_{44}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CO \\ =CO \end{array} \right.$	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{27}H_{44}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ =CHOH \end{array} \right.$	245°	211°
	$\xrightarrow{\text{Druck } H_2}$ $C_{29}H_{48}$	153°	—
	$\xrightarrow{PtO_2, H_2}$ $C_{27}H_{44}$ $\left\{ \begin{array}{l} =CHOH \\ =CHOH \end{array} \right.$	—	167°
	$\xrightarrow{\text{Clemmensen } H_2}$ $C_{29}H_{48}$	160°	—

<sup>7)</sup> Z. Kitasato, Acta phytochim. **6**, 217 [1932], hat dasselbe Produkt bei der analogen Reduktion erhalten. Er gibt aber den Schmp. 175° an.

<sup>8)</sup> vergl. T. Kazuno, Biochem. Journ. **25**, 251 [1934]; K. Tsuda u. T. Kazuno, Journ. pharmac. Soc. Japan **58**, 142 [1938].

Man sieht, daß die Reduktion der Carbonylgruppen im Diketon zu Methylengruppe isomere Kohlenwasserstoffe gibt, je nachdem nach Clemmensen oder katalytisch unter Hochdruck reduziert wird. Beide Reduktionsverfahren lieferten jedoch beim Methylhedragon dasselbe Produkt  $C_{30}H_{48}O_2$  (Schmp. 185°), wie oben beschrieben ist.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß Methylhedragon und das Diketon  $C_{29}H_{44}O_2$  bei derselben Reduktion isomere Diöle  $C_{29}H_{48}O_2$  geben. Dieses Verhalten der beiden Ketone bestätigt unsere Annahme, daß Soja-Sapogenol B in der Carboxyl-Stellung im Hederagenin-Molekül (I, R'') keine primäre Alkoholgruppe enthält.

Hrn. Prof. E. Ochiai sind wir für die freundliche Leitung zu großem Dank verpflichtet. Auch dem Unterrichtsministerium haben wir für die Gewährung eines Stipendiums bestens zu danken.

### Beschreibung der Versuche.

Hochdruckhydrierung von Methylhederagenin nach Adkins.

Desoxymethyl-hederagenin: 5 g Methylhederagenin vom Schmp. 235° wurden mit 1 g Cu-Cr-Oxyd in 30 ccm Cyclohexan unter etwa 150 Atm. bei 250—260° 3 Stdn. mit Wasserstoff reduziert. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Durch Waschen mit Benzol erhielt man bei etwa 160° schmelzende Krystalle. 2.5 g. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol schieden sich Nadeln vom Schmp. 185° aus.

3.130 mg Sbst.: 9.105 mg  $CO_2$ , 3.015 mg  $H_2O$ . — 4.385 mg Sbst.: 5.65 ccm  $n_{100}^{20}$ -Thiosulfat. — 0.610 mg Sbst. in 6.405 mg Campher:  $\Delta = 7.9^\circ$ .

$C_{30}H_{48}O_3$ . Ber. C 79.2, H 10.5,  $OCH_3$  6.8, Mol.-Gew. 456.  
Gef. „ 79.34, „ 10.78, „ 6.66, „ 482.2.

100.4 mg Sbst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst ( $l = 1$ ),  $\alpha: +1.03^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25}: +102.58^\circ$ .

Monoacetat: 0.3 g Desoxymethyl-hederagenin wurden durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat acetyliert. Das Acetat wurde in Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen und Umlösen aus Methanol Tafeln von Schmp. 172°.

3.120 mg Sbst.: 8.820 mg  $CO_2$ , 2.965 mg  $H_2O$ . — 0.870 mg Sbst. in 6.930 mg Campher:  $\Delta = 9.9^\circ$ . — 70.4 mg Sbst., mit 10 ccm  $n_{10}^{20}$ -alkohol. KOH 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, benötigten zur Verseifung 1.405 ccm  $n_{100}^{20}$ -KOH.

$C_{32}H_{50}O_4$ . Ber. C 77.1, H 10.0, Mol.-Gew. 498,  $CH_3CO$ -Zahl 8.6.  
Gef. „ 77.10, „ 10.64, „ 507.3, „ 8.58.

