

234. Die Konstitution von Di-O-acetyl-englogenin (O.S. 420).Glykoside und Aglykone, 168. Mitteilung¹⁾von **O. Schindler.**

(6. X. 56.)

Durch Hydrolyse von rohem krist. Ambosid, das durch Verteilungschromatographie der in Chloroform löslichen Glykoside aus den Samen von *Strophanthus ambocënsis* (*Schinz*) *Engl et Pax* erhalten worden war, wurde Sarmutogenin und D-Diginose erhalten. Die Mutterlaugen des so erhaltenen Sarmutogenins wurden acetyliert und chromatographisch an Al_2O_3 aufgetrennt. Es gelang dabei, neben Di-O-acetyl-sarmutogenin ein weiteres Acetylgenin (O.S. 420) zu isolieren²⁾, das später neben weitem neuen acetylierten Geninen³⁾ auch durch milde saure Hydrolyse der amorphen Mutterlaugen der Ambosid-Fractionen der betr. Verteilungschromatographie isoliert werden konnte. Im Folgenden soll über die Konstitutionsermittlung von O.S. 420, soweit die vorhandene Menge des acetylierten Genins dies erlaubte, berichtet werden. O.S. 420 wurde als digitaloides Aglykon erkannt und soll deshalb inskünftig Di-O-acetyl-englogenin genannt werden.

Auf Grund von CH-Analysen sowie des UV.-Spektrums wurde früher²⁾ für O-Acetyl-englogenin die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{36-38}\text{O}_7$ angenommen. Die Wiederholung der Analyse, die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes⁴⁾, sowie die Resultate der Abbau-Reaktionen zeigten, dass die um ein O-Atom reichere Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$ richtig ist. Im UV.-Abs.-Spektrum waren neben der kurzwelligen Absorption des Butenolidringes keine weiteren Absorptionen sichtbar²⁾; im IR. (vgl. Fig. 1) waren in CH_2Cl_2 -Banden bei 2,85 μ (HO-Gruppe), 5,60 und 5,72 μ (Butenolidring und O-Acetyl-gruppe) und 8,10–8,25 μ (O-Acetyl) sichtbar. Ausserdem war bei 9,30 μ eine schwache Bande sichtbar, die evtl. einem Fünfring-Äther zugeordnet werden kann⁵⁾. Die integrale Absorption⁶⁾⁷⁾ von 5,4–6,0 μ betrug $9,8 \cdot 10^4$ ⁸⁾. Um Einblick in die Konstitution von O-Acetyl-englogenin zu erhalten, wurde vor-

1) 167. Mitteilung: *H. Lichti, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **39**, 1933 (1956).

2) *O. Schindler*, *Helv.* **39**, 64 (1956).

3) Vgl. spätere Mitteilung *L. Calderon, R. Bloch, O. Schindler & T. Reichstein*.

4) *J. Unterzaucher*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 391 (1940).

5) *G. M. Barrow & S. Searles*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1175 (1953).

6) *D. A. Ramsay*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 72 (1952).

7) *R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir & K. Dobriner*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 80 (1952).

8) Wir danken Herrn Dr. *P. Zoller* für die Bestimmung dieses Wertes.

erst der Butenolid-Ring durch Ozonolyse⁹⁾ und Perjodsäure-Oxydation des erhaltenen Glyoxylsäureesters abgebaut. Die Zwischenstufen wurden nicht isoliert, sondern der Abbau bis zur Ätiosäure vor-

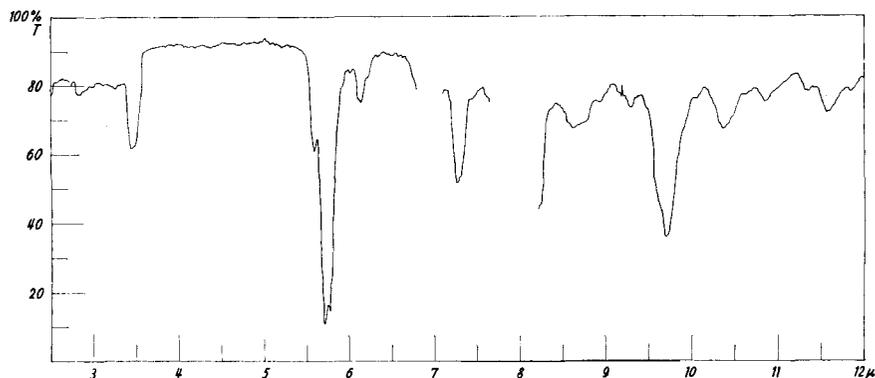


Fig. 1.

