

der Mischprobe mit dem analogen Präparat, das ausgehend von Oxymethylen-allo-betulon bereitet worden war, identisch.

2,990 mg Subst. gaben 0,163 cm³ N₂ (22°, 722 mm)

C₃₀H₄₈O₃N₂ Ber. N 5,78 Gef. N 5,99%

Umsetzung mit Semicarbazid. Gearbeitet wurde nach der oben gegebenen Beschreibung. Das durch Umfällen aus wässrigem Methanol erhaltene Präparat schmolz bei 233—235° und war mit dem analogen Produkt aus der Oxymethylenverbindung nach der Mischprobe identisch.

2,508 mg Subst. gaben 0,168 cm³ N₂ (23°, 723 mm)

C₃₁H₄₉O₅N₃ Ber. N 7,70 Gef. N 7,32%

Kochen mit alkoholischer Natronlauge und Veresterung. Gearbeitet wurde genau nach der oben gegebenen Vorschrift. Das erhaltene Produkt setzte man, wie oben, mit Diazomethan in ätherischer Lösung um, wonach der ausgefallene Niederschlag noch freie Säure enthielt. Das in Äther gelöste Produkt schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 260—261° und war nach der Mischprobe mit dem analogen Präparat aus der Oxymethylenverbindung identisch. Zur Analyse wurde mehrere Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,249 mg Subst. gaben 8,87 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O

C₃₁H₄₉O₅ Ber. C 74,34 H 9,67%

Gef. „ 74,46 „ 9,71%

Die analytischen Bestimmungen wurden in unserem Mikrolaboratorium ausgeführt (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter).

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

13. Polyterpene und Polyterpenoide CXXIV¹⁾.

Über die Gypsogeninsäure

von L. Ruzicka, G. Giacomello und Ad. Grob.

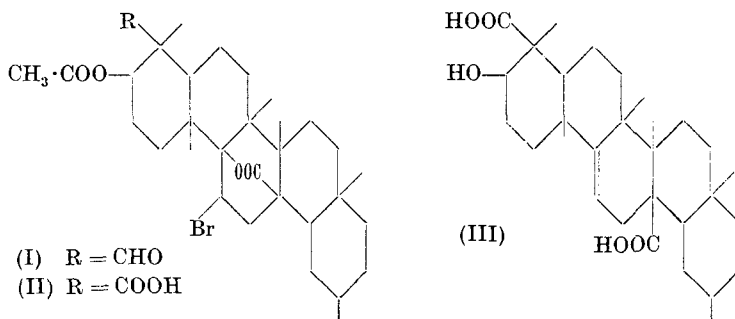
(27. XII. 37.)

Das aus Acetyl-gypsogenin durch Addition von Brom entstehende Brom-lacton²⁾ (I) wurde mit Chromtrioxyd in Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure zum Brom-lacton der Acetyl-gypsogeninsäure (II) oxydiert³⁾. Im experimentellen Teil beschreiben wir die Entbromung dieses Produkts mit Zink, die nach alkalischer Verseifung der Acetylgruppe zur Gypsogeninsäure (III) führt.

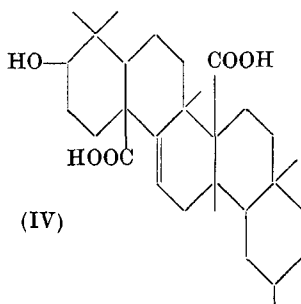
¹⁾ CXXIII. Mitt. Helv. **21**, 73 (1938).

²⁾ Ruzicka und Giacomello, Helv. **19**, 1139 (1936).

³⁾ Ruzicka und Giacomello, Helv. **20**, 307 (1937).



Die Herstellung der Gypsogeninsäure war von besonderem Interesse, da sie ein Isomeres der Chinovasäure vorstellt. Die Konstitution der Chinovasäure ist noch nicht vollständig aufgeklärt; es wurde vor kurzem die Formel IV für diese Säure zur Diskussion gestellt¹⁾.



Es war nun von Interesse das Verhalten der beiden isomeren Säuren und ihrer Derivate gegen Tetranitromethan zu vergleichen. Wir hatten darauf aufmerksam gemacht, dass Chinovasäure-dimethylester und Acetyl-chinovasäure-dimethylester in Chloroformlösung mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung geben, während Chinovasäure dabei bekanntlich keine Farbreaktion zeigt. Zur Durchführung des Vergleiches der Farbreaktionen haben wir aus Gypsogeninsäure den Dimethylester, das Acetylderivat und den Acetyl-dimethylester hergestellt. In folgender Tabelle geben wir die Zusammenstellung des Verhaltens der korrespondierenden Verbindungen der beiden Reihen gegen Tetranitromethan.

