

getrocknet und mit Acetanhydrid-Pyridin 1:1 acetyliert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Äthanol flache Nadeln von Äscigenin-tetraacetat, welche bei 206–207° schmolzen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Äscigenin besitzt auf Grund ebullioskopischer Molekulargewichtsbestimmungen an seinem Acetat die Formel $C_{30}H_{48}O_5$ und nicht die Formel $C_{35}H_{56}O_6$, wie bisher angenommen wurde.

2. Äscigenin liefert bei der Dehydrierung mit Selen die für die pentacyclischen Triterpene typischen Dehydrierungsprodukte II–VIII.

3. Äscigenin besitzt eine nicht hydrierbare Doppelbindung, welche mit Phtalmonopersäure reagiert.

4. Von den fünf Sauerstoffatomen im Äscigenin liegen 4 als Oxy-Gruppen vor; das fünfte ist Bestandteil eines Oxyd-Ringes.

5. Eine Oxy-Gruppe sitzt in Stellung 2 des Triterpen-Gerüsts. Aus der Bildung von cyclischen Acetalen lässt sich schliessen, dass je zwei Oxy-Gruppen wahrscheinlich in 1,2- oder 1,3-Stellung zueinander liegen.

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

273. Zur Kenntnis der Triterpene

145. Mitteilung¹).

Über die Spaltung des Oxyd-Ringes im Äscigenin

von **L. Ruzicka**, **W. Baumgartner** und **V. Prelog**.

(3. IX. 49.)

Die Anwesenheit der für die C—O—C-Gruppe charakteristischen Bande bei etwa $9 \mu^2$) im Infrarot-Absorptionsspektrum des Äscigenin-tetraacetats (vgl. Fig. 1) weist darauf hin, dass der fünfte Sauerstoff in Äscigenin, dessen Funktion bisher nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden konnte, einer Äther-Gruppe angehört. Die Möglichkeit, dass im Äscigenin eine Alkoxy-Gruppe mit einem kleinen Alkyl-Rest wie Methyl oder Äthyl anwesend ist, wurde durch das negative Ergebnis der Bestimmung nach *Zeisel* ausgeschlossen. Um zu entscheiden, ob das Äscigenin aus zwei grösseren Teilstücken besteht, welche ätherartig miteinander verknüpft sind, oder ob es einen

¹) 144. Mitt. Helv. **32**, 2057 (1949).

²) Vgl. *H. W. Thompson*, Soc. **1948**, 329.

Oxyd-Ring enthält, wurde es mit einer Reihe ätherspaltender Reagenzien umgesetzt. Durch Behandlung mit Acetylchlorid-Zinkchlorid, Acetylchlorid-Aluminiumchlorid, Acetanhydrid-Bortrifluorid und Acetanhydrid-p-Toluolsulfonsäure erhielt man mehrere Reaktionsprodukte, welche alle keine Äther-Gruppe mehr enthalten. Diese lassen sich auf Grund ihrer Eigenschaften in zwei Gruppen trennen, die wir als Iso- und Allo-Reihe bezeichnen und arbeits-hypothetisch von zwei 5 Oxy-Gruppen enthaltenden Isomeren des Äscigenins, dem Iso-äscigenin und dem Allo-äscigenin ableiten. Das Iso-äscigenin enthält eine Doppelbindung und ist zum Unterschied vom Äscigenin hexacarbo-cyclisch, während das Allo-äscigenin ein pentacarbo-cyclisches Gerüst mit einem System von zwei konjugierten Doppelbindungen aufweist.

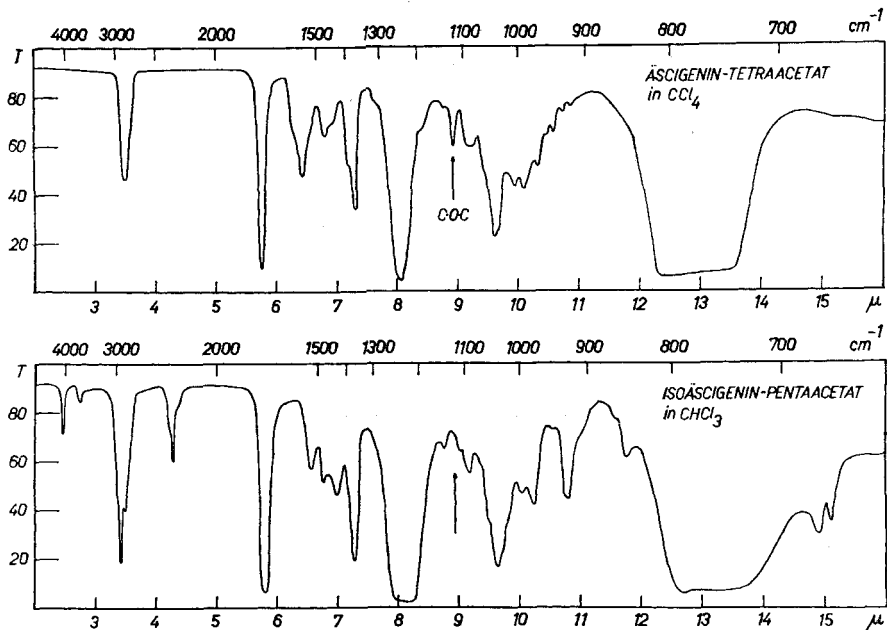


Fig. 1.