IR.-Abs.-Spektrum von Di-O-acetyl-englogenin (I) in CH_2Cl_2 ; $c = 1,22 \cdot 10^{-2}$ ber. auf $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (488,56); Schichtdicke 0,493 mm.

getrieben, die als krist. Methylester II isoliert wurde. Diesem (Präparat O. S. 475) kommt die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_8$ zu. O. S. 475 war gegen CrO_3 bei 20° während längerer Zeit beständig und dürfte somit keine Aldehyd-Gruppe und keine freien primären oder sekundären Hydroxylgruppen tragen. Der Unterschied der molekularen Drehungen zwischen O-Acetyl-englogenin und O. S. 475 beträgt $-36,4 \pm 15^\circ$, was dem bei andern Acetylgeninen gefundenen Unterschied entspricht¹⁰⁾. O. S. 475 zeigte, in CH_2Cl_2 gelöst, im IR. (vgl. Fig. 2) u. a.

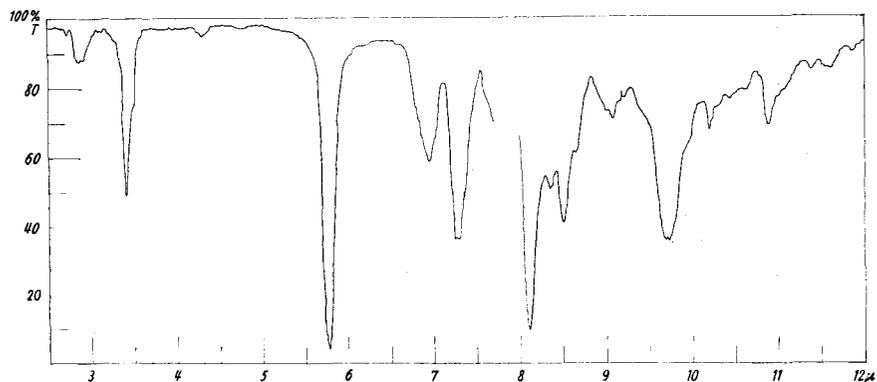


Fig. 2.

IR.-Abs.-Spektrum von Di-O-acetyl-englogenin-ätiosäure-methylester (II) in CH_2Cl_2 ; $c = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ber. auf $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (484,54); Schichtdicke 0,227 mm.

⁹⁾ K. Meyer & T. Reichstein, Helv. **30**, 1508 (1947).

¹⁰⁾ H. Kündig-Hegedüs & O. Schindler, Helv. **39**, 904 (1956).

die folgenden Banden: 2,85–2,90 μ (HO-Gruppe), 5,76 μ (Carbomethoxy- und O-Acetyl-Gruppe), 8,10 und 9,25 μ (O-Acetyl-Gruppe). In Analogie zu O-Acetyl-englogenin war ausserdem bei 9,09 μ eine schwache Bande sichtbar, die evtl. einem Fünfring-Äther zuzuordnen ist⁵). Zur Eliminierung der im IR.-Spektrum nachgewiesenen Hydroxylgruppe wurde II mit SOCl_2 in Pyridin bei 0° behandelt und das so erhaltene Wasserabspaltungsprodukt bei 160–180° Badtemperatur bei 0,01 Torr destilliert. Das erhaltene farblose Glas (Präparat O.S. 476) enthielt Spuren eines S-haltigen Produktes und zeigte mit Tetranitromethan gelbbraune Färbung. Im UV.-Abs.-Spektrum (Kurve d in Fig. 4) waren neben der Endabsorption eine breite Schulter zwischen 255–285 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,78$ – $3,79$) und ein weiteres undeutlich ausgebildetes Maximum bei 320 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,20$) zu erkennen. Dieses amorphe Wasserabspaltungsprodukt liess sich durch Chromatographie an Al_2O_3 neben Spuren eines kristallisierten Stoffes vom Smp. 158–160°, der nicht weiter untersucht wurde, in zwei verschiedene amorphe Präparate („Wasserabspaltungsprodukt A“ und „Wasserabspaltungsprodukt B“) zerlegen. Das erstere zeigte im UV. (vgl. Kurve a in Fig. 4) bei 276–278 $m\mu$ ein Maximum ($\log \epsilon = 3,96$) und eine deutlich ausgebildete Schulter bei ca. 320 $m\mu$ ($\log \epsilon$ ca. 3,7), während das letztere (vgl. Kurve b in Fig. 4) ein Maximum bei 253 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,35$) zeigte. (Diskussion vgl. unten.) Die Addition der beiden Kurven¹¹) gab eine Kurve (vgl. c in Fig. 4), die derjenigen des rohen Wasserabspaltungsproduktes (Kurve d in Fig. 4) sehr ähnlich sieht.