	Mit Tetranitromethan	In Eisessig	In Chloroform
1. Chinovasäure		farblos	farblos
2. Acetyl-chinovasäure		farblos	farblos
3. Chinovasäure-dimethylester		gelb	gelb
4. Acetyl-chinovasäure-dimethylester		gelb	gelb
5. Gypsogeninsäure		schwach gelb	farblos
6. Acetyl-gypsogeninsäure		farblos	farblos
7. Gypsogeninsäure-dimethylester		gelb	gelb
8. Acetyl-gypsogeninsäure-dimethylester		gelb	gelb

¹⁾ Ruzicka und Prelog, Helv. **20**, 1570 (1937).

Acetyl-chinovasäure zeigt also das gleiche negative Verhalten wie die nicht acetylierte Säure. Die Gypsogeninsäure und ihre Derivate verhalten sich genau gleich wie die Chinovasäure und Derivate mit der einen Ausnahme, dass Gypsogeninsäure in Eisessig eine ganz schwache Gelbfärbung zeigt. Es wurden daher die Proben 2, 4, 5, 7 und 8 in Eisessiglösung unter Einhaltung der gleichen Konzentration (vgl. Angaben im experimentellen Teil) wiederholt, wobei das Resultat dasselbe blieb.

Es folgt also, dass zwei freie Carboxylgruppen in der Triterpenreihe die Farbreaktion der Doppelbindung mit Tetranitromethan praktisch vollständig verhindern. Methylierung der Carboxylgruppen hebt diesen hindernden Einfluss vollständig auf.

Von Interesse war auch ein Vergleich der Leichtigkeit der Verseifung der Estergruppen bei den Dimethylestern der Chinovasäure und der Gypsogeninsäure. Während Chinovasäure-dimethylester¹⁾ sogar beim Kochen mit 35-proz. alkoholischer Kalilauge unverändert bleibt, werden im Gypsogeninsäure-dimethylester schon durch 24-stündiges Kochen mit 1-n. alkoholischer Lauge zwei Drittel einer Estergruppe verseift; es ist dies selbstverständlich die Estergruppe im Ringe A, da Gypsogenin-methylester beim Kochen mit starker alkoholischer Lauge unverändert bleibt.

Besondere Bemerkungen. Im experimentellen Teil ist die Reinigung des Gypsogenins durch Sublimation beschrieben, die im Gegensatz zur Krystallisation aus Lösungsmitteln zu einem scharf schmelzenden Präparat führt.

Vor kurzem haben *M. S. Taggart* und *G. H. Richter*²⁾, anscheinend ohne Kenntnis von unseren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlungen über Gypsogenin, für dieses Sapogenin die Bruttoformel $C_{26}H_{40}O_4$ vorgeschlagen. Auch die anderen experimentellen Angaben dieser Autoren sind als unbrauchbar zu bezeichnen³⁾.

Der eine von uns (*G. G.*) ist Herrn Prof. Dr. *N. Parravano* zu grossem Danke verpflichtet für ein Stipendium aus der *Morselli*-Stiftung.

Experimenteller Teil⁴⁾.

Sublimation des ursprünglichen Gypsogenins.

Das ursprüngliche analysenreine Gypsogenin⁵⁾ wurde in Äther gelöst und mit Sodalösung geschüttelt, wobei fast die ganze Sub-

¹⁾ *Wieland* und *Erlenbach*, A. **453**, 83 (1927).

²⁾ *Biochem. Z.* **291**, 349 (1937).

³⁾ Im Zusammenhang mit dem Inhalt dieser Abhandlung sei besonders darauf hingewiesen, dass Gypsogenin (im Gegensatz zu den Angaben der beiden Autoren) eine deutliche Gelbfärbung mit Tetranitromethan gibt.

⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁵⁾ *Helv.* **20**, 307 (1937).

stanz in die Sodalösung ging. Das beim Ansäuern der letzteren abgeschiedene Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dann bei 265° im Hochvakuum sublimiert. Der Schmelzpunkt des Sublimats liegt bei 272—275° (ohne vorhergehende Sinterung).

4,442 mg Subst. gaben 12,51 mg CO₂ und 3,96 mg H₂O
 10,100 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren 2,158 cm³ 0,01-n. Kalilauge
 $C_{30}H_{16}O_4$ Ber. C 76,53 H 9,86% Äquiv.-Gew. 470,4
 Gef. „ 76,81 „ 9,97% „ 468,1

Reduktion der Bromlacton-säure aus Acetyl-gypsogenin mit Zink (Bereitung der Gypsogeninsäure).

