

170. Zur Kenntnis der Triterpene.

(72. Mitteilung)¹⁾.

Über Äscigenin, das Aglucon des Saponins aus den Samen der Rosskastanie (*Aesculus hippocastanum* L.)

von L. Ruzicka, W. Janett und Ed. Rey.

(3. XI. 42.)

Schon früher haben wir das bei der Dehydrierung mit Selen Sapotalin (1,2,7-Trimethyl-naphthalin) liefernde Äscigenin als den Polyterpenoiden zugehörig betrachtet²⁾, und es schien uns aus verschiedenen Gründen von Interesse, dieses Aglucon in den Rahmen unserer Untersuchungen über Triterpene einzubeziehen.

Das Saponin Äscin, dessen Aglucon das Äscigenin vorstellt, ist wegen seiner leichten Zugänglichkeit schon oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen³⁾. Es stellt ein gut krystallisierendes Gemisch verschiedener Saponine dar, welches relativ schwer zum Aglucon gespalten werden kann⁴⁾, ein Umstand, der verschiedene Widersprüche in der Literatur zu erklären vermag, da sich viele Angaben über das Äscigenin nicht auf das reine Aglucon, sondern auf ein Gemisch von Prosapogeninen beziehen.

Schon im Jahre 1867 dürfte *Rochleder* (l. c.) das ziemlich reine Aglucon in Händen gehabt haben, dem er die Formel $C_{24}H_{40}O_4$ zuschrieb⁵⁾. *A. Winterstein*⁶⁾ hat für Äscigenin (Smp. 304°; $[\alpha]_D = +27^\circ$ in Alkohol) eine vorläufige Bruttoformel $C_{34}H_{56}O_7$ vorgeschlagen, welche er später⁷⁾ auf Grund weiterer Untersuchungen auf $C_{35}H_{58}O_7$ abänderte. Im Gegensatz dazu hält *van der Haar* (l. c.) für ein Äscigenin vom Smp. 310—311° und $[\alpha]_D = +35^\circ$ (in Eisessig) an der Bruttoformel $C_{21}H_{36}O_4$ fest. Auf Grund der zweiten *Winterstein*'schen Brutto-

¹⁾ 71. Mitt. Helv. **25**, 1561 (1942).

²⁾ *Ruzicka* und *van Veen*, Z. physiol. Ch. **184**, 69 (1929); *Ruzicka* und Mitarb. Helv. **15**, 431 (1932).

³⁾ *Rochleder*, J. pr. [2] **101**, 415 (1867); *Masson*, Bull. Soc. Pharm. **20**, 65 (1918); *Blau*, Diss. E.T.H. Zürich 1911; *Bosshard*, Diss. E.T.H. Zürich 1916; *van der Haar*, R. **42**, 1080 (1923); **45**, 271 (1926); *A. Winterstein*, Z. physiol. Ch. **199**, 25 (1931); *Bureš* und *Volak*, C. **1935**, **1**, 3936.

⁴⁾ R. **45**, 277 (1926).

⁵⁾ Infolge eines Druckfehlers ist in der *Rochleder*'schen Abhandlung die Formel $C_{24}H_{20}O_4$ angegeben. Die gefundenen Analysenwerte entsprechen aber $C_{24}H_{40}O_4$.

⁶⁾ Diss. E.T.H. Zürich, 1923.

⁷⁾ Z. physiol. Ch. **199**, 25 (1931).

formel müsste das Äscigenin eine pentacyclische Verbindung vorstellen, enthaltend eine nicht hydrierbare Doppelbindung und 6 Hydroxylgruppen, wovon die eine esterartig mit Tiglinsäure¹⁾ verbunden ist. Damit wäre die Funktion aller Sauerstoffatome erklärt gewesen. Es muss aber betont werden, dass die vorgeschlagene Bruttoformel durch ein inhomogenes Analysenmaterial gestützt wird, das z. T. um über 2% von den berechneten Werten abweicht. Entsprechend den in der Literatur für Äscigenin sehr verschieden angegebenen Analysenwerten hätte man mit *Bureš* und *Volak* (l. c.) geneigt sein können anzunehmen, dass das bis damals isolierte Aglucon ein Gemisch verschiedener Äscigenine vorstellt.