Die Hydrierung des rohen, nicht chromatographierten Wasserabspaltungsproduktes (Präparat O.S. 476) mit Pt in Eisessig lieferte neben wesentlichen Mengen amorpher Teile ein kristallisiertes Produkt (Präparat O.S. 485) vom Smp. 170°. Das gleiche Resultat lieferte die Hydrierung des „Wasserabspaltungsproduktes A“. Dieses Hydrierungsprodukt erwies sich nach Smp., Misch-Smp., spez. Drehung und IR.-Spektrum (vgl. Fig. 3), identisch mit einem nicht hydrierbaren Produkt aus der Wasserabspaltung von 3 β ,11 α -Diacetoxy-14 β -hydroxyätiansäure-methylester¹²). Obwohl die Konstitution dieses Produktes entsprechend III noch nicht streng bewiesen ist, darf die Richtigkeit der angenommenen Struktur als weitgehend gesichert gelten. Das im *Unicam* SP-500-Spektrophotometer aufgenommene UV.-Absorptionsspektrum in Cyclohexan (vgl. Kurve III in Fig. 4) zeigte ein scheinbares Maximum bei 205 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,93$), das für die Anwesenheit einer tetrasubstituierten Doppelbindung spricht¹³). Die Hydrie-

¹¹) A. Gillam & E. S. Stern, *Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry* (Edward Arnold Ltd. 1954) S. 204 ff.

¹²) A. Lardon & T. Reichstein, *Pharm. Acta Helv.* **27**, 287 (1952); *Chem. Abstr.* **48**, 8804 (1954), und unpublizierte Versuche von Herrn Dr. A. Lardon.

¹³) P. Bladon, H. B. Henbest & G. W. Wood, *Chemistry and Industry* **29**, 866 (1951), sowie Sigg & Reichstein²²).

nung des „Wasserabspaltungsproduktes B“ unter den gleichen Bedingungen wie diejenige des „Wasserabspaltungsproduktes A“ lieferte

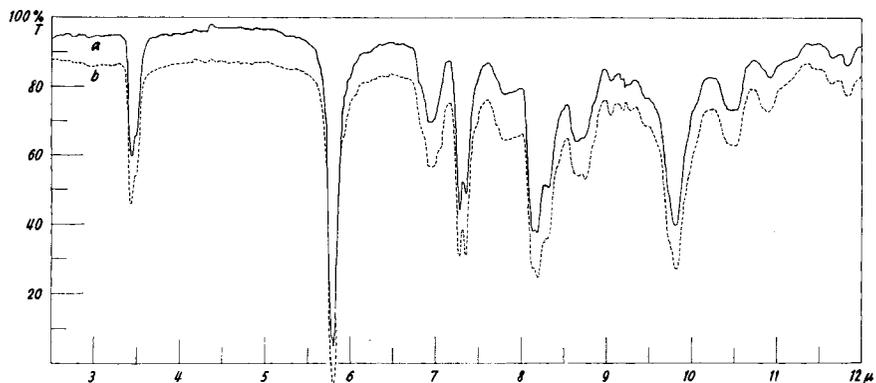


Fig. 3.

IR.-Abs.-Spektrum von 3β,11α-Diacetoxy-ätien-8(14)-säure-methylester (III) in CH_2Cl_2 ; $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (432,54).

- a) aus Di-O-acetyl-englogenin; $c = 5,1 \cdot 10^{-2}$; Schichtdicke 0,227 mm;
 b) aus Di-O-acetyl-sarmentogenin; $c = 5,7 \cdot 10^{-2}$; Schichtdicke 0,227 mm gegenüber a) um 5% T versetzt.

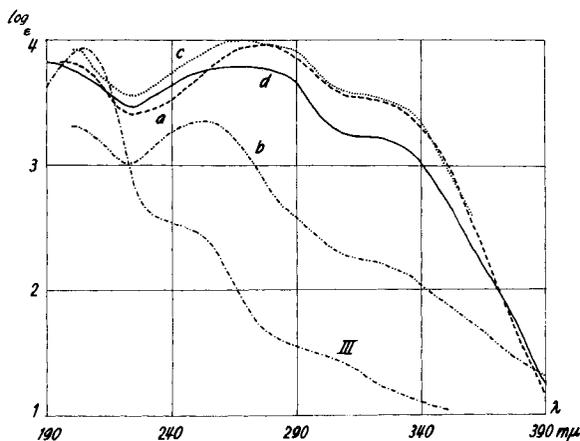
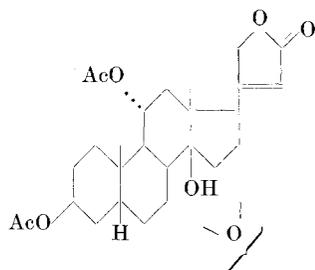


Fig. 4.