Das isolierte Verseifungsprodukt bildete, nach Umlösen aus Methanol, Nadeln vom Schmp. 185° und war mit dem Desoxymethyl-hederagenin identisch.

Monobromid: 300 mg Acetat vom Schmp. 172° wurden mit 5 ccm 150 mg Brom enthaltendem Methanol versetzt und 5 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei sich das Bromid krystallinisch abschied. Beim Umlösen aus Alkohol wurden feine Nadeln vom Schmp. 217° erhalten.

3.155 mg Sbst.: 7.700 mg  $CO_2$ , 2.375 mg  $H_2O$ .

$C_{32}H_{49}O_4Br$ . Ber. C 66.5, H 8.5. Gef. C 66.56, H 8.42.

Benzopersäure-Titration von Desoxymethyl-hederagenin-acetat: 280 mg Acetat wurden mit 10 ccm 0.43-n. Benzopersäure in Chloroform bei Zimmer-

temperatur stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde jeweils 1 ccm der Lösung herauspipettiert und der Persäure-Gehalt durch Titration bestimmt.

Verbrauchte Sauerstoffmenge: 0.93 mg nach 2, 0.92 mg nach 3, 0.9 mg nach 4 Tagen (ber. 1 Mol. Sauerstoff: 0.87 mg). Nach 4 Tagen wurde die Chloroformlösung mit Sodalösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der kryst. Rückstand wurde aus Methanol umgelöst. Verwachsene Nadeln vom Schmp. 185°.

### Dehydrierung von Desoxymethyl-hederagenin mit Kupferbronze

1 g Desoxymethyl-hederagenin wurde in einem Claisen-Kolben mit 2 g Kupferbronze auf 270—290° (Badtemp.) erhitzt und dann im Hochvakuum destilliert, wobei der Hauptteil unter 0.001 mm bei 290.—300° (Badtemp.) überging. Das Destillat gab beim Umlösen aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 205.5°. Es zeigte keine Schmelzpunkts-Depression bei der Mischprobe mit Methylhedragen vom Schmp. 203°.

3.150 mg Sbst.: 9.035 mg CO<sub>2</sub>, 2.920 mg H<sub>2</sub>O. — 5.130 mg Sbst.: 6.60 ccm  $n_{100}^D$ -Thiosulfat.

C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.2, H 10.1, OCl<sub>3</sub> 6.8. Gef. C 78.22, H 10.37, OCl<sub>3</sub> 6.65.

Monosemicarbazon: Eine kleine Probe wurde in Methanol mit Natriumacetat und Semicarbazid-hydrochlorid 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Semicarbazon krystallisierte aus Essigester in farblosen Nadeln. Schmp. 221°.

3.830 mg Sbst.: 0.292 ccm N (24°, 756 mm).

C<sub>31</sub>H<sub>49</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 8.2. Gef. N 8.71.

### Hochdruckhydrierung von Soja-Sapogenol B nach Adkins.

5 g Soja-Sapogenol B wurden in analoger Weise mit 1 g Cu-Cr-Oxyd katalytisch hydriert (250—270°, 170 Atm., 2 Stdn.). Das isolierte Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Durch Waschen mit Benzol erhielt man bei etwa 230° schmelzende Krystalle. Beim Umlösen aus Methanol wurden lange Tafeln vom Schmp. 240° bis 242° erhalten.

3.240 mg Sbst.: 9.625 mg CO<sub>2</sub>, 3.120 mg H<sub>2</sub>O. — 0.465 mg Sbst. in 6.060 mg Campher: Δ = 7.2°.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.4, H 11.2, Mol.-Gew. 428.

Gef. „ 81.02, „ 10.78, „ 426.3.

66 mg Sbst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst (*l* = 1), α: +0.75°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +113.6°.

Acetat: Die Acetylierung wurde durch 2-stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat durchgeführt. Nach dem Isolieren und Chromatographieren krystallisierte man aus Alkohol um. Tafeln vom Schmp. 208—210°.

