

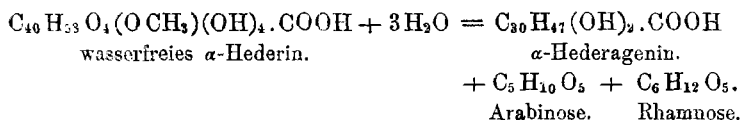
dafür, daß das Wesen der Saponin-Eigenschaften im Sapogenin-Komplex¹ liegt.

Beim Durchleiten von CO_2 durch eine Lösung des Natriumsalzes wird das α -Hederin wieder abgeschieden. Bleibt die Lösung des α -Hederins in verdünnter Natronlauge einige Zeit stehen, so kristallisiert das Na-Salz aus.

Das K-Salz wird in der bei dem Na-Salz beschriebenen Weise erhalten.

Zusammenfassung:

Das α -Hederin hat sich als eine Tetraoxy-oxymethyl-monocarbonsäure zu erkennen gegeben. Es wurden sein Na-Salz, sein Methyl-ester und dessen Tetra-acetyl-Verbindung beschrieben, und die früher gegebene Spaltungsgleichung wie folgt näher präzisiert:



Utrecht (Holland), Oktober 1921.

356. A. W. van der Haar und A. Tamburello: Untersuchungen über die Saponine. (VI. Mitteilung.)

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Weitere Studien am Hederagenin.

Von dem einen von uns (van der Haar) wurde in der voranstehenden Abhandlung das Hederagenin, das Sapogenin des α -Hederins, als eine Dioxy-monocarbonsäure von der Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{47}(\text{OH})_2\cdot\text{COOH}$ erkannt.

Schon früher (Literatur in der erwähnten Abhandlung) war sein α_D^{20} in Pyridin zu $+81.2^\circ$, sowie sein Schmp. zu $325\text{--}326^\circ$ ermittelt.

Durch den glücklichen Umstand, daß die übrigen Hederine der Efeublätter dasselbe Hederagenin wie α -Hederin liefern (l. c., Dissertat. van der Haar) konnten größere Mengen desselben verschafft werden.

Als van der Haar die weitere Untersuchung schon aufgenommen hatte, erschien eine Untersuchung von Palazzo und Tamburello¹⁾ über das Hederin und das Hederidin (Hederagenin) der

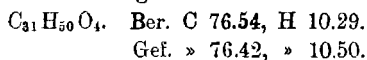
¹⁾ F. Carlo Palazzo und A. Tamburello, *Supra alcuni componenti dei semi di edera. Arch. di farmacognosia e scienze affini*, Fasc. 5, 15, Maggio 1913.

Efeusamen, aus welcher zu entnehmen ist, daß die Samen dasselbe Saponin, wie die Blätter enthalten; sie erzeugen daher auch dasselbe Hederagenin, wie aus Folgendem ersichtlich wird.

Palazzo und Tamburello (l. c.) gaben jedoch auf Grund der Resultate ihrer Verbrennungen usw. dem Hederagenin die Formel $C_{26}H_{40}O_4$, wie dies schon Houdas und vor ihm Block (l. c.; Dissertat. van der Haar) getan hatten. Houdas und auch Block erwähnen jedoch nicht, ob die Verbrennung im Luft- oder im Sauerstoff-Strome stattgefunden hatte. Hr. Prof. Palazzo teilte mir brieflich mit, ihre Verbrennung habe mit CuO im »corrente d'aria« stattgefunden. Nun hatte bereits im Jahre 1912 van der Haar gefunden, und hierauf auch bereits im Jahre 1913 in seiner Dissertation¹⁾, die Palazzo und Tamburello unbekannt geblieben war, schon darauf hingewiesen, daß die Verbrennung mit CuO und Luft schwankende und zu niedrige Verbrennungszahlen gibt, und es wurden dabei dieselben Werte, wie sie Block, Houdas und Palazzo und Tamburello fanden, erhalten. Bei der Verbrennung mit CuO im Sauerstoff-Strom jedoch hatte bereits van der Haar (l. c.) besonders für den Kohlenstoff höhere Werte, nämlich 76.57 %, 76.37 %, 76.58 %, 76.3 % C gefunden. Ebenso lagen die H-Werte höher, nämlich 10.39 %, 10.11 %, 10.32 %, 10.09 %. Mit Rücksicht auf den hohen C-Gehalt, und im besonderen auf die Tatsache, daß das Hederagenin zu den Phytosterinen einerseits, zu den Sesquiterpenen andererseits in Beziehung steht, überdies sublimierbar ist und überhaupt zu den schwer verbrennlichen Substanzen gehört, ist es unbedingt notwendig, mit CuO im Sauerstoff-Strome sehr vorsichtig zu verbrennen und die Substanz im Schiffchen mit Kupferoxyd-Pulver zu mischen. Man muß dafür Sorge tragen, daß die Substanz nicht verpufft. Bleichromat erwies sich nicht als zweckmäßiger.