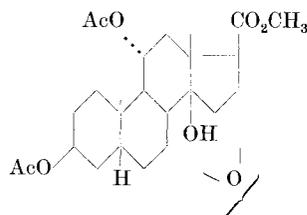
UV.-Abs.-Spektren; Kurven a–d in Alkohol; Kurve III in Cyclohexan.

- a) „Wasserabspaltungsprodukt A“ (amorph); Maximum bei 276–278 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,96$) berechnet auf $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (428,51).
 b) „Wasserabspaltungsprodukt B“ (amorph); Maximum bei 253 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,35$) berechnet auf $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_7$ (446,52).
 c) Additionskurve aus a) + b); Schulter zwischen 260–275 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,96$ –4,00).
 d) Rohes Wasserabspaltungsprodukt aus II, Schulter zwischen 260–280 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,78$ –3,79) berechnet auf $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (432,54).
 III) III, Maximum bei 205 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,93$) berechnet auf $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (432,54).

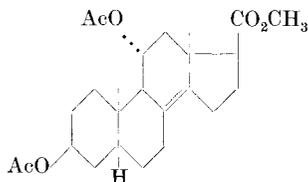
hauptsächlich amorphe Produkte. Daneben wurde sehr wenig eines bei 150–158° schmelzenden Präparates erhalten, das bei der Chromatographie an Al_2O_3 erst mit Chloroform eluierbar war. Ein ähnlich schmelzendes und schwer eluierbares Produkt wurde in sehr geringer Menge auch in den Hydrierungsprodukten des rohen Wasserabspaltungsproduktes beobachtet. Die Mengen, die davon zur Verfügung standen, waren sehr gering, so dass Versuche, daraus ein scharf schmelzendes, einheitliches Produkt zu erhalten, misslangen.



I. Di-O-acetyl-englogenin
F. 207–209° [$+ 5,1 \text{ An}^2$]



II. F. 161–163°
[$+ 13,2 \text{ Chf}^{14}$]



III. F. 172°
[$+ 42,7 \text{ Chf}^{12)14}$]
Ac = $\text{CH}_3\text{-CO}$

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehungen für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: An = Aceton; Chf = Chloroform.

Mit der Isolierung von III aus den Hydrierungsprodukten des „Wasserabspaltungsproduktes A“ ist das Ringgerüst von Englogenin sowie die Stellung von 5 der 6 Sauerstoffatome am Cardenolid-Gerüst bewiesen; dies ermöglicht auch eine Diskussion der Konstitution der Wasserabspaltungsprodukte. Die Lage und Höhe des Maximums im UV.-Spektrum des „Produktes B“ der Wasserabspaltung bei 253 $\text{m}\mu$ stimmt mit dem Maximum eines tetrasubstituierten heteroannularen Dienes (z.B. $\Delta^{6,8:14}$) überein¹⁵⁾¹⁶⁾. Die Extinktionswerte sind zwar zu niedrig ($\log \epsilon = 3,35$ statt 4,23), doch ist zu beachten, dass die Messung mit einem amorphen, unreinen Präparat ausgeführt werden

¹⁴⁾ Vgl. experimenteller Teil dieser Arbeit.

¹⁵⁾ L. Dorfman, Chem. Rev. **53**, 47 (1953).

¹⁶⁾ R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1123 (1941); **64**, 76 (1942).