Von der Iso-Reihe konnten, ausgehend vom Äscigenin-tetraacetat $C_{38}H_{56}O_9$, zwei Vertreter erhalten werden: das Pentaacetat des Iso-äscigenins $C_{40}H_{58}O_{10}$ und ein Tetraacetat $C_{38}H_{54}O_8$, das sich vom Äscigenin-tetraacetat formell durch Abspaltung von 1 Mol Wasser unterscheidet und von uns als das Tetraacetat des Anhydro-iso-äscigenins bezeichnet wird. Diese letztere Verbindung ist schwierig zugänglich und konnte deshalb nicht genauer untersucht werden. Das Iso-äscigenin-pentaacetat ist dagegen das Hauptprodukt der Einwirkung der vorher erwähnten Reagentien auf das

Äscigenin-tetraacetat¹⁾. Durch alkalische Verseifung des Pentaacetats erhält man leicht das freie Iso-äscigenin, das bei der Reacetylierung wieder das Pentaacetat gibt. Das Iso-äscigenin enthält demnach 5 Oxy-Gruppen, also eine mehr als das Äscigenin. Dadurch ist die Funktion aller fünf Sauerstoffatome festgelegt. Die für die C—O—C-Gruppe charakteristische Absorptionsbande im Ultrarot ist im Absorptionsspektrum des Iso-äscigenin-pentaacetats erwartungsgemäss nicht mehr vorhanden (vgl. Fig. 1). Das Iso-äscigenin-pentaacetat verbraucht bei der Oxydation mit Phtalmonopersäure 1 Mol Sauerstoff. Das in guter Ausbeute entstehende Oxydationsprodukt $C_{40}H_{58}O_{11}$, wahrscheinlich ein Epoxyd, gibt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

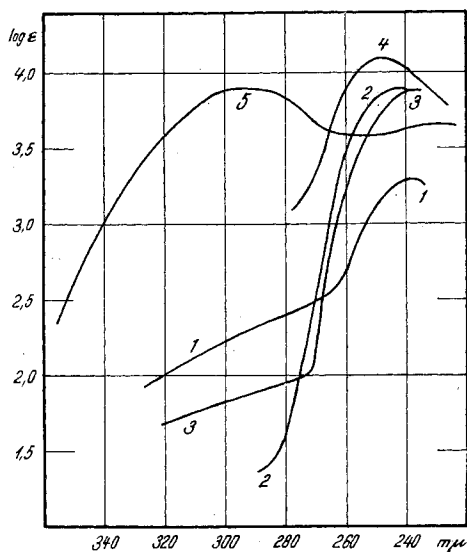


Fig. 2.

Das Iso-äscigenin enthält demnach nur eine Doppelbindung. Daraus folgt aber, dass es sich um eine hexacarbo-cyclische Verbindung mit einem Kohlenstoff-Ring mehr als im Äscigenin handeln muss. Die Doppelbindung im Iso-äscigenin ist ebenso, wie diejenige im Äscigenin, nicht hydrierbar. Die Oxydation des Iso-äscigenin-pentaacetats mit Chrom(VI)-oxyd liefert ein Produkt $C_{40}H_{56-58}O_{11}$, welches eine Absorptionsbande bei 238 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,3$ zeigt (Fig. 2, Kurve 1). Es handelt sich hier wohl um ein schwer trennbares Gemisch eines α, β -ungesättigten Keto-iso-äscigenin-pentaacetats mit dem entsprechenden Epoxyd. Ein solcher

¹⁾ Das Iso-äscigenin lässt sich in schlechter Ausbeute auch durch längeres Kochen von Äscigenin mit alkoholischer Salzsäure erhalten; W. Hofer, Diss. E.T.H. 1948 (erscheint demnächst im Druck).

uneinheitlicher Reaktionsverlauf ist in der Triterpenreihe schon mehrmals beobachtet worden¹⁾.

Reineres Keto-iso-äscigenin-pentaacetat wird erhalten, wenn man den Oxyd-Ring in möglichst reinem Keto-äscigenin-tetraacetat (Absorptionsbande bei 242 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,9$, vgl. Fig. 2, Kurve 2) mit Acetylchlorid-Zinkchlorid spaltet. Das auf diese Weise hergestellte Präparat zeigt ein Absorptionsmaximum bei 238 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,9$ (Fig. 2, Kurve 3). Die Überführung des α, β -ungesättigten Keto-äscigenins in das α, β -ungesättigte Keto-iso-äscigenin spricht dafür, dass die Doppelbindung im Iso-äscigenin wahrscheinlich dieselbe Lage einnimmt, wie im Äscigenin selbst.

Der einfachste Vertreter der Allo-Reihe ist eine Verbindung $C_{38}H_{55}O_8Cl$, die wir Chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat benannt haben. Diese Verbindung wurde in kleiner Menge bei der Einwirkung von Acetylchlorid-Zinkchlorid bzw. Acetylchlorid-Aluminiumchlorid auf Äscigenin-tetraacetat erhalten. Wie das Absorptionsspektrum im UV. mit einem Maximum bei 248 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,1$ zeigt, enthält sie ein System von zwei konjugierten Doppelbindungen (Fig. 2, Kurve 4).

Die beiden anderen Verbindungen aus der Allo-Reihe: $C_{40}H_{57}O_9Cl$ und $C_{42}H_{60}O_{11}$, welche von uns auf Grund ihrer Eigenschaften als C-Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat und C-Acetyl-allo-äscigenin-pentaacetat bezeichnet wurden, sind dadurch charakterisiert, dass sie das System $CH_3-CO-C=C-C=C-$ enthalten. Sie zeigen im Gegensatz zu anderen Äscigenin-Derivaten die positive Reaktion auf die CH_3COC -Gruppe und besitzen Absorptionsspektren im UV. mit einem Maximum bei etwa 290 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,9$ (Fig. 3 bzw. 2, Kurven 1 bzw. 5). Die erste der beiden Verbindungen entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid-Aluminiumchlorid, die letztere bei der Reaktion mit Acetylchlorid-Zinkchlorid, bzw. Acetanhydrid-Bortrifluorid. Sie unterscheiden sich offenbar nur dadurch, dass an Stelle von Chlor in der ersten ein Acetoxy-Rest in der zweiten steht.