Bei der Nachprüfung der oben erwähnten Einzelheiten sind wir aber auf abweichende Resultate gestossen, worüber wir in der vorliegenden Arbeit berichten. Die in der Literatur für die Gewinnung von Äscin angegebenen Verfahren wurden verlassen, da denselben verschiedene Mängel anhaften. Wir haben nach mehreren Vorversuchen folgende Isolierungsvorschrift für Äscin als zweckmässig befunden. Um die bei der Extraktion des Kastanienmehls störenden freien Zucker zu entfernen, wurden die zermahlenden Samen zuerst mit 2,5-proz. Natronlauge und nachher mit Wasser ausgezogen und vom wässrigen Extrakt abzentrifugiert. Aus dem so vorbehandelten Kastanienmehl konnte nach erschöpfender Extraktion mit 65-proz. Alkohol ein krystallisiertes Äscin vom unscharfen Smp. 200—210° in 2-proz. Ausbeute gewonnen werden, welches uns als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Äscigenins diente. Das Äscin wurde mit 5-proz. alkoholischer Salzsäure 72 Stunden am Wasserbade erwärmt, und aus dem ätherunlöslichen Hydrolysat erhielten wir das rohe Äscigenin in einer Ausbeute von ungefähr 25% des Brutto-Äscins.

Eine vollkommene Reinigung des Rohproduktes war möglich durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder durch Überführung in das Penta-acetat und Verseifung desselben. Wir möchten das so erhaltene Äscigenin vom Smp. 311—312° und $[\alpha]_D = +46^\circ$ (in Feinsprit) als einheitlich betrachten, weil auch beim Wechsel der Lösungsmittel oder bei erneuter Reinigung über das Penta-acetat sich die Analysenresultate und die physikalischen Konstanten nicht mehr änderten. Zahlreiche Verbrennungen lieferten uns C- und H-Werte, welche auf die Formeln $C_{35}H_{56}O_6$ oder $C_{35}H_{56}O_6$ stimmten²⁾. Diese Bruttoformeln enthalten also 1 Mol Wasser weniger als die von

¹⁾ *Winterstein* lässt die Frage offen, ob die Tiglinsäure nicht ein sekundäres Produkt vorstellt, welches durch Wasserabspaltung aus der α -Methyl- β -oxy-buttersäure bei der sauren Verseifung des Äscigenins entstanden wäre.

²⁾ Natürlich kommen auch um $\pm CH_2$ sich unterscheidende Bruttoformeln in Betracht.

Winterstein angegebene. Das *Winterstein*'sche Analysenpräparat muss also noch ungefähr 1 Mol Krystallwasser enthalten haben, das nach unseren Erfahrungen erst nach längerem Trocknen im Luftstrome bei Temperaturen von bis 130° entfernt werden kann¹⁾. Die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome nach der Methode von *Zerewitinoff* weist auf 5 Hydroxylgruppen hin²⁾. Dementsprechend lieferte die milde, wie die energische Acetylierung ein Penta-acetyl-äscigenin $C_{45}H_{66}O_{11}$ (bezogen auf $C_{35}H_{56}O_6$) vom Smp. $206-207^{\circ}$ und $[\alpha]_D = +60^{\circ}$ (in Chloroform), welches sich durch Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge wieder zu Äscigenin verseifen liess.