musste. Das längerwellige Maximum des „Produktes A“ bei 276–278 $m\mu$ stimmt in der Lage mit demjenigen eines homoannularen konjugierten Dienes oder eines konjugierten Trienes überein. Weitere begründete Aussagen lassen sich über die beiden Produkte nicht machen. Es ist aber offensichtlich, dass im Laufe der Einwirkung von SOCl_2 in Pyridin und der anschliessenden Hydrierung neben der Eliminierung der tertiären HO-Gruppe an C-14 ein weiteres O-Atom entfernt worden ist. Dieses kann in I und II nicht als HO-Gruppe vorgelegen haben, wie Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes in II ergaben. II zeigte bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung Werte, die nur einem aktiven Wasserstoffatom (HO-Gruppe an C-14) entsprachen¹⁷⁾¹⁹⁾. Es muss deshalb angenommen werden, dass das Sauerstoffatom als Äther vorliegt, der bei der Wasserabspaltungsreaktion geöffnet worden ist, und dass auf diese Weise die konjugiert ungesättigten Derivate entstanden sind. Ein ganz ähnliches Resultat wurde kürzlich bei einer analogen Reaktion an Tanghinigenin-Derivaten beobachtet²¹⁾. Auch in diesem Falle wurde bei 3-O-Acetyl-tanghinigenin-ätiosäure-methylester und ebenso bei dessen 3-Epi-Derivat unter der Wirkung von SOCl_2 in Pyridin und der anschliessenden Hydrierung, neben der Eliminierung der 14 β -HO-Gruppe, der Äther-Sauerstoff entfernt und eine tetra-substituierte, unter diesen Bedingungen nicht hydrierbare Doppelbindung gebildet. Im Falle von Tanghinigenin wurde diese zuerst in 8:9-Stellung angenommen²¹⁾; später wurde aber gezeigt²²⁾, dass sie sich wahrscheinlich in 8:14-Stellung befindet. Aus 3-Epi-O-acetyl-tanghinigenin-ätiosäure-methylester entstand durch Behandlung mit SOCl_2 -Pyridin ein Produkt, das neben einer konjugierten Dien-Gruppierung eine HO-Gruppe enthielt. Die Beständigkeit dieser HO-Gruppe unter den angewandten Reaktionsbedingungen ist sehr auffallend, da deren Abspaltung leicht zu einem konjugierten Trien führen sollte.

Ich danke Herrn Prof. *T. Reichstein* für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Experimenteller Teil.

Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. $\pm 2^\circ$, darüber $\pm 3^\circ$. Substanzproben zur Bestimmung der optischen Drehung, sowie zur Aufnahme der UV.- und IR.-Spektren, wurden 45 Min. bei 60° und 0,05 Torr getrocknet; zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt,

¹⁷⁾ Auch Di-O-acetylsarverogenin-ätiosäure-methylester zeigte in einer parallel ausgeführten Analyse einen aktiven Wasserstoff, während das Wasserabspaltungsprodukt daraus¹⁸⁾ bei der Reaktion kein Methan lieferte.

¹⁸⁾ *O. Schindler*, *Helv.* **39**, 375 (1956).

¹⁹⁾ Die Bestätigung dieser Bestimmung an O-Acetyl-englogenin selbst war nicht möglich, weil Butenolid-Derivate bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung zu hohe Werte liefern²⁰⁾.

²⁰⁾ *W. D. Paist, E. R. Blout, F. C. Uhle & R. C. Elderfield*, *J. org. Chem.* **6**, 273 (1941).

²¹⁾ *H. P. Sigg, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 1721 (1955).

²²⁾ *H. P. Sigg & T. Reichstein*, *Helv.* **39**, 1507 (1956).

16 Std. bei 20–25° und anschliessend 6 Std. bei 90° über P₂O₅ und 0,05 Torr. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform-Äther-(1:3), Waschen mit 2-n. HCl (bei CrO₃-Oxydationen mit 2-n. H₂SO₄), 2-n. Na₂CO₃ und Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen im Vakuum. Die Chromatogramme wurden nach der Durchlaufmethode²³) durchgeführt; das verwendete Al₂O₃ wurde nach früherer Angabe²⁴) bereitet. Es gelten die folgenden Abkürzungen: Ae = Äther; Be = Benzol; Chf = Chloroform; Me = Methanol; Pn = Pentan (Sdp. 35°–37°); Pe = Petroläther (Sdp. 50°–70°).