Eine unter Berücksichtigung aller dieser Umstände neuerdings ausgeführte Verbrennung lieferte 76.1 % C und 10.09 % H, so daß die von van der Haar gegebene Formel $C_{31}H_{50}O_4$ wiederum eine Bestätigung gefunden hat. Ferner wurden noch besonders der H-Wert weiter kontrolliert, wobei sich ergab: 10.5 %; 10.34 %; 10.43 %; 10.93 %; 10.64 %; 10.7 %; 10.7 %; 10.36 %; 10.7 %; 10.2 %; 10.74 %; 10.32 %; 10.5 %; 10.4 %; 10.62 %; 10.93 %; im Mittel 10.59 %. Im Zusammenhalt mit den Tamburelloschen H-Bestimmungen wurden mithin als Mittel von 21 H-Bestimmungen 10.5 % H gefunden. Ferner hat Hr. Prof. Schoorl (Utrecht) auf unsere Bitte noch 2 Mikro-Analysen ausführen lassen²⁾. Obwohl die H-Zahlen zu hoch gefunden wurden, waren die C-Zahlen eine Bestätigung oben angeführter Daten, nämlich 76.45 % und 76.6 %. Im Mittel aller gut übereinstimmenden C-Zahlen wurde also gefunden: 76.42 %.

Das analytische Gesamtergebnis ist mithin:



¹⁾ Ar. 250, 430 [1912]; Dissertat., Bern 1913.

²⁾ Frl. A. Giltay war so freundlich, die beiden Mikro-Analysen auszuführen, wofür ich beiden herzlich danke.

Da die Formel $C_{31}H_{50}O_4$ auch in der Zusammensetzung der Methyl- und Äthylester, sowie ihrer Acetylverbindungen Bestätigung gefunden hat, darf sie wohl endgültig richtig betrachtet werden und somit auch die Formel $C_{42}H_{66}O_{11}$ des α -Hederins, welche auf der des Hederagenins fußt.

Aus der Liebermannschen Reaktion schließen Palazzo und Tamburello (l. c.), wie dies seinerzeit bereits van der Haar aus anderen Gründen getan hat, daß Hederagenin zu den Cholesterinen (Phytosterinen) in Beziehung stehen müsse, ferner auch zu dem Oleanol, $C_{31}H_{50}O_3$, von Power und Tutin¹⁾, welches sie für ein Homologes ($C_{26}H_{40}O_4 + 5CH_2$) halten. Diese Homologie kann aber nicht bestehen, weil die Formel $C_{26}H_{40}O_4$ für Hederagenin sich als unrichtig erwiesen hat. Nach der richtigen Formel $C_{31}H_{50}O_4$ differiert das Hederagenin um 1 O vom Oleanol, sowie auch vom Prunol Powers und Moores²⁾, so daß sich über diese Beziehung noch nicht viel sagen läßt.

Hr. Prof. Palazzo teilte dem einen von uns (van der Haar) brieflich mit, daß er und sein Mitarbeiter, Hr. Prof. Tamburello, uns die weitere Untersuchung des Hederagenins überlassen wollten. Zugleich wurden weitere, noch nicht veröffentlichte, von Prof. Tamburello erhaltene Ergebnisse mitgeteilt. Wir entschlossen uns, beide Untersuchungen an dieser Stelle zu veröffentlichen; sie sind unabhängig voneinander ausgeführt, betreffen jedoch dieselbe Substanz, das Hederagenin.