Das sechste Sauerstoffatom im Äscigenin liess sich vorläufig nur durch das Absorptionsspektrum im U.V. charakterisieren, das die für eine Ketogruppe charakteristische Bande (Fig. A, Kurve 1) mit

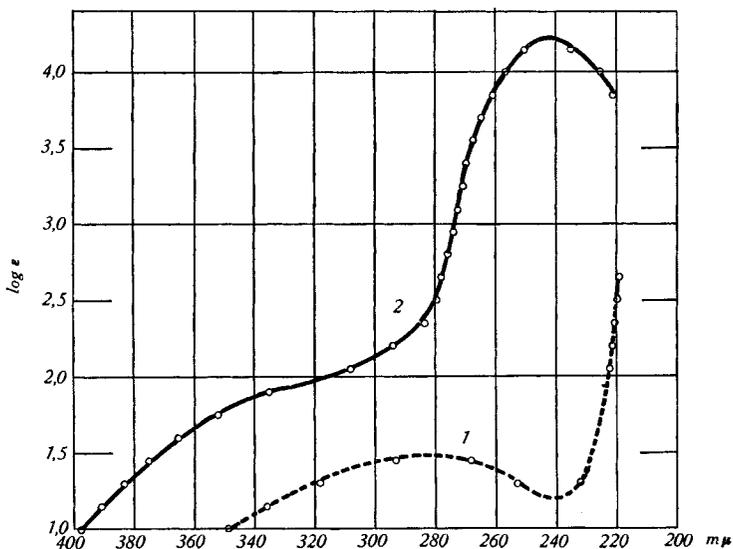


Fig. A.

Kurve 1. Äscigenin. Kurve 2. Penta-acetyl-keto-äscigenin.

einem Maximum bei $280\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 1,5$)³⁾ aufweist. Auf chemischem Wege konnte die so angedeutete Ketogruppe auch unter äusserst energischen Bedingungen (Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Einschliessrohr 16 Stunden auf 220°) nicht nachgewiesen werden; auch gegenüber naszierendem oder katalytisch erregtem Wasserstoff ist sie

¹⁾ Nach langjährigen Erfahrungen unseres Mikrolaboratoriums wird durch das Trocknen im Luftstrome das Krystalllösungsmittel bei tieferer Temperatur entfernt als beim Erwärmen im Hochvakuum.

²⁾ Vgl. auch Z. physiol. Ch. **199**, 25 (1931).

³⁾ Alle Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

resistent. Wir möchten daher die Anwesenheit einer äusserst reaktionsträgen Ketogruppe im Äscigenin zwar als recht wahrscheinlich, aber doch noch nicht als bewiesen betrachten. Da somit die Funktion von mindestens fünf der sechs Sauerstoffatome des Äscigenins festgelegt wurde, kann in diesem Sapogenin kein Tiglinsäure-ester vorliegen (bzw. auch nicht ein solcher der α -Methyl- β -oxy-buttersäure). Übrigens würde sich Tiglinsäure durch die bei ungefähr $220\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 4$) liegende typische Absorptionsbande im U.V. einer α, β -ungesättigten Estergruppe erkennen lassen.

Äscigenin sollte auf Grund der positiven Tetranitromethan-Probe eine Doppelbindung enthalten. Da aber die katalytische Reduktion versagte, so versuchten wir durch eine schon wiederholt in der Triterpenreihe mit Erfolg benützte Methode eine zuverlässigere Entscheidung zu treffen, als es nur auf Grund der Farbreaktion möglich ist. Milde Oxydation von Penta-acetyl-äscigenin mit Chromsäure in Eisessig lieferte uns eine neutrale Verbindung $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{O}_{12}$ (bezogen auf $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_6$) vom Smp. $222\text{--}223,5^0$ und $[\alpha]_{\text{D}} = +54^0$ (in Chloroform), welche auf Grund der charakteristischen Absorptionsbande im U.V. ($\lambda \text{ max} = 244\text{ m}\mu$; $\log \varepsilon = 4,2$; vgl. Fig. A, Kurve 2) ein α, β -ungesättigtes Penta-acetyl-keto-äscigenin vorstellen muss¹). Mit Tetranitromethan vermischt gibt letztere Verbindung erwartungsgemäss keine Farbreaktion mehr, was die Vermutung berechtigt erscheinen lässt, dass Äscigenin nur eine Doppelbindung besitzt, da ja eine zweite nicht zur Ketogruppe konjugierte Doppelbindung mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung geben müsste.