Die erste der Verbindungen, das C-Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat, wurde etwas eingehender untersucht und gibt folgende interessante Reaktionen. Durch katalytische Hydrierung mit einem Platinoxid-Katalysator in Eisessig lässt sich der Carbonyl-Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzen, ohne dass das konjugierte Doppelbindungssystem hydriert wird. Die erhaltene Verbindung $C_{40}H_{59}O_8Cl$ besitzt ein Absorptionsspektrum im UV. mit einem Absorptionsmaximum bei 252 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,1$ (Fig. 3, Kurve 2). Ein ähnliches Verhalten zeigen bekanntlich die α, β -ungesättigten Ketone der α - und β -Amyrin-Reihe, welche durch Oxydation verschiedener Vertreter dieser Gruppe mit Chrom(VI)-oxyd entstehen.

¹⁾ Vgl. L. Ruzicka, G. Müller und H. Schellenberg, *Helv.* **22**, 758 (1939).

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Reacetylierung bildet sich aus dem C-Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat eine Verbindung $C_{40}H_{56}O_9$, welche ein Absorptionsmaximum im UV. bei etwa $310\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,95$ (Fig. 3, Kurve 3) besitzt und eine positive Reaktion auf die CH_3COC -Gruppe zeigt. Durch die Abspaltung von Chlorwasserstoff hat sich anscheinend das chromophore System $CH_3CO-C=C-C=C-C=C-$ gebildet.

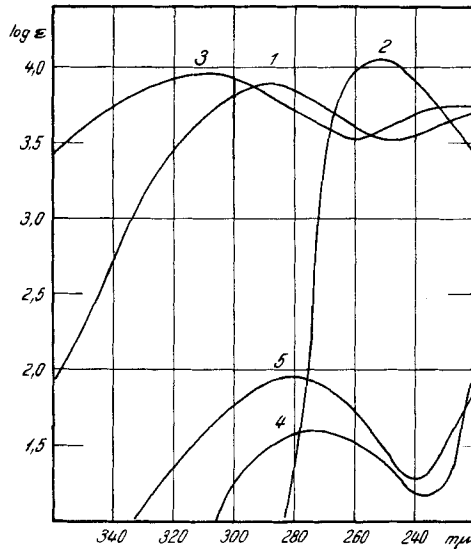
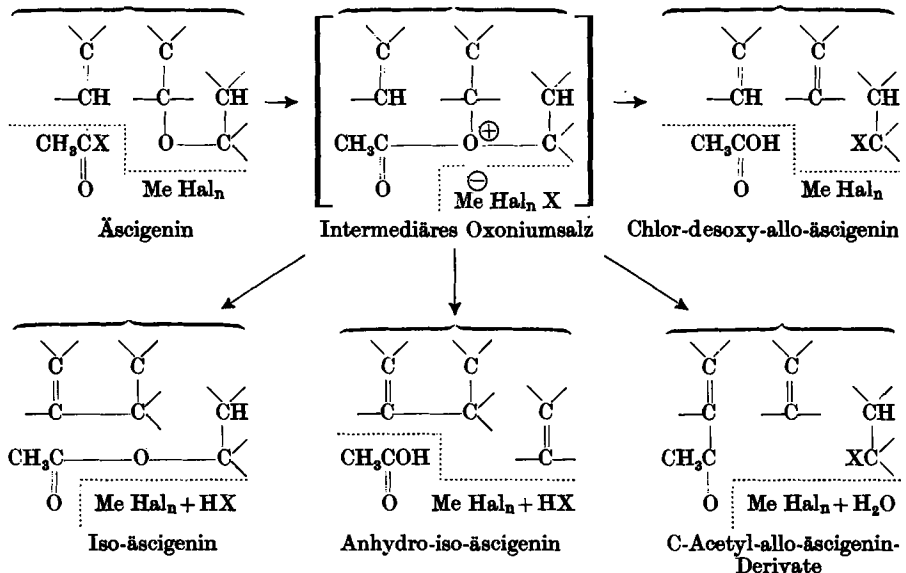
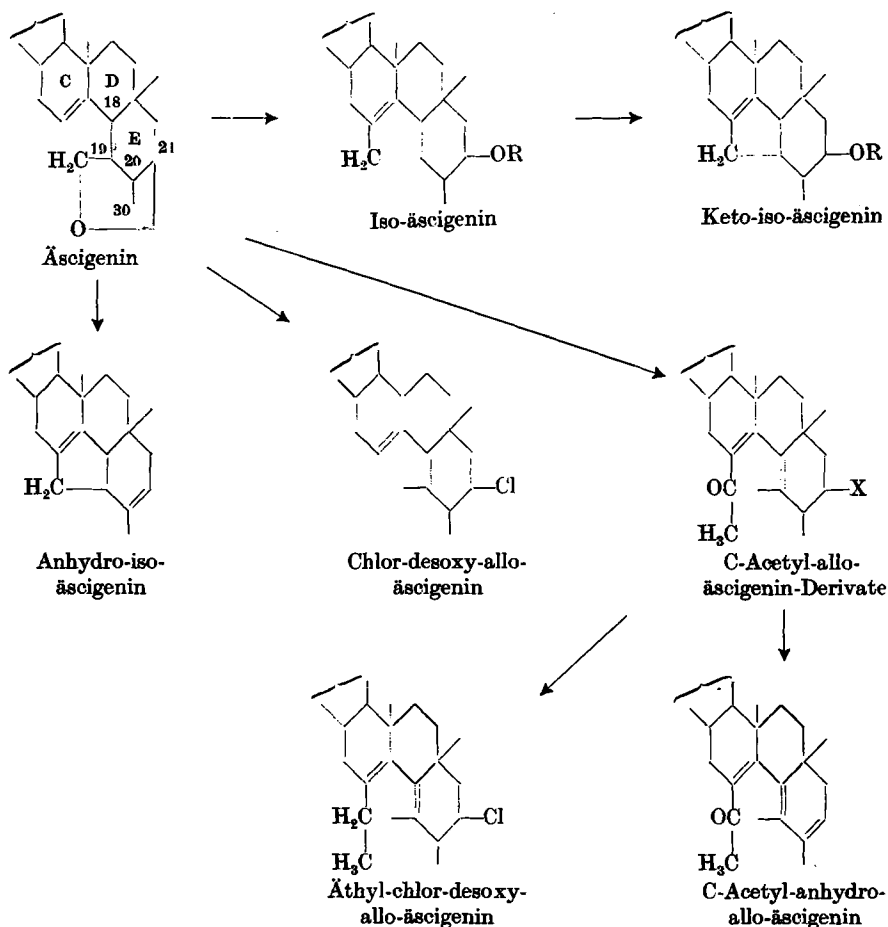


Fig. 3.



wir versucht die Produkte der Spaltung des Oxyd-Ringes in Äscigenin und die entsprechenden Umwandlungsprodukte darzustellen und wollen diese arbeitshypothetischen Formeln durch weitere Untersuchungen prüfen.