Ozonisierung von O-Acetyl-englogenin (I). 159 mg Di-O-acetyl-englogenin (I) Smp. 209°–212° wurden in 15 cm³ Essigester gelöst, auf –70° abgekühlt und 10 Min. mit einem Sauerstoffstrom mit ca. 4% Ozon behandelt. Nachdem die Lösung auf Zimmertemperatur erwärmt war, wurde 1 cm³ Eisessig und 0,5 g Zn-Staub zugesetzt und 45 Min. auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden wiederum 1 cm³ Eisessig und 0,5 g Zn-Staub zugesetzt und weitere 3½ Std. auf der Maschine geschüttelt. Die KJ-Probe war dann negativ. Die Lösung wurde durch ein mit Kieselgur (Hyflo-Supercel) gedichtetes Filter abgenutscht und das Filtrat mit Essigester verdünnt. Diese Lösung wurde zweimal mit 2-n. HCl, sechsmal mit 10-proz. KHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das neutrale Rohprodukt, 166 mg, wurde in 15 cm³ Me gelöst, mit 150 mg KHCO₃ in 3 cm³ Wasser versetzt und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Nach dem Verdünnen mit 15 cm³ Wasser wurde das Me im Vakuum abdestilliert und die wässrige Lösung tropfenweise mit 2-n. H₂SO₄ versetzt, bis die Lösung Kongo eben bläute. Die wässrige Lösung wurde fünfmal mit je ca. 50 cm³ Chf ausgeschüttelt. Die zweimal mit Wasser gewaschenen Chf-Lösungen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und hierauf im Vakuum eingedampft, Rückstand 137 mg. Diese wurden in 5 cm³ Dioxan gelöst und mit 120 mg Perjodsäure, gelöst in 0,8 cm³ Wasser, versetzt. Nach 20 Std. bei 20° wurde mit 15 cm³ Wasser verdünnt, im Vakuum auf ca. 15 cm³ konzentriert und noch einmal 15 cm³ Wasser zugesetzt und anschliessend im Vakuum auf 15 cm³ eingengt. Die wässrige Lösung wurde dreimal mit je ca. 40 cm³ Chf-Ae ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden einmal mit Wasser, viermal mit 2-n. Na₂CO₃ und Eis und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft; Rückstand 15 mg (verworfen). Die Sodalösungen und die zweiten Waschwasser wurden vereinigt, mit 2-n. H₂SO₄ gegen Kongo angesäuert und viermal mit je ca. 20 cm³ Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Lösungen wurden zweimal mit wenig Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft; Rückstand 115 mg Säuren. Diese wurden in 5 cm³ Chf gelöst und mit ätherischer Diazomethan-Lösung im Überschuss versetzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in 0,8 cm³ Pyridin gelöst, mit 0,5 cm³ Acetanhydrid versetzt und 20 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 114 mg neutrales Rohprodukt, das aus Ae-Pn 99 mg Platten, Smp. 153–156°, gab. Zur Reinigung wurden die Kristalle in ätherischer Lösung durch 0,5 g Al₂O₃ filtriert und die erhaltenen Eluate (91 mg) aus Ae-Pn kristallisiert; Smp. 157°–159°; $[\alpha]_D^{26} = +13,21 \pm 1^\circ$ (c = 1,930 in Chf).

II gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und war in Ae und Chf sehr leicht löslich, schwer löslich in Pn.

C ₂₅ H ₃₆ O ₈	Ber. C 64,63	H 7,81	O 27,55%
(464,54)	Gef. ,, 64,94; 66,55	,, 8,06; 8,45	,, 27,38% (A. P.)

6,077 mg Subst. gaben nach *Zerewitinoff-Roth* (in Anisol, 20 Min. bei 23°, anschliessend 5 Min. bei 95°) 0,398 cm³ CH₄; (23°; 734 Torr).

Gef. aktiven Wasserstoff 0,26%; Ber. für 1 akt. Wasserstoff 0,22% (A. P.)

Wiederholung der Analysierung von Di-O-acetyl-englogenin:

C ₂₇ H ₃₆ O ₈	Ber. C 66,37	H 7,43	O 26,20%
(488,56)	Gef. ,, 68,24; 66,28	,, 7,88; 7,73	,, 26,02% (A. P.)

²³) T. Reichstein & C. W. Shoppee, Disc. Transact. Faraday Soc. Nr. 7, 1949, 305.

²⁴) J. v. Euw, A. Lardon & T. Reichstein, Helv. 27, 1292 Fussnote 2 (1944), aber bei 185° reaktiviert.

Prüfung auf Beständigkeit gegen CrO₃: 6,5 mg II, Smp. 157°–159°, wurden in 0,4 cm³ gegen CrO₃ beständigem Eisessig gelöst und mit 0,1 cm³ 2-proz. CrO₃-Lösung in 98-proz. Eisessig versetzt. Nach 3½ Std. war CrO₃ unverbraucht. Es wurden 0,5 cm³ Me zugesetzt und 18 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 5,5 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pn wurden 3 mg Platten vom Smp. 158°–160° erhalten; Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Wasserabspaltung aus O-Acetyl-englogenin-ätiosäure-methylester (II). Die Lösung von 70 mg II in 1,0 cm³ Pyridin wurde auf 0° abgekühlt und mit 0,1 cm³ Thionylchlorid versetzt. Nach 3 Std. bei 0° wurde mit wenig gewaschenem Eis versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das neutrale Rohprodukt, 70 mg, wurde im Molekular Kolben bei 0,01 Torr und 160° Badtemperatur destilliert. Dabei wurden 60 mg farbloses Glas erhalten (O.S. 476), durch Steigern der Badtemperatur auf 180° wurden noch 10 mg Destillat erhalten.