Einige Verbindungen des Hederagenins.

a) Di- und Monoacetyl-hederagenin.

In der voranstehenden Mitteilung des einen von uns findet sich eine Acetylverbindung beschrieben, welche auf Grund der Acetylbestimmung ein Diacetyl-hederagenin darstellt. Es wurde dort auch bereits erwähnt, daß beim Erhitzen der sehr gut ausgewaschenen, trocknen Substanz auf ca. 100° Essigsäure-Geruch auftrat. In der schließlich nicht mehr nach Essigsäure riechenden Substanz war nach der Acetylbestimmung noch eine Acetylgruppe vorhanden. Hieraus ist zu schließen, daß im Hederagenin 2 acetylierbare Hydroxylgruppen vorhanden sein müssen, von welchen eine die Eigentümlichkeit besitzt, das Acetyl nur locker festzuhalten.

¹⁾ Power und Tutin, Soc. 93, 897 [1908]; Tutin und Naunton, Soc. 103, 2050 [1913].

²⁾ Power und Moore, Wellcome chem. Research Labor. Nr. 108 (London).

Diese Erscheinung tritt nicht nur beim Erhitzen des Diacetyl-hederagenins zutage, sondern auch beim Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol wird Essigsäure abgespalten. Dabei wurde nach 2-maligem Umkrystallisieren ein schön krystallisierendes Monoacetyl-hederagenin erhalten; letzteres zeigte im Rothschen Apparat den Schmp. 156°, welcher sich bei fortgesetztem Umkrystallisieren nicht erhöhte. Daß die Abspaltung durch das Umkrystallisieren aus verd. Alkohol verursacht wurde, ergibt sich auch aus folgendem Versuch: Wurde nämlich das vollkommen ausgewaschene Diacetyl-hederagenin in Wasser verteilt, so blieb das Wasser selbst beim Erhitzen neutral; wurde dann aber Alkohol hinzugefügt und wieder erhitzt, so machte sich Essigsäure bemerkbar, und beim Abkühlen krystallisierte das Monoacetyl-hederagenin nach einiger Zeit aus.

0.109 g Sbst. (getrocknet): 0.2984 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.200 g Sbst. (getrocknet): 0.0238 g Essigsäure.

C₂₁H₄₉(CO.CH₃)O₄. Ber. C 75.00, H 9.84, Essigsäure 11.36.

Gef. » 74.72, » 9.66, » 11.9.

Die eine OH-Gruppe, welche also ihr Acetyl nur locker festhält, muß die OH-Gruppe sein, welche dem Einfluß der freien Carboxylgruppe ausgesetzt ist, daher sehr wahrscheinlich diesem benachbart steht; denn wird die Carboxylgruppe durch Esterifizierung geschützt, so geben die Methyl- und Äthylester bei ihrer Acetylierung Diacetylprodukte, welche beide Acetylgruppen beim Umkrystallisieren aus Alkohol und auch sonst gleich festhalten (siehe bei d und f).

Ein weiterer Beweis für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Hederagenin selbst ist hierin zu sehen, daß das Monoacetyl-hederagenin seine sauren Eigenschaften behalten hat und sich in alkoholischer Lösung gegen Phenol-phthalein mit Natron glatt titrieren läßt. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde das ursprüngliche Hederagenin zurückgebildet, mit dem Schmp. 325°.

Der andere von uns (Tamburello) hat das Acetylprodukt mittels Acetylchlorids erhalten und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form schöner Nadelchen vom Schmp. 150—151° gewonnen. Obschon der Schmp. um 5° zu niedrig gefunden wurde, kann es nicht zweifelhaft sein, daß auch hier das Monoacetyl-hederagenin entstanden war.

b) Natriumsalz des Hederagenins, C₂₀H₄₇(OH)₂.COONa + 1 aq.

Bei der Darstellung des Hederagenin-Natriums hatte van der Haar gefunden, daß 500 mg Hederagenin, in absol. Alkohol gelöst, 11.65 ccm ¹/₁₀-n. alkohol. KOH zur Neutralisation verlangen. Bei

peinlichst gereinigter Substanz waren jetzt 10.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH nötig. Für eine Carboxylgruppe im α -Hederagenin ($C_{31}H_{50}O_4$) berechnen sich 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Das in Alkohol gelöste Na-Salz wurde durch Äther krystallisiert abgeschieden, wobei es mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisierte.