Experimenteller Teil¹⁾.

Umsetzung von Äscigenin-tetraacetat mit ätherspaltenden Reagentien.

a) Acetylchlorid-Zinkchlorid.

6 g sorgfältig getrocknetes Äscigenin-tetraacetat wurden in 60 cm³ absolutem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 20 g Acetylchlorid²⁾ versetzt. Nach Zugabe einer Spur frisch geschmolzenem Zinkchlorid wurde während 23 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die anfänglich starke Salzsäure-Entwicklung völlig auf-

¹⁾ Vgl. vorhergehende 144. Mitt., S. 2057, Anmerkung 4.

²⁾ Spätere Versuche zeigten, dass nur ein geringer Überschuss an Acetylchlorid notwendig ist.

gehört und das Reaktionsgemisch eine dunkelgelbe Farbe angenommen. In einer vorgeetzten, stark gekühlten Vorlage konnten ausser einer Spur Acetanhydrid-Acetylchlorid keine weiteren leichtflüchtigen Anteile festgestellt werden.

In einem besonderen Ansatz wurde die während der Reaktion entweichende Salzsäure in 0,1-n. Natronlauge aufgefangen. 795 mg Äscigenin-tetraacetat (1,21 mMol) verbrauchten 12,40 cm³ 0,1-n. NaOH.

Der flüchtige Anteil des Reaktionsgemisches wurde zuerst unter normalem Druck, dann bei 11 mm bis 105° abdestilliert und das Destillat zusammen mit dem analogen Produkt eines weiteren Ansatzes aus 7,2 g Äscigenin-tetraacetat fraktioniert.

Die nicht flüchtigen Anteile bildeten eine zum Teil krystalline, gelbe Masse, die in Chloroform aufgenommen und mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen wurde. Die über Natriumsulfat getrocknete, hellgelbe Lösung versetzte man mit wenig Tierkohle und filtrierte durch eine dünne Schicht Aluminiumoxyd (Akt. IV). Bei Zusatz von Äthanol zu der eingeeigneten Lösung schieden sich nach kurzem Stehen Krystalle aus, die zwischen 294—319° schmolzen und rohes Iso-äscigenin-pentaacetat darstellten, Ausbeute 3,64 g.

Die Mutterlaugen, welche mit denen eines weiteren Ansatzes aus 7,2 g Äscigenin-tetraacetat vereinigt wurden, stellten eine schaumige, gelbe Masse dar, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Beim Erwärmen mit Alkohol trat eine starke blaugrüne Farbe auf. Das Gemisch (4,95 g) wurde in 30 cm³ Benzol-Petroläther gelöst und an 100 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert.

Fraktion	Lösungsmittel	Eluat
1	1450 cm ³ Benzol-Petroläther 2:1 . .	1,46 g
2	1350 cm ³ Benzol-Petroläther 1:1 . .	1,05 g
3	1880 cm ³ Benzol	1,17 g
4	1000 cm ³ Benzol-Äther 5:1	0,39 g
5	1200 cm ³ Äther	0,70 g
6	1150 cm ³ Chloroform	0,53 g
7	200 cm ³ Methanol	0,19 g

Aus den Fraktionen 1—2 konnten nach längerem Stehen mit wässrigem Alkohol 760 mg einer krystallinen Substanz erhalten werden, welche durch langwieriges Umlösen aus Aceton-Petroläther und wässrigem Alkohol gereinigt werden konnte. Das reine Produkt schmolz bei 260—262° und gab eine positive *Beilstein*-Reaktion auf Halogen. Es handelte sich um das Chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat.

Aus der Fraktion 3 schieden sich beim Stehen in wässrigem Alkohol farblose, verfilzte Nadeln aus, welche nach weiterem Umlösen aus Alkohol und Aceton-Petroläther bei 268,5—270,5° schmolzen. Die Substanz war halogenfrei. Es lag das C-Acetyl-allo-äscigenin-pentaacetat vor.

Aus den übrigen Eluaten konnten durch weitere Reinigungsoperationen keine krystallinen Anteile mehr erhalten werden.

Dagegen konnten aus den vereinigten Mutterlaugen verschiedener weiterer Ansätze durch langes Stehen in Äthanol 680 mg einer krystallinen Masse abgetrennt werden, welche ein Gemisch einer neuen Verbindung mit Iso-äscigenin-pentaacetat darstellte. Während die fraktionierte Krystallisation nicht zum Ziele führte, gelang durch fraktionierte Sublimation bei einem Temperaturgefälle von 240° auf 60° bei einer Ofenlänge von 50 cm eine Anreicherung der neuen Verbindung. Das Produkt, welches rohes Anhydro-iso-äscigenin-tetraacetat darstellte, weist in Löslichkeit, spezifischer Drehung und Schmelzpunkt Ähnlichkeit mit Iso-äscigenin-pentaacetat auf.

b) Acetylchlorid-Aluminiumchlorid.