O.S. 476 gab mit Tetranitromethan Gelbbraun-Färbung und zeigte positive S-Probe. UV.-Abs.-Spektrum vgl. theoretischer Teil.

Die 10 mg zweites, bis 180° Badtemperatur erhaltenes Destillat wurden mit 19 mg des bis 160° erhaltenen Destillates (O.S. 476) vereinigt und an 1,0 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 3 cm³ der in Tab. I angeführten Lösungsmittel.

Tabelle I.

Nr.	Lösungsmittel	mg Eindampf- rückstand	Krist.-Versuche aus Ae-Pn
1 – 4	Be-Pe-(15:85)	0,5	} amorph, „Wasserabspaltungsprodukt A“
5 – 7	Be-Pe-(30:70)	0,5	
8 – 12	Be-Pe-(50:50)	2,5	
13 – 18	Be-Pe-(80:20)	8,5	
19 – 22	Be	4	
23 – 24	Be-Ae-(80:20)	6	158° – 160°
25 – 27	Be-Ae-(80:20)	3	} amorph, „Wasserabspaltungsprodukt B“
28 – 30	Be-Ae-(50:50)	1	
31 – 32	Ae	2,0	
33 – 35	Chf	2,0	

Die amorphen Fraktionen 13–15 dienten zur Aufnahme des UV.-Abs.-Spektrums („Wasserabspaltungsprodukt A“); Kurve vgl. theoretischer Teil.

Tabelle II.

Nr.	Lösungsmittel	mg Eindampf- rückstand	Habitus, bei Krist. Smp. aus Ae-Pn
1 – 3	Be-Pe-(5:95)	2,5	} amorph
4 – 6	Be-Pe-(15:85)	2	
7	Be-Pe-(25:75)	1	
8 – 9	Be-Pe-(25:75)	4	165° – 168°
10 – 14	Be-Pe-(50:50)	12	164° – 168°
15 – 17	Be-Pe-(70:30)	3	} amorph
18	Be	1	
19	Chf	10	

Die Ausbeute an Kristallen aus den Fraktionen 23–24 war für eine Analyse zu gering. Die Mutterlauge diente zur Aufnahme des UV.-Abs.-Spektrums („Wasserabspaltungsprodukt B“), Kurve vgl. theoretischer Teil.

Hydrierung von rohem Wasserabspaltungsprodukt (O.S. 476). 31 mg bis 160° Badtemperatur destillierbares Wasserabspaltungsprodukt und 20 mg PtO₂, H₂O wurden in 2,5 cm³ Eisessig bei 20° und 760 Torr hydriert. Die Wasserstoffaufnahme kam nach Aufnahme von 6,8 cm³ in 8 Min. zum Stillstand. Vom Katalysator wurde durch ein mit Kieselgur (Hyflo-Supercel) gedichtetes Filter abgenutscht und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde wie üblich neutral gewaschen. 31 mg neutrales Rohprodukt wurden an 1 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 3 cm³ der in Tab. II angeführten Lösungsmittel.

Die Kristalle aus den Fraktionen 8–14 (4 mg) wurden aus Ae-Pn umkristallisiert, Smp. 169°–171° (III).

Hydrierung von „Wasserabspaltungsprodukt A“^c. 12 mg der vereinigten amorphen Fraktionen 1–22 der in Tab. I beschriebenen Chromatographie und 6 mg PtO₂ wurden in 2 cm³ Eisessig bei 22° und 760 Torr hydriert. Nach 80 Min. betrug der Wasserstoff-Verbrauch 3,65 cm³. Die durch Kieselgur (Hyflo-Supercel) filtrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet. 12 mg neutrales Rohprodukt wurde an 0,4 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 1,5 cm³ der in der Tab. III angeführten Lösungsmittel.

Tabelle III.