3.100 mg Sbst.: 8.805 mg CO<sub>2</sub>, 2.805 mg H<sub>2</sub>O. — 142.01 mg Sbst., mit 20 ccm  $n_{10}^D$ -alkohol. KOH 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, verbr. zur Verseifung 6.176 ccm  $n_{100}^D$ -KOH.

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>. Ber. C 77.4, H 10.1, CH<sub>2</sub>CO 16.8.

Gef. „ 77.46, „ 10.13, „ 18.71.

### Dehydrierung von C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> mit Kupferbronze.

0.5 g Sbst. wurden mit 1 g Kupferbronze bei gewöhnlichem Druck auf 280° erhitzt und die entweichenden Gase in eine methyllalkohol. Dimedon-

lösung eingeleitet. Sodann wurde im Hochvakuum destilliert; der Hauptteil ging bei 290—300<sup>0</sup>/0.001 mm über. Das Destillat gab beim Umlösen aus Aceton Tafeln vom Schmp. 252—254<sup>0</sup>.

3.165 mg Sbst.: 9.615 mg CO<sub>2</sub>, 2.885 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.2, H 10.4. Gef. C 82.86, H 10.20.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Soja-Sapogenol B mittels Kupferbronzee bereitetem C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 256<sup>0</sup> zeigte ebenfalls 256<sup>0</sup>.

Die Dimedonlösung wurde mit etwas Wasser versetzt; eine Fällung trat nicht auf.

Dioxim: Das durch Kochen des Dehydrierungs-Produktes mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in alkoholischer Lösung hergestellte Oxim wurde nach Verdunsten der Lösung mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Büschel von Nadeln vom Zers.-Pkt. 270<sup>0</sup>.

3.065 mg Sbst.: 8.680 mg CO<sub>2</sub>, 2.760 mg H<sub>2</sub>O. — 3.945 mg Sbst.: 0.230 ccm (25.5<sup>0</sup>; 756 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>(NOH)<sub>2</sub>. Ber. C 76.8, H 10.1, N 6.2. Gef. C 77.24, H 10.08, N 6.63.

#### Hochdruckhydrierung von Methylhedragon nach Adkins.

5.5 g Methylhedragon vom Schmp. 201<sup>0</sup> wurden in 30 ccm Cyclohexan gelöst, 1 g Kupfer-Chrom-Oxyd zugegeben und unter Druck von 152 Atm. bei 260—270<sup>0</sup> 3 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde zur Trennung in 100 ccm Benzol gelöst, über eine Säule von Aluminiumoxyd (ϕ 2 cm, Länge 22 cm) filtriert und mit 300 ccm Benzol entwickelt.

Das erste aus der Lösung in 100 ccm Benzol erhaltene Filtrat wurde nochmals durch die Aluminiumoxyd-Säule (ϕ 1 cm, Länge 20 cm) sickern gelassen. Das Filtrat gab nach dem Abdampfen ein Krystallinat vom Schmp. 130—150<sup>0</sup> (Frakt. A).

Das beim Entwickeln durchgelaufene Filtrat gab nach dem Abdampfen und Umkrystallisieren aus Essigester farblose Nadeln vom Schmp. 160—170<sup>0</sup> (Frakt. B).

Die Aluminiumoxyd-Säule wurde dann in 3 Teile zerlegt und jeder Teil mit Methanol-Aceton eluiert. Zone I (oberste): ölig; Zone II: kryst.; Zone III: krystallisiert.

Die Krystalle aus Zone II schmolzen nach dem Umlösen aus Äther bei 195<sup>0</sup> (Frakt. C).

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 183<sup>0</sup>: Frakt. A wurde in 20 ccm Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule nach Brockmann (ϕ 1.3 cm, Länge 15 cm) filtriert und mit 40 ccm Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde in 6 Teile fraktioniert. Der Hauptteil (Frakt. III, IV) wurde mehrmals aus Methanol-Äther umkrystallisiert. Prismen, Schmp. 181—183<sup>0</sup>.