5 g Äscigenin-tetraacetat wurden in 20 cm³ Acetylchlorid gelöst und unter Kühlen langsam mit wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Das tiefrote Gemisch wurde 45 Minuten bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann unter Rühren in Eiswasser gegossen. Man extrahierte mit Äther, schüttelte die ätherische Lösung mit Wasser, eiskalter verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser aus und trocknete über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde langsam abgedampft und der Rückstand zur Kontrolle auf leichtflüchtige Anteile im Kugelkolben erhitzt. Es konnten weder unter Normaldruck, noch bei 11 mm, noch bei 0,01 mm bis 170° Badtemperatur flüchtige Produkte gefasst werden. Der Kolbeninhalt wurde in wenig Methylenchlorid aufgenommen, mit Tierkohle versetzt und durch eine dünne Schicht Aluminiumoxyd (Akt. IV) filtriert. Aus der eingeengten Lösung schieden sich nach Zusatz von Äther lange, farblose Nadeln aus (2,86 g), welche eine positive *Beilstein*-Reaktion gaben und Tetranitromethan gelbbraun färbten. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylenchlorid-Petroläther und Methylenchlorid-Äther, wobei 120 mg Iso-äscigenin-pentaacetat abgetrennt werden konnten, wies die Verbindung einen konstanten Smp. von 265–266° auf. Durch Chromatographie konnte keine weitere Reinigung mehr erreicht werden. Es lag C-Acetylchlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat vor.

Aus den Mutterlaugen schieden sich nach längerem Stehen in Alkohol 0,86 g grünlich-gelbe Nadeln aus, welche ein Gemisch des C-Acetylchlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetats mit Chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat darstellten, das durch Chromatographie nicht getrennt werden konnte. Dagegen konnte die letzt-erwähnte Verbindung in schlechter Ausbeute durch fraktionierte Krystallisation aus Methylenchlorid-Äther und Alkohol rein erhalten werden. Das Produkt wies einen Smp. von 260–262° auf und gab mit dem aus der Spaltung mit Acetylchlorid-Zinkchlorid erhaltenen Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

c) Acetanhydrid-p-Toluolsulfosäure¹⁾.

300 mg Äscigenin-tetraacetat wurden in 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und nach Zusatz von 150 mg p-Toluolsulfosäure während 30 Minuten auf 117–120° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung schieden sich aus der ätherischen Lösung 120 mg prismatische Nadeln aus, welche sich nach weiterem Umlösen aus Methylenchlorid-Äthanol als identisch mit Iso-äscigenin-pentaacetat erwiesen. Das reine Produkt zeigte einen Smp. von 320,5°. Die stark verfärbte Mutterlauge wurde nicht weiter untersucht.

d) Acetanhydrid-Bortrifluorid-Äther.

2 g Äscigenin-tetraacetat wurden in 10 cm³ Acetanhydrid gelöst und mit 20 Tropfen Bortrifluorid-Äther versetzt. Das Gemisch, aus welchem sich bereits nach wenigen Minuten Krystalle ausschieden, blieb zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Nach üblicher Aufarbeitung krystallisierten aus der ätherischen Lösung 320 mg Prismen aus, welche nach Umlösen aus Methylenchlorid-Äthanol bei 320,5° schmolzen und Iso-äscigenin-pentaacetat darstellten. Aus den Mutterlaugen konnte durch Umlösen in Äther-Petroläther 250 mg einer in langen, faserigen Nadeln krystallisierenden Verbindung erhalten werden, welche zur weiteren Reinigung in Benzol-Petroläther gelöst und an 20 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II) chromatographiert wurde.

Fraktion	Lösungsmittel	Eluat
1	250 cm ³ Benzol-Äther 10:1	20 mg
2	500 cm ³ Benzol-Äther 1:1	110 mg
3	550 cm ³ Benzol-Äther 1:1	70 mg
4	200 cm ³ Äther	40 mg

¹⁾ Vgl. *M. N. Huffman* und *M. H. Lott*, *J. Biol. Chem.* **172**, 793 (1948).

Fraktion 3 und 4 wurden aus Methylchlorid-Petroläther und Methylchlorid-Äthanol umgelöst, wobei der Smp. auf 264,5—265,5° stieg. Mit Acetyl-allo-äscigenin-pentaacetat konnte keine Schmelzpunktserniedrigung festgestellt werden.

Die Mutterlaugen dieser Spaltreaktion, welche noch weitere kristalline Anteile zu enthalten schienen, wurden nicht weiter untersucht.

Einzelne Verbindungen.

Iso-äscigenin-pentaacetat $C_{40}H_{58}O_{10}$.

Iso-äscigenin-pentaacetat ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Chloroform und Methylchlorid sehr schwer löslich und kann dadurch leicht aus den Reaktionsgemischen gewonnen werden. Die in groben Prismen kristallisierende Verbindung weist nach Sublimation bei 240° (0,01 mm) einen Smp. von 320,5—321° auf. Tetranitromethan erzeugt eine hellgelbe Färbung; die Verbindung liess sich jedoch mit einem Platin-Katalysator in Eisessig bei 50° nicht hydrieren. Durch fraktionierte Sublimation konnte keine weitere Reinigung mehr erreicht werden. $[\alpha]_D^{20} = -6^\circ \pm 5^\circ$ ($c = 0,54$). Zur Analyse wurde bei 240° (0,01 mm) sublimiert.

3,798; 3,980 mg Subst. gaben 9,525; 10,006 mg CO_2 und 2,824; 2,968 mg H_2O
10,403 mg Subst. verbrauchten bei 12stündiger Verseifung mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge 0,698 cm^3 0,1-n. KOH.

$C_{40}H_{58}O_{10}$	Ber. C 68,74	H 8,37%	Äqu.-Gew. 139,76
	Gef. „ 68,44; 68,61	„ 8,32; 8,34%	„ 149

Iso-äscigenin $C_{30}H_{48}O_5$.