Nr.	Lösungsmittel	mg Eindampf- rückstand	Habitus, bei Krist. Smp. aus Ae-Pn
1–3	Be-Pe-(5:95)	0,5	amorph
4–6	Be-Pe-(15:85)	2	
7–10	Be-Pe-(25:75)	2,5	
11–14	Be-Pe-(50:50)	4,5	158°–163°
15–18	Be-Pe-(70:30)	3,5	amorph
19–21	Be	1	
22	Chf	0,5	

Die Kristalle aus den Fraktionen 11–14 wurden aus Ae-Pn umkristallisiert und lieferten so 0,5 mg Prismen, Smp. 160°–166°, die im Misch-Smp. mit III aus der in Tab. II beschriebenen Chromatographie keine Depression gaben. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt aus Ae-Pn umkristallisiert, Smp. 169°–171°; $[\alpha]_D^{25} = +38,4 \pm 4^{\circ}$ (c = 0,3357 in Chf); Misch-Smp. mit authentischem 3 β ,11 α -Diacetoxy-ätiën-8(14)-säure-methylester (III) ohne Depression; UV.-Abs.-Spektrum und Vergleich durch IR.-Spektrum vgl. theoretischer Teil.

Hydrierung von „Wasserabspaltungsprodukt B“^c. Die Mutterlaugeprodukte aus den Fraktionen 23–24 sowie die amorphen Fraktionen 25–35 der in Tab. I beschriebenen Chromatographie (10,5 mg) wurden mit 6 mg PtO₂, H₂O in 2 cm³ Eisessig bei 22° und 760 Torr hydriert. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von 0,8 cm³ Wasserstoff in 12 Min. zum Stillstand. Die Lösung wurde durch ein mit Kieselgur (Hyflo-Supercel) gedichtetes Filter genutscht und im Vakuum eingedampft, der Rückstand wurde wie üblich neutral gewaschen. 12 mg wurden an 0,4 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Nachwaschen jeder Fraktion dienten je 1,5 cm³. Aus den mit Pe-Be und Be eluierten Fraktionen (insgesamt 6 mg) konnten aus Ae-Pn keine Kristalle erhalten werden. Aus den mit Chf erhaltenen Fraktionen (6 mg) wurden aus Ae-Pn 1 mg Kristalle (Blättchen), Smp. 150°–158°, erhalten, die mit den analogen Kristallen aus Fr. 19 der in Tab. II beschriebenen Chromatographie keine Smp.-Depression gaben.

Die UV.-Abs.-Spektren wurden auf einem *Unicam* SP-500 Spektrophotometer, die IR.-Spektren auf einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prismen von Herrn Dr. *P. Zoller* aufgenommen. Die Mikroanalysen ohne Bezeichnung wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes (Leitung: *E. Thommen*), diejenigen mit der Bezeichnung *A. P.* von Herrn *A. Peisker*, Brugg, ausgeführt.

Zusammenfassung.

Das früher als O. S. 420, jetzt als Di-O-acetyl-englogenin bezeichnete Acetylgenin $C_{27}H_{36}O_8$ wurde zu $3\beta,11\alpha$ -Diacetoxy-ätien-8(14)-säure-methylester abgebaut. Englogenin ist ein Sarmentogenin-Derivat, dessen sechstes Sauerstoffatom wahrscheinlich als cyclischer Äther vorliegt.

Organisch-chemische Anstalt der Universität, Basel.

235. Addendum à «Odeur et Constitution VIII»¹⁾

par **M. Stoll** et **M. Hinder**.

(6 X 56)

Dans le travail cité, nous avons émis l'hypothèse que le réactif de *Viscontini & Meier* entraînait en réaction non seulement avec le groupe aldéhyde, mais aussi avec le groupe ester de l'acétoxyaldéhyde représenté par la formule III du mémoire en question, pour former le corps $C_{26}H_{48}O_3N_8$ F. 220°.

Si cette hypothèse correspondait à la réalité, le réactif de *Viscontini* serait un réactif pour le groupe ester. Une vérification s'imposait donc.

Or, l'expérience a montré que le corps F. 220° n'était nullement un dérivé de l'acétoxyaldéhyde. Ce dernier, s'il est pur, ne donne avec le réactif de *Viscontini* aucune trace du corps F. 220°. D'autre part, bien que l'hydrolyse acide du corps F. 220° donne presque quantitativement un produit dont l'analyse (C, H) répond à la formule $C_{11}H_{30}O_3$ et qui, cristallisé dans l'éther de pétrole, fond comme l'acétoxyaldéhyde III à 79°, ce produit d'hydrolyse est quand-même différent de ce dernier, puisque leur mélange fond en-dessous de 70°. De plus, malgré les apparences, le corps F. 220° est un mélange d'au moins deux substances dont l'une fond à 181°.

Genève, Laboratoires de *Firmenich & Cie*.

¹⁾ Helv. **36**, 1984 (1953).