Von den oben von uns als besonders wahrscheinlich angenommenen Bruttoformeln des Äscigenins entspricht die H_2 -reichere $\text{C}_{35}\text{H}_{58}\text{O}_6$ ²) einer einfach ungesättigten pentacyclischen Penta-oxy-keto-Verbindung, während die H_2 -ärmere Formel $\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{O}_6$ ein hexacyclisches Ringsystem zur Folge hätte. Da die nach *Winterstein* in Form von Tiglinsäure, allerdings nur sehr schwer abspaltbaren 5 Kohlenstoffatome mit grosser Wahrscheinlichkeit durch eine C-Bindung mit dem übrigen Kohlenstoffgerüst verbunden sind, so könnte im Äscigenin der erste bekannt gewordene Vertreter der Polyterpengruppe mit 35 Kohlenstoffatomen vorliegen. Es werden entsprechende weitere Versuche darüber Aufklärung geben können, ob hier wirklich ein aus Isopentanresten zusammengefügtes Kohlenstoffgerüst vorliegt.

¹) Das Fehlen eines ausgesprochenen Minimums in der Kurve 2 bei ungefähr $300\text{ m}\mu$ könnte auf die Anwesenheit zweier Ketogruppen zurückzuführen sein.

²) Die von *Rochleder* vorgeschlagene Bruttoformel, umgerechnet auf 6 Sauerstoffatome (also „ $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{O}_6$ “), stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenwerte mit den von uns bevorzugten Formeln überein.

Experimenteller Teil¹⁾.

Gewinnung von Äscin aus den Samen der Rosskastanien.

Vor der Extraktion liess man die Rosskastanien samt Schalen durch eine Fleischhackmaschine passieren. Der erhaltene Brei wurde getrocknet und in einer Kugelmühle zu einem groben Mehl zermahlen. Um die bei der weiteren Aufarbeitung störenden freien Zucker zu entfernen, wurden Portionen von 10 kg Kastanienmehl mit 20 Liter 2,5-proz. Natronlauge während 1 Monat der Mazeration unterworfen. Anschliessend wurde mit 30 Liter Wasser verdünnt und bei 2200 Touren zentrifugiert. Das trockene Mehl wurde darauf erneut mit 50 Liter Wasser 1 Monat stehen gelassen und wieder zentrifugiert. Das so vorbehandelte, gut getrocknete²⁾ Mehl wurde nun mit 65-proz. Äthylalkohol heiss im Extraktionsapparat extrahiert. Nach dem Einengen des alkoholischen Extraktes auf die Hälfte des Volumens fiel das Äscin nach 24-stündigem Stehen als ein Gemisch farbloser Krystalle und eines hellen Pulvers aus. Es gelang uns 1,7—2% des Saponins (bezogen auf Rosskastanienmehl) zu erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte ein gut krystallisiertes Produkt vom Smp. 200—210° (unter Zersetzung), welches in konz. Schwefelsäure gelöst, die charakteristische Farbreaktion der Saponine ergab. Zur Analyse wurde zuerst aus mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuertem Alkohol und nachher noch zweimal aus reinem Feinsprit umkrystallisiert. Das Präparat wurde 16 Stunden bei 67° im trockenen Luftstrom getrocknet.

3,789 mg Subst. gaben 8,00 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O
 Gef. C 57,62 H 8,33%

Es liegt wohl ein krystallisiertes Äscin vor, welches aber wahrscheinlich noch ein Gemisch verschiedener Saponine darstellt.

Spaltung des Äscins durch Hydrolyse.