1.000 g Sbst.: Gef. 2.8 %, 3 % Krystallw. bei 160°, 4.34 %, 4.3 % Na.

$C_{31}H_{49}O_4Na + 1 \text{ aq.}$ Ber. 3.4 % Krystallw., 4.37 % Na.

Das in Alkohol gelöste Natriumsalz schäumt beim Schütteln natürlich nicht; wird diese Lösung aber in Wasser gegossen, so schäumt sie beim Schütteln stark, wie das Hederin selbst. Da nun dieses Hederin eine ätherartige Verbindung des Hederagenins mit den beiden Zuckern *L*-Arabinose und Rhamnose ist, fungieren die Zucker wie das Metall Natrium im Hederagenin-Natrium, und da beide stark schäumen, können wir, wie auch zu erwarten war, das Hederagenin als den Kern ansehen, welcher das Schäumen hervorruft. Das Natriumsalz schmilzt bei 328° noch nicht.

c) Hederagenin-methylester, $C_{30}H_{47}(OH)_2.COOCH_3$.

1. *Darstellung nach der Methyljodid-Methode:* 1.5 Tle. des Natriumsalzes wurden mit 2.5 Tln. Methyljodid und 10 Tln. absol. Methylalkohol 2 Stdn. rückfließend gekocht (van der Haar). Beim Abkühlen wurde ein aus dünnen, langen Nadelchen bestehender Krystallbrei erhalten; nach dem Konzentrieren der Mutterlauge schieden sich noch weitere Krystalle ab. Zur Reinigung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, in Äther gelöst, mit verd. Sodalösung und etwas Bisulfit durchgeschüttelt, schließlich der Äther getrocknet und verdunstet. Der aus absol. Alkohol umkrystallisierte Ester schmolz im Rothschen Apparat bei 240°. Bei wiederholtem Umkrystallisieren, auch aus Aceton + Wasser, blieb der Schmp. 240°.

0.1265 g Sbst. (getrocknet): 0.3532 g CO_2 , 0.1204 g H_2O . — 0.1112 g Sbst. (getrocknet): 0.3132 g CO_2 , 0.1066 g H_2O . — 0.1116 g Sbst. (getrocknet): 0.3130 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_{29}H_{52}O_4$. Ber. C 76.8, H 10.4.

Gef. » 76.1, 76.8, 76.5, » 10.57, 10.64, 10.73.

2. *Darstellung nach der Dimethylsulfat-Methode:* Der eine von uns (van der Haar) erhielt den Ester wieder mit dem Schmp. 240°, der andere von uns (Tamburello) mit dem Schmp. 245°.

3. *Darstellung nach der Thionylchlorid-Methode* (van der Haar):

Das Natriumsalz des Hederagenins wird von Thionylchlorid fast momentan gelöst. Nach 10—15 Min. schwachen Siedens wurde das überschüssige Thionylchlorid abgesaugt und das trockne Säure-

chlorid bis zur Lösung mit absol. Methylalkohol gekocht. Die Lösung wurde heiß filtriert. Der beim Abkühlen ausfallende Ester wurde einige Male aus Methylalkohol, sowie aus Aceton umkrystallisiert. Der Schmp. blieb dann bei 240° konstant.

4. *Darstellung nach der Diazo-methan-Methode:* Der eine von uns (van der Haar) erhielt den Ester wieder mit dem Schmp. 240° im Rothschen Apparate, der andere (Tamburello) ihn mit dem Schmp. 245°.

Eigenschaften: Der Schmp. ist zu 240° anzunehmen (nach 4 Darstellungsmethoden). Löslich in Alkohol und in warmem Essigsäureanhydrid, aus welchem der Ester krystallisiert (Tamburello). Löslich in kaltem Chloroform, in welcher Lösung starke Schwefelsäure eine rote Farbe hervorruft. Der Ester enthält kein Krystallwasser.