1,2 g des früher beschriebenen Oxydationsproduktes C₃₂H₄₇O₆Br, das ausgehend vom Acetyl-gypsogenin-bromlacton mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung bereitet wurde und das oberhalb 310° (unter Zersetzung) schmilzt, löste man in 30 cm³ Eisessig und erhitze es unter Zusatz von 5 g Zinkstaub 6 Stunden am kochenden Wasserbade. Nach dem Abfiltrieren vom Zinkstaub wurde die noch warme Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, wonach man den Niederschlag filtrierte und gut mit Wasser wusch. Dieses Reduktionsprodukt wurde durch 3-stündiges Kochen mit 2-n. alkoholischer Kalilauge verseift. Das durch Eindampfen und Ansäuern isolierte Verseifungsprodukt krystallisierte man dreimal aus Methanol um; die erhaltenen dicken Prismen schmolzen oberhalb 380° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 120—130° getrocknet.

4,791 mg Subst. gaben 13,03 mg CO₂ und 4,20 mg H₂O
 15,650 mg Subst. verbrauchten beim Titrieren in der Hitze, in 5 cm³ Alkohol gelöst¹⁾,
 6,150 cm³ 0,01-n. Kalilauge

$C_{30}H_{46}O_5$ Ber. C 74,01 H 9,53% $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. 243,2
 Gef. „ 74,17 „ 9,81% Äquiv.-Gew. 254,5

Derivate der Gypsogeninsäure.

Dimethylester. 0,2 g Gypsogeninsäure wurden fein gepulvert, in 20 cm³ Methanol suspendiert und mehrere Tage mit überschüssiger ätherischer Lösung von Diazomethan stehen gelassen. Man kann die Veresterung auch durchführen durch Stehenlassen von z. B. 0,2 g Gypsogeninsäure in 60 cm³ Äther mit überschüssiger Diazomethanlösung. Die Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen. Das Reaktionsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol scharf bei 249—250° und ändert bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 110° getrocknet.

¹⁾ Die Substanz löst sich anfangs nicht vollständig, geht aber im Laufe der Titration ganz in Lösung.

4,570 mg Subst. gaben 12,49 mg CO₂ und 4,03 mg H₂O
 20,95 mg Subst. wurden 24 Stunden mit 1,5 cm³ 1,0-n. alkohol. Kalilauge gekocht,
 wobei 0,289 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

C ₃₂ H ₅₀ O ₅	Ber. C 74,70	H 9,75%	Mol.-Gew. 530,4
	Gef. „ 74,53	„ 9,87%	Äquiv.-Gew. 725

Acetylderivat. Die Acetylierung der Gypsogeninsäure wurde durch 4-stündiges Kochen mit Acetanhydrid durchgeführt. Nach dem Verdampfen im Vakuum krystallisierte man aus Methanol um; der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes lag bei 325° (unter Zersetzung). Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

3,182 mg Subst. gaben 8,49 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O

C ₃₂ H ₄₈ O ₆	Ber. C 72,75	H 9,15%
	Gef. „ 72,76	„ 9,28%

Zur Verseifung wurden 0,7 g Acetyl-gypsogeninsäure mit 70 cm³ 2-n. methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden gekocht. Das isolierte Verseifungsprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 380° (unter Zersetzung).

Dimethylester des Acetylderivats. 0,2 g Acetyl-gypsogeninsäure wurden in 100 cm³ Äther suspendiert und 3 Tage mit überschüssigem Diazomethan stehen gelassen. Nach dem Verdampfen wurde der ölige Rückstand durch Zusatz von wenig Methanol zum Krystallisieren gebracht. Dreimaliges Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel lieferte den bei 179—180° schmelzenden Dimethylester.

3,046 mg Subst. gaben 8,190 mg CO₂ und 2,54 mg H₂O

18,01; 20,88 mg Subst. kochte man je 24 Stunden mit 1,5 cm³ 1,0-n. alkohol. Kalilauge, wobei 0,447; 0,451 cm³ 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

C ₃₄ H ₅₂ O ₆	Ber. C 73,34	H 9,41%	Mol.-Gew. 556,4
	Gef. „ 73,32	„ 9,33%	Äquiv.-Gew. 403; 462

Quantitative Tetranitromethanproben.

Die im theoretischen Teil erwähnten Proben wurden so durchgeführt, dass man 10 mg Substanz in 2 cm³ Eisessig auflöste; 5 Tropfen einer solchen Lösung wurden mit 1 Tropfen Tetranitromethan auf einer Tüpfelplatte gemischt.

Die Analysen sind in unserer Mikroanalytischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.