125 g rohes Äscin wurden in 1,5 Liter 60-proz. Äthylalkohol gelöst und nach einem Zusatz von 5% konz. Salzsäure während 74 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich langsam dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurde mit kalzinierter Soda neutralisiert und von den braunen Schmierungen abfiltriert. Das mit Wasser gefällte Hydrolysat wurde mit Äther extrahiert und der ätherunlösliche Rückstand (ungefähr 25% des Roh-Äscins) aus Alkohol fraktioniert umkrystallisiert. Es wurden 9 in Blättchen krystallisierende Fraktionen von übereinstimmendem Schmelzpunkt von 311 bis 312° erhalten. Die erste, dritte, sechste und neunte Fraktion wurden analysiert. Man trocknete 10 Stunden bei 130° im Luftstrom.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Gute Trocknung des Mehles vor der Extraktion hat sich als unbedingt erforderlich erwiesen, da sonst das noch feuchte Material im Innern nur schwer vom Lösungsmittel durchdrungen wird.

1. Frakt. 3,800 mg Subst. gaben 10,205 mg CO₂ und 3,363 mg H₂O
 3. Frakt. 4,023 mg Subst. gaben 10,830 mg CO₂ und 3,590 mg H₂O
 6. Frakt. 3,437 mg Subst. gaben 9,249 mg CO₂ und 3,021 mg H₂O
 9. Frakt. 3,811 mg Subst. gaben 10,220 mg CO₂ und 3,375 mg H₂O

C ₃₆ H ₅₈ O ₆	Ber. C	73,68	H	9,96%
C ₃₅ H ₅₈ O ₆	Ber. „	73,13	„	10,17%
C ₃₅ H ₅₆ O ₆	Ber. „	73,39	„	9,85%
1. Frakt.	Gef. „	73,29	„	9,90%
3. Frakt.	Gef. „	73,47	„	9,98%
6. Frakt.	Gef. „	73,44	„	9,84%
9. Frakt.	Gef. „	73,18	„	9,91%

Mit Tetranitromethan geben alle Fraktionen eine Gelbfärbung, in konz. Schwefelsäure gelöst Braunfärbung.

$$[\alpha]_D = +46^{\circ} \quad (c = 0,86 \text{ in Feinsprit})$$

0,440 mg Subst. gaben nach der Methode von *Zerewitinoff* 1,267 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)

C ₃₅ H ₅₆ O ₆	Ber. 5 akt. H	0,88%
Gef. „	„	0,89%

Penta-acetyl-äscigenin.

Energische Acetylierung. 3,1 g Äscigenin wurden in 30 cm³ Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zusatz von 0,5 cm³ Pyridin 3 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Darauf wurde im Vakuum eingengt und das Reaktionsgemisch in 200 cm³ Wasser gegossen und mit Essigester extrahiert. Die Lösung wurde mit eiskalter verdünnter Salzsäure, verdünnter Sodalösung und mit Wasser gründlich gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei sich Krystalle abschieden, welche aus Äther bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt von 206—207° umkrystallisiert wurden. Zur Analyse wurden zwei verschiedene Präparate 6 Stunden bei 130° im Luftstrom getrocknet.

$$[\alpha]_D = +59^{\circ} \quad (c = 1,06 \text{ in Chloroform})$$

1. Präparat: 4,091 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,120 mg H₂O
 2. Präparat: 3,811 mg Subst. gaben 9,648 mg CO₂ und 2,919 mg H₂O

C ₄₆ H ₆₈ O ₁₁	Ber. C	69,31	H	8,60%
C ₄₅ H ₆₆ O ₁₁	Ber. „	68,85	„	8,73%
C ₄₅ H ₆₆ O ₁₁	Ber. „	69,02	„	8,50%
1. Präparat	Gef. „	69,18	„	8,53%
2. Präparat	Gef. „	69,09	„	8,57%

Es liegt das Penta-acetyl-äscigenin vor. Tetranitromethan erzeugt eine Gelbfärbung.