300 mg Iso-äscigenin-pentaacetat wurden mit 30 cm^3 10-proz. alkoholischer Kalilauge während 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung und Umlösen des verseiften Produktes aus Alkohol wurden farblose, feine Nadeln erhalten, welche bei 317—318° schmolzen. Tetranitromethan erzeugt eine hellgelbe Färbung.

$$[\alpha]_D^{19,5} = +45^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,60 \text{ in Pyridin})$$

3,654 mg Subst. gaben 9,863 mg CO_2 und 3,254 mg H_2O

7,247 mg Subst. gaben 1,581 cm^3 CH_4 bei 0°, 760 mm

$C_{30}H_{48}O_5$	Ber. C 73,73	H 9,90	akt. H 1,05%
	Gef. „ 73,66	„ 9,97	„ „ 0,98%

Das in alkoholischer Lösung ($c = 4,42 \cdot 10^{-4}$, Beckman) aufgenommene Absorptionsspektrum wies eine schwache Bande mit einem Maximum bei 280 $m\mu$, $\log \epsilon = 1,95$ auf (vgl. Fig. 3, Kurve 5). Zum Vergleich ist daneben (Kurve 4) das Absorptionsspektrum des Äscigenins dargestellt.

Iso-äscigenin-pentaacetat-epoxyd $C_{40}H_{58}O_{11}$.

Die Oxydation von Iso-äscigenin-pentaacetat mit Phtalmonopersäure wurde unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt, wie diejenige des Äscigenin-tetraacetats. Das Produkt kristallisierte aus Methylchlorid-Äthanol in feinen, prismatischen Nadeln, welche nach Sublimation bei 240° (0,01 mm) bei 330—331° unter Zersetzung schmolzen. Tetranitromethan erzeugte keine Gelbfärbung.

$$[\alpha]_D^{18,5} = -2^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,28)$$

3,490 mg Subst. gaben 8,583 mg CO_2 und 2,528 mg H_2O

$C_{40}H_{58}O_{11}$	Ber. C 67,20	H 8,18%	Gef. C 67,11	H 8,11%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

Keto-iso-äscigenin-pentaacetat $C_{40}H_{56}O_{11}$.

a) durch Oxydation von Iso-äscigenin-pentaacetat.

1,5 g Iso-äscigenin-pentaacetat wurden in 130 cm^3 Eisessig gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 860 mg Chromtrioxyd in wenig Eisessig-Wasser versetzt. Das Ge-

misch wurde 21 Stunden bei Zimmertemperatur und anschliessend 53 Stunden bei 40° stehengelassen. Nach dieser Zeit wurde das überschüssige Oxydationsmittel mit wenig Methanol zerstört, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck weitgehend abgedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung konnten neben 0,04 g sauren Anteilen 1,46 g neutrale Produkte erhalten werden, aus welchen sich beim Behandeln mit Äthanol 750 mg einer in groben, prismatischen Nadeln krystallisierenden Verbindung ausschieden. Das mehrmals aus Methylenechlorid-Äthanol umgelöste und zur Analyse bei 240° (0,01 mm) sublimierte Präparat wies einen Smp. von 324–326° auf. Tetranitromethan erzeugte keine Farbreaktion.

$$[\alpha]_D^{21} = -7,8^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,0)$$

3,624; 3,698 mg Subst. gaben 8,924; 9,091 mg CO₂ und 2,652; 2,748 mg H₂O

C₄₀H₅₆O₁₁ Ber. C 67,39 H 7,92% Gef. C 67,20; 67,09 H 8,19; 8,32%

Das Absorptionsspektrum wurde in Dioxan ($c = 6,86 \cdot 10^{-4}$, *Beckman*) aufgenommen und wies ein Maximum bei 238 m μ , $\log \epsilon = 3,3$ auf (vgl. Fig. 2, Kurve 1).

b) Durch Öffnung des Oxyd-Ringes in Keto-äscigenin-tetraacetat.

100 mg Keto-äscigenin-tetraacetat wurden in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung nach Zusatz von 0,3 cm³ Acetylchlorid und einer Spur wasserfreiem Zinkchlorid während 9 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 70 mg einer in farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz erhalten, die zur weiteren Reinigung aus Methylenechlorid-Äthanol umgelöst wurde. Das zur Analyse bei 240° (0,01 mm) sublimierte Produkt wies einen Smp. von 337–337,5° auf.

$$[\alpha]_D^{21} = -9,1^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 1,22)$$

3,840 mg Subst. gaben 9,477 mg CO₂ und 2,742 mg H₂O

C₄₀H₅₆O₁₁ Ber. C 67,39 H 7,92%
C₄₀H₅₈O₁₁ „ „ 67,20 „ 8,18% Gef. C 67,35 H 7,99%

Das Absorptionsspektrum wurde in Dioxan (*Beckman*) aufgenommen und zeigte ein Maximum bei 236 m μ , $\log \epsilon = 3,90$ (vgl. Fig. 2, Kurve 3).

Keto-iso-äscigenin C₃₀H₄₆O₆.

300 mg Keto-iso-äscigenin-pentaacetat¹⁾ wurden in 30 cm³ methanolischer Kalilauge (10-proz.) 7 ½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung lieferte 120 mg neutrale Produkte. Durch Behandeln mit Äthanol konnten feine Nadelchen erhalten werden, welche bei 324–326° schmolzen. Tetranitromethan erzeugte keine Gelbfärbung. Zur Analyse wurde bei 240° (0,01 mm) sublimiert.

$$[\alpha]_D^{21} = 0,0^\circ \pm 4^\circ \quad (c = 0,70)$$

3,997 mg Subst. gaben 10,410 mg CO₂ und 3,444 mg H₂O

C₃₀H₄₆O₆ Ber. C 71,68 H 9,22%
C₃₀H₄₈O₆ Ber. „ 71,39 „ 9,59% Gef. C 71,08 H 9,64%

Das Absorptionsspektrum (*Hilger*, in alkoholischer Lösung) zeigte eine Bande mit einem Maximum bei 242 m μ , $\log \epsilon = 3,15$.

Reacetylierung. 50 mg obiger Verbindung wurden in Acetanhydrid-Pyridin 1 : 1 während 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach üblicher Aufarbeitung krystallisierte das Produkt aus Äthanol in groben prismatischen Nadeln, welche bei 324–328° schmolzen. Mit Keto-iso-äscigenin-pentaacetat konnte keine Schmelzpunkts-erniedrigung beobachtet werden. Zur Analyse wurde bei 240° (0,01 mm) sublimiert.