3.225 mg Sbst.: 9.555 mg CO<sub>2</sub>, 3.150 mg H<sub>2</sub>O. — 3.980 mg Sbst.: 3.54 ccm n<sub>D</sub><sup>100</sup>-Thiosulfat.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.9, H 10.9, OCH<sub>3</sub> 7.0. Gef. C 80.80, H 10.93, OCH<sub>3</sub> 4.60.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> vom Schmp. 185<sup>0</sup>: Frakt. B wurde in 20 ccm Benzol gelöst durch eine Aluminiumoxyd-Säule (ϕ 2 cm, Länge 12 cm) filtriert und mit 300 ccm Benzol gewaschen. Das Filtrat wurde in 10 Fraktionen zerteilt.

Die Krystalle aus Frakt. 5, 6, 7, 8 schmolzen nach Umlösen aus Aceton bei 183—185°. Feine Nadeln.

3.155 mg Sbst.: 9.040 mg CO<sub>2</sub>, 2.990 mg H<sub>2</sub>O. — 4.035 mg Sbst.: 4.98 ccm  $n_{D}^{100}$ -Thiosulfat.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 79.0, H 10.5, OCH<sub>3</sub> 6.8. Gef. C 78.15, H 10.6, OCH<sub>3</sub> 6.38.

Die Mischprobe mit einem aus Methylhederagenin bereiteten Präparat von gleichem Schmelzpunkt zeigte keine Depression.

Monoacetat: Eine kleine Probe wurde durch Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert. Das Acetat schmolz nach dem Chromatographieren und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 171—172.5° (Tafeln) und gab auch bei der Mischprobe mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>-Acetat (aus Soja-Sapogenol B) keine Depression.

3.140 mg Sbst.: 8.785 mg CO<sub>2</sub>, 2.850 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO). Ber. C 77.10, H 10.0. Gef. C 76.30, H 10.15.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 197°: Frakt. C wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 195—198°.

3.080 mg Sbst.: 9.120 mg CO<sub>2</sub>, 3.125 mg H<sub>2</sub>O. — 3.930 mg Sbst.: 0.44 ccm  $n_{D}^{100}$ -Thiosulfat.

C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.2, H 11.2, OCH<sub>3</sub> 0. Gef. C 80.75, H 11.35, OCH<sub>3</sub> 0.58.

Diacetat: Eine kleine Probe wurde mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert. Das Acetat krystallisierte aus Methanol in langen Prismen und schmolz bei 193°.

3.085 mg Sbst.: 8.640 mg CO<sub>2</sub>, 2.815 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>. Ber. C 77.2, H 10.1. Gef. C 76.38, H 10.21.

Katalytische Hydrierung von Methylhedragon mit Platinoxid.

0.2 g Sbst. wurden mit 0.2 g Platinoxid in 10 ccm Eisessig hydriert. Nach 10 Stdn. war die Umsetzung beendet. Die Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators im Vak. verdampft und der Rückstand mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat versetzt und 2 Stdn. gekocht. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde in Benzol gelöst und durch eine Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol erhielt man Blättchen vom Schmp. 190—191°.

3.325 mg Sbst.: 9.370 mg CO<sub>2</sub>, 3.055 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CO). Ber. C 77.10, H 10.0. Gef. C 76.86, H 10.38.

Die Mischprobe mit dem aus Methylhedragon durch Hochdruckhydrierung bereiteten Präparat vom Schmp. 172° schmolz bei 141—155°.

Reduktion von Methylhedragon nach Clemmensen.

0.4 g Sbst. wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 12 g amalgamiertem Zink und 20 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Das nach dem Fällen mit Wasser erhaltene Produkt wurde mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 183—185°.

3.150 mg Sbst.: 9.465 mg CO<sub>2</sub>, 3.105 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.82, H 10.9. Gef. C 81.95, H 11.03.

Keine Schmelzpunktsdepression mit dem durch Hochdruckhydrierung bereiteten Präparat vom Schmp. 181—183°.

Hochdruckhydrierung des Diketons  $C_{29}H_{44}O_2$ .