Milde Acetylierung. 2 g Äscigenin wurden in 5 cm³ Pyridin heiss gelöst und nach dem Abkühlen mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde anschliessend mit eiskalter Salzsäure, verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen krystallisierte der Rückstand durch Anreiben mit kaltem Methanol in Blättchen vom Smp. 198°. Die Krystalle wurden in Benzol-Petrol-

äther (2 : 5) gelöst und an 40 g Aluminiumoxyd¹⁾ adsorbiert. Mit Benzol-Petroläther (5 : 2) liess sich alles wieder eluieren. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurden zwei verschiedene Präparate vom Smp. 206—207⁰ im Luftstrom 6 Stunden bei 130⁰ getrocknet und analysiert.

$$[\alpha]_D = +60^\circ \text{ (c = 1,32 in Chloroform)}$$

1. Präparat: 3,712 mg Subst.	gaben 9,398 mg CO ₂ und 2,806 mg H ₂ O	
2. Präparat: 3,920 mg Subst.	gaben 9,934 mg CO ₂ und 2,980 mg H ₂ O	
	C ₄₆ H ₆₈ O ₁₁	Ber. C 69,31 H 8,60%
	C ₄₅ H ₆₈ O ₁₁	Ber. „ 68,85 „ 8,73%
	C ₄₅ H ₆₆ O ₁₁	Ber. „ 69,02 „ 8,50%
	1. Präparat	Gef. „ 69,09 „ 8,46%
	2. Präparat	Gef. „ 69,16 „ 8,51%

Die Verbindung, welche man bei der energischen Acetylierung erhalten hatte, gibt mit diesem Penta-acetyl-äscigenin gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Verseifung des Penta-acetyl-äscigenins. 52 mg Penta-acetyl-äscigenin vom Smp. 206—207⁰ wurden mit 5 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge während 3 1/2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen, mit Essigester extrahiert und der Extrakt mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Beim Abdampfen der getrockneten Essigesterlösung bildeten sich Krystalle, welche abgenutscht und 14 Stunden im Luftstrom bei 130⁰ getrocknet wurden. Smp. 310—311⁰.

$$[\alpha]_D = +46^\circ \text{ (c = 0,85 in Feinsprit)}$$

3,854 mg Subst.	gaben 10,358 mg CO ₂ und 3,394 mg H ₂ O	
	C ₃₅ H ₅₆ O ₆	Ber. C 73,39 H 9,85%
		Gef. „ 73,34 „ 9,86%

Es liegt Äscigenin vor.

Äquivalentgewichtsbestimmungen bei Penta-acetyl-äscigenin²⁾.

Verseifung mit	Kochdauer Stunden	Einwaage mg	Verbrauch 0,1-n. KOH cm ³	Gefunden Äquiv.-Gewicht
0,2-n. alkohol. KOH	20	20,748	1,248	166,3
	20	20,702	1,244	166,4
0,5-n. alkohol. KOH	20	21,070	1,295	162,7
	20	19,700	1,166	169,0
1,0-n. alkohol. KOH	44	20,239	1,213	166,9
	44	20,726	1,217	170,3

Mittleres Äquiv.-Gew. Gef. für C₄₅H₆₆O₁₁ 166,9 Ber. 156,9

¹⁾ Nach in unserem Laboratorium gesammelten Erfahrungen ist es beim Chromatographieren von leicht verseifbaren Substanzen, wie Acetaten u. ä., zweckmässig, ein nicht besonders aktives Aluminiumoxyd zu benutzen.

²⁾ Die Äquivalentgewichtsbestimmungen sind in unserem Mikrolaboratorium von H. Gubser ausgeführt worden.

Das Penta-acetyl-äscigenin lässt sich bereits mit 0,2-n. alkoholischer Kalilauge restlos verseifen. Alle Gruppen sind offenbar leicht verseifbar.