3,760 mg Subst. gaben 9,224 mg CO₂ und 2,779 mg H₂O

C₄₀H₅₆O₁₁ Ber. C 67,39 H 7,92%
C₄₀H₅₈O₁₁ Ber. C 67,19 H 8,18% Gef. C 66,95 H 8,27%

¹⁾ Erhalten durch Oxydation von Iso-äscigenin-pentaacetat; Smp. 324–326°.

Anhydro-iso-äscigenin-tetraacetat $C_{38}H_{54}O_8$.

Dieses aus den Mutterlaugen verschiedener Spaltreaktionen mit Acetylchlorid-Zinkchlorid erhaltene Produkt konnte durch chromatographische Reinigung, fraktionierte Sublimation und Umlösen aus Methylenchlorid-Äthanol und Eisessig weitgehend von Iso-äscigenin-pentaacetat abgetrennt werden. Trotzdem wiesen die Analysenwerte nach erneuter Sublimation bei 240° (0,01 mm) immer noch auf ein Gemisch hin. Die Verbindung schmolz unscharf bei $283\text{--}288^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{19} = -2,0^{\circ} \pm 5^{\circ} \quad (c = 0,64)$$

3,784; 3,600 mg Subst. gaben 9,756; 9,332 mg CO_2 und 2,871; 2,793 mg H_2O

$C_{38}H_{54}O_8$ Ber. C 71,44 H 8,52% Gef. C 70,35; 70,74 H 8,49; 8,68%

87 mg dieses Produktes wurden mit vorhydriertem Platinkatalysator in 40 cm^3 Eisessig während 2 Stunden hydriert. Die übliche Aufarbeitung lieferte das Ausgangsprodukt, welches jedoch nach Sublimation bei 235° (0,01 mm) scharf bei $289\text{--}290^{\circ}$ schmolz. Die Drehung war unverändert geblieben.

$$[\alpha]_D^{19} = -2,0^{\circ} \pm 3^{\circ} \quad (c = 1,1)$$

3,883 mg Subst. gaben 10,150 mg CO_2 und 2,992 mg H_2O

$C_{38}H_{54}O_8$ Ber. C 71,44 H 8,52% Gef. C 71,33 H 8,62%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum (*Beckman*) wies ausser einer geringen Absorption zwischen $260\text{--}280\text{ m}\mu$ keine Bande auf.

Chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat $C_{38}H_{55}O_8Cl$.

Chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat konnte in jedem Fall erst nach langwieriger Reinigung durch Umlösen in Methylenchlorid-Äthanol und Aceton-Petroläther in reiner Form erhalten werden. Die in lanzettenförmigen Nadeln krystallisierende Substanz weist einen Smp. von $260\text{--}262^{\circ}$ auf und gibt mit Tetranitromethan eine braungelbe Färbung. Zur Analyse wurde bei 220° (0,01 mm) sublimiert oder aus Methylenchlorid-Petroläther umgelöst und während 2 Tagen bei 110° (0,01 mm) getrocknet.

$$[\alpha]_D^{21} = -79^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad (c = 1,37)$$

3,790; 3,712; 3,304 mg Subst. gaben 9,348; 9,152; 8,154 mg CO_2 und 2,861; 2,836; 2,491 mg H_2O

7,769; 9,697 mg Subst. gaben 1,674; 2,069 mg AgCl

$C_{38}H_{55}O_8Cl$ Ber. C 67,58 H 8,21 Cl 5,25%
Gef. ,, 67,31; 67,28; 67,35 ,, 8,45; 8,55; 8,44 ,, 5,33; 5,28%

Das in alkoholischer Lösung ($c = 4,47 \cdot 10^{-5}$, *Beckman*) aufgenommene Absorptionsspektrum zeigt ein Maximum bei $248\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1$ (vgl. Fig. 2, Kurve 4).

C-Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat $C_{40}H_{57}O_9Cl$.

Die in langen, farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung schmilzt bei 265 bis 266° . Tetranitromethan ruft eine braune Färbung hervor, der *Legal*-Test auf Methylketone ist positiv¹⁾. Zur Analyse wurde bei 220° (0,01 mm) sublimiert oder aus Methylenchlorid-Petroläther umgelöst und 12 Stunden bei 120° (0,01 mm) getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -70^{\circ}; -68^{\circ} \pm 5^{\circ} \quad (c = 0,40; 0,43)$$

3,670; 3,630 mg Subst. gaben 9,015; 8,911 mg CO_2 und 2,566; 2,644 mg H_2O

8,388; 9,230 mg Subst. gaben 1,654; 1,784 mg AgCl

$C_{40}H_{57}O_9Cl$ Ber. C 66,97 H 8,01 Cl 4,94%
Gef. ,, 67,04; 66,99 ,, 7,82; 8,15 ,, 4,88; 4,78%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum (*Hilger*) besitzt bei $287\text{ m}\mu$ ein Maximum mit $\log \epsilon = 3,90$ (vgl. Fig. 3, Kurve 1).

¹⁾ Das Äscigenin und die Produkte der Iso-Reihe geben keinen *Legal*-Test.

Äthyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat $C_{40}H_{59}O_8Cl$.

500 mg Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat wurden mit vorhydriertem Platin-Katalysator (150 mg Platinoxid) in 20 cm³ Eisessig bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach 19 Stunden wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand, ein farbloses Öl, in wenig Methanol-Wasser gelöst. Nach längerem Stehen krystallisierte ein Teil des Produktes (260 mg) in Nadeln aus, welche zur weiteren Reinigung aus wässrigem Methanol umgelöst wurden. Das reine Produkt weist einen Smp. von 239–241° auf, gibt mit Tetranitromethan eine gelbbraune Färbung, aber keinen *Legal*-Test auf Methylketone mehr.

$$[\alpha]_D^{19} = -8^{\circ} \pm 4^{\circ} \quad (c = 0,5)$$

3,805; 3,682 mg Subst. gaben 9,529; 9,237 mg CO₂ und 2,872; 2,844 mg H₂O

7,562; 8,140 mg Subst. gaben 1,430; 1,619 mg Ag Cl

$C_{40}H_{59}O_8Cl$	Ber. C 68,30	H 8,45	Cl 5,04%
	Gef. ,, 68,34; 68,46	,, 8,44; 8,64	,, 4,68; 4,92%

Das Absorptionsspektrum wurde in alkoholischer Lösung aufgenommen (*Hülger*) und wies ein Maximum bei 252 m μ , log ϵ = 4,05 auf (vgl. Fig. 3, Kurve 2).