4 g  $C_{29}H_{44}O_2$  vom Schmp.  $254^{\circ}$  wurden analog mit 1 g Cu-Cr-Oxyd in 30 ccm Cyclohexan hydriert ( $270^{\circ}$ , 5 Stdn., 160 Atm.). Das Reaktionsprodukt wurde in 40 ccm Benzol gelöst, durch eine Aluminiumoxyd-Säule ( $\varnothing$  2 cm, Länge 17 cm) filtriert und dann mit 100 ccm Benzol nachgewaschen. Das Filtrat wurde in 5 Fraktionen zerlegt. Die erste Fraktion wurde zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand mit Essigester behandelt. Der in Essigester leicht lösliche Teil lieferte beim Umkrystallisieren aus Aceton lange Prismen vom Schmp.  $140-153^{\circ}$ .

3.170 mg Sbst.: 10.295 mg  $CO_2$ , 3.360 mg  $H_2O$ .

$C_{29}H_{48}$ . Ber. C 88.0, H 12.1. Gef. C 88.57, H 11.86.

Die Aluminiumoxyd-Säule wurde dann in 3 Teile zerlegt und jeder Teil mit Methanol eluiert. Zone I (oberste): ölig; Zone II und III: Krystalle vom Schmp.  $220-227^{\circ}$ , die nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei  $242^{\circ}$  bis  $245^{\circ}$  schmolzen. Lange Tafeln. Es war bei der Mischprobe mit  $C_{29}H_{48}O_2$  vom Schmp.  $242^{\circ}$  aus Soja-Sapogenol B identisch.

3.230 mg Sbst.: 9.625 mg  $CO_2$ , 3.115 mg  $H_2O$ . — 0.705 mg Sbst. in 6.170 mg Campher:  $\Delta = 11.3^{\circ}$ .

$C_{29}H_{48}O_2$ . Ber. C 81.4, H 11.2, Mol.-Gew. 428. Gef. C 81.27, H 10.79, Mol.-Gew. 404.4.

66 mg Sbst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst ( $l = 1$ ),  $\alpha_D^{20} = +0.75^{\circ}$ ,  $(\alpha)_D^{20} = +113.6^{\circ}$ .

Diacetat: Das Diacetat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei  $209-211^{\circ}$  und gab mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden  $C_{29}H_{48}O_2$ -Diacetat aus Soja-Sapogenol B keine Schmelzpunktsdepression.

3.020 mg Sbst.: 8.635 mg  $CO_2$ , 2.720 mg  $H_2O$ .

$C_{29}H_{46}O_2(CH_3CO)_2$ . Ber. C 77.4, H 10.1. Gef. C 77.98, H 10.08.

Reduktion von  $C_{29}H_{44}O_2$  nach Clemmensen.

0.5 g Sbst. wurden in Eisessig gelöst; dann wurde überschüss. amalgamiertes Zink zugegeben und unter lebhaftem Sieden 20 Stdn. erhitzt. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde in Benzin gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und aus Aceton umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp.  $157-160^{\circ}$ . Mischprobe mit dem Kohlenwasserstoff vom Schmp.  $153^{\circ}$ : Schmp.  $120-135^{\circ}$ .

3.050 mg Sbst.: 9.780 mg  $CO_2$ , 3.305 mg  $H_2O$ .

$C_{29}H_{48}$ . Ber. C 88.0, H 12.1. Gef. C 87.45, H 12.12.

Katalytische Hydrierung von  $C_{29}H_{44}O_2$  mit Platinoxid.

0.2 g der Probe wurden in 10 ccm Eisessig in Gegenwart von Platinoxyd 8 Stdn. mit Wasserstoff geschüttelt. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde im Vak. verdampft und mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das hierbei erhaltene Acetat bildete, nach Umlösen aus Methanol, Nadeln vom Schmp.  $166-167.5^{\circ}$ .

3.020 mg Sbst.: 8.585 mg  $CO_2$ , 2.750 mg  $H_2O$ .

$C_{29}H_{46}O_2(CH_3CO)_2$ . Ber. C 77.3, H 10.1. Gef. C 77.53, H 10.19.

Die Mischprobe mit dem aus  $C_{29}H_{44}O_2$  durch Hochdruckhydrierung bereiteten Präparat vom Schmp.  $210-212^{\circ}$  schmolz bei  $148-159^{\circ}$ .