Negativ verlaufene Hydrierungsversuche bei Penta-acetyl-äscigenin und Äscigenin.

a) In der Kälte. 13,371 mg Penta-acetyl-äscigenin wurden mit 20 mg vorhydriertem Platinoxid in 3 cm³ Eisessig angesetzt. Es wurde kein Wasserstoffverbrauch festgestellt.

b) Unter Druck und erhöhter Temperatur. 1 g Penta-acetyl-äscigenin wurden zusammen mit 100 mg Platinoxid und 50 cm³ Eisessig als Lösungsmittel in einem Schüttelautoklaven bei 175° und 90 Atm. Wasserstoffdruck 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (1 g) aus Methanol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 206° und gaben keine Erniedrigung des Schmelzpunktes bei der Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial.

$$[\alpha]_D = +60^\circ \quad (c = 1,02 \text{ in Chloroform})$$

3,812 mg Subst. gaben 9,66 mg CO₂ und 2,87 mg H₂O

C₄₅H₆₆O₁₁ Ber. C 69,02 H 8,50%

Gef. „ 69,16 „ 8,42%

c) Einwirkung von Natrium und Alkohol auf Äscigenin. 500 mg Äscigenin wurden in 40 cm³ Äthanol heiss gelöst und rasch mit 3 g geschältem Natrium versetzt. Nach 10 Minuten dauerndem Sieden wurden weitere 10 cm³ Äthylalkohol zugetropft, wobei klare Lösung eintrat. Nach weiteren 15 Minuten wurden nochmals 10 cm³ Äthanol und 1 g Natrium zugesetzt. Nachdem alles gelöst war, wurde abgekühlt und in Wasser gegossen, wobei ein flockiger Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Methanol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 308—311° umkrystallisiert. Mit dem Ausgangsmaterial gemischt trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Oxydation von Penta-acetyl-äscigenin mit Chromsäure in Eisessiglösung.

2 g Penta-acetyl-äscigenin löste man in 30 cm³ Eisessig und liess unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 510 mg Chromtrioxyd, gelöst in 1 cm³ Wasser und 20 cm³ Eisessig während 10 Minuten zu-tropfen. Nach 22-stündigem Stehen wurden 10 cm³ Methanol zu-gesetzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Hälfte des Volumens eingeeengt, dann goss man in 200 cm³ 1-n. Salzsäure, nahm den Niederschlag in Äther auf und wusch die Lösung mit Wasser, verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser. Die Ätherlösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es blieb ein gelbliches Öl zurück (1,85 g), das in einem Gemisch von 15 cm³

Benzol und 10 cm³ Petroläther gelöst und an 40 g Aluminiumoxyd adsorbiert wurde.

Chromatogramm.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge der eluierten Substanz
1	50 cm ³ Benzol-Petroläther (2:1)	—
2	50 cm ³ Benzol	10 mg gelbes Öl
3	150 cm ³ Äther	130 mg gelbes Öl
4	200 cm ³ Essigester	1600 mg farblose Kryst.
5	50 cm ³ Methanol	60 mg gelbes Öl
6	50 cm ³ Methanol	—

Fraktion 4 wurde aus Chloroform-Methanol bis zum konstanten Smp. von 222—223,5⁰ umkrystallisiert. In Tetranitromethan gelöst, gibt die Verbindung keine Gelbfärbung. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelboranger Farbe, welche nach einiger Zeit wieder verschwindet. Zur Analyse wurde 6 Stunden im Hochvakuum bei 110⁰ getrocknet.

$$[\alpha]_D = +54^0 \quad (c = 0,81 \text{ in Chloroform})$$

3,883 mg Subst. gaben 9,66 mg CO₂ und 2,78 mg H₂O

C ₄₆ H ₆₈ O ₁₂	Ber. C	67,95	H	8,43%
C ₄₅ H ₆₆ O ₁₂	Ber. „	67,64	„	8,33%
C ₄₅ H ₆₄ O ₁₂	Ber. „	67,81	„	8,09%
	Gef. „	67,89	„	8,01%

Es liegt das α, β -ungesättigte Keto-äscigenin-penta-acetat vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *H. Gubser* und *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.