C-Acetyl-anhydro-allo-äscigenin-tetraacetat $C_{40}H_{56}O_9$.

500 mg C-Acetyl-chlor-desoxy-allo-äscigenin-tetraacetat wurden mit 20 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge während 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung wurde im Vakuum eingeeengt, wobei eine tiefrote Färbung auftrat, die bei Zusatz von Äther wieder verschwand. Der nach üblicher Aufarbeitung erhaltene neutrale Anteil bildete ein gelbliches Öl (360 mg), welches nicht krystallisierte. Dagegen konnten nach Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemperatur 220 mg gelbliche Blättchen erhalten werden, welche auch nach Reinigung mit Tierkohle ihre Farbe beibehielten. Tetranitromethan erzeugte eine braune Färbung, die *Beilstein*-Probe auf Halogen war negativ, der *Legal*-Test auf Methylketone positiv. Zur Analyse wurde aus Methylenchlorid-Petroläther umgelöst und bei 90° (0,01 mm) während 3 Tagen getrocknet. Das trockene Produkt zersetzte sich bei raschem Erwärmen bei 194–199°.

$$[\alpha]_D^{19} = -115^{\circ} \pm 5^{\circ} \quad (c = 0,39)$$

3,636; 3,624 mg Subst. gaben 9,296; 9,333 mg CO₂ und 2,687; 2,705 mg H₂O

$C_{40}H_{56}O_9$ Ber. C 70,55 H 8,29% Gef. C 69,77; 70,28 H 8,27; 8,35%

Das in alkoholischer Lösung ($c = 2,36 \cdot 10^{-5}$ *Beckman*) aufgenommene Absorptionsspektrum zeigte ein Maximum bei 306 m μ , log ϵ = 3,98 (vgl. Fig. 3, Kurve 3).

C-Acetyl-allo-äscigenin-pentaacetat $C_{42}H_{60}O_{11}$.

Diese Verbindung krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, welche bei 268–270° schmelzen. Mit Tetranitromethan entsteht eine braune Färbung. Der *Legal*-Test auf Methylketone ist positiv. Zur Analyse wurde bei 220° (0,01 mm) sublimiert.

$$[\alpha]_D^{20} = -38^{\circ} \pm 5^{\circ} \quad (c = 0,46)$$

3,692; 3,835; 3,716 mg Subst. gaben 9,205; 9,540; 9,312 mg CO₂ und 2,671; 2,784; 2,686 mg H₂O

$C_{42}H_{60}O_{11}$	Ber. C 68,08	H 8,16%
	Gef. ,, 68,04; 67,89; 68,38	,, 8,10; 8,12; 8,08%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum (*Hülger*) wies ein Maximum bei 290 m μ , log ϵ = 3,94 auf (vgl. Fig. 2, Kurve 5).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung des Äscigenin-tetraacetats mit ätherspaltenden Reagentien wie Acetylchlorid-Zinkchlorid, Acetylchlorid-Aluminiumchlorid, Acetanhydrid-Bortrifluorid oder Acetanhydrid-p-Toluolsulfonsäure führt zu einer Reihe von Verbindungen, welche zeigen, dass im Äscigenin ein Oxyd-Ring anwesend ist.

Die Bildungsweise und die Konstitution der durch Spaltung des Oxyd-Ringes in Äscigenin erhaltenen Reaktionsprodukte wird diskutiert und Versuche gemacht, den Oxyd-Ring im pentacarbocyclischen Triterpen-Gerüst, welches für das Äscigenin in der vorhergehenden Abhandlung nachgewiesen wurde, zu lokalisieren.

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

274. Untersuchungen über Organextrakte und Harn.

16. Mitteilung¹⁾.

Über die Konstitution des ungesättigten Ketons $C_{13}H_{18}O$ aus dem Harn trächtiger Stuten

von V. Prelog und B. Vaterlaus.

(3. IX. 49.)

Während einer früheren Untersuchung der neutralen Lipoiden aus 14000 l Harn trächtiger Stuten konnten wir in kleiner Menge ein ungesättigtes Keton $C_{13}H_{18}O$ vom Smp. 93,4–94,5° isolieren²⁾, das bei einer späteren Bearbeitung einer ungefähr gleichen Menge desselben Ausgangsmaterials nicht wiedergefunden wurde³⁾. In letzter Zeit erhielten wir bei der Aufarbeitung eines dritten Ansatzes von neutralen Lipoiden aus etwa 160000 l Harn⁴⁾ grössere Mengen der erwähnten Verbindung, deren Konstitution nun aufgeklärt werden konnte.

Das Keton $C_{13}H_{18}O$ enthält auf Grund seines Absorptionsspektrums im UV., wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt wurde, das chromophore System $C=C-C=C-O$. In alkoholischer Lösung weist es ein Absorptionsmaximum bei 293 m μ , $\log \epsilon = 4,5$, das Absorptionsmaximum des Semicarbazons liegt bei 305 m μ , $\log \epsilon = 4,6$

¹⁾ 15. Mitt. Helv. **32**, 1632 (1949).

²⁾ V. Prelog und J. Führer, Helv. **28**, 585 (1945).

³⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider, Helv. **31**, 1800 (1949)

⁴⁾ Über die Isolierung, welche durch Destillation mit einer hochwirksamen Podbielniak-Kolonnen erfolgte, werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.