Opt. Aktivität: Der eine von uns (van der Haar) fand α_D^{18} in $\text{CHCl}_3 = \frac{100 \times 3.61}{5.09} = +70.9^\circ$ ($t = 15^\circ$, $c = 5.09$, $\alpha = +3.61^\circ$); der andere (Tamburello) fand $\alpha_D = +62.5^\circ$.

Der Wert für $\alpha_D^{18} = +70.9^\circ$ wurde als richtig angenommen.

d) *Darstellung des Diacetyl-hederagenin-methylesters,*
 $\text{C}_{30}\text{H}_{47}(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)_2.\text{COOCH}_3 + 1 \text{ aq.}$

Diese Verbindung wurde zuerst von Tamburello mit dem Schmp. 181–187° und $\alpha_D = +69.65^\circ$ in CHCl_3 erhalten; van der Haar stellte sie dann nach derselben Methode dar: 2.5 g Methylester, 12.5 g Essigsäureanhydrid — frei von Homologen — und 5 g frisch entwässertes Natriumacetat wurden $\frac{1}{2}$ Stde. miteinander erhitzt; dann wurde die durch Wasser abgeschiedene Verbindung völlig ausgewaschen, getrocknet und aus absol. Alkohol krystallisiert, wobei sie in glänzenden, geruchlosen Krystallen gewonnen wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisieren lag der Schmp. konstant bei 193°, also einige Grade höher als der unscharfe Schmp. Tamburellos. Dementsprechend fand der eine von uns (van der Haar) auch einen anderen Wert für die optische Drehung.

0.1476 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.006 g Krystallwasser. — 0.1416 g Sbst. (getrocknet): 0.3846 g CO_2 , 0.124 g H_2O . — 0.1118 g Sbst. (getrocknet): 0.8028 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.2 g Sbst. (getrocknet): 0.0398 g Essigsäure nach der Destilliermethode.

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_6$. Ber. C 74.00, H 9.59, Essigsäure 20.55.

Gef. » 74.08, 73.9, » 9.73, 9.7, • 19.9.

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_6 + 1 \text{ aq.}$ Ber. Krystallwasser 3.58. Gef. Krystallwasser 4.07.

Opt. Aktivität: α_D^{18} in absol. Alkohol = +61.8°, ($t = 13^\circ$, $c = 1.002$, $\alpha = 0.62^\circ$).

Dieser Wert wird als richtig angenommen. In Benzol, Chloroform und Äther ist der acetylierte Ester gut löslich.

e) Darstellung des Hederagenin-äthylesters,
 $C_{33}H_{54}(OH)_2 \cdot COOC_2H_5$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Palazzo und Tamburello (l. c.) mittels Diazo-äthans erhalten, und zwar nach dem Umkrystallisieren aus wenig 90-proz. Alkohol, mit dem Schmp. $214-215^\circ$ und dem α_D in absol. Alkohol = $+73.8^\circ$, in $CHCl_3$ = $+73.05^\circ$. Nach der damals noch angenommenen unrichtigen Formel $C_{26}H_{40}O_4$ für Hederagenin wurde eine Äthoxylgruppe im Ester ermittelt, was ebenso auf die richtige Formel $C_{33}H_{54}O_4$ übertragen werden kann. Es wurde jedoch das Hederagenin als ein Phenol bezeichnet, was unrichtig ist, wie oben auseinandergesetzt wurde; das Hederagenin ist vielmehr eine Carbonsäure. Für den Äthylester wurde nach der kryoskopischen Methode in Eisessig ein Mol.-Gew. von 452 ermittelt, ber. 514.

Der eine von uns (van der Haar) ließ dann 5 g Hederagenin-Natrium mit überschüssigem Äthyljodid, in 50 ccm absol. Äthylalkohol und 20 ccm absol. Methylalkohol 2 Stda. rückfließend aufeinander einwirken, wobei klare Lösung eintrat. Nach Zugabe von etwas Wasser krystallisierten weiße, zarte Nadelchen aus. Nach einigen Stunden wurden diese abgesaugt und aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt im Rothschen Apparat war $218-219^\circ$ und erhöhte sich bei fortgesetztem Umkrystallisieren nicht. Aus der Mutterlauge schieden sich wieder Nadelchen ab, welche nach dem Umkrystallisieren ebenfalls bei $218-219^\circ$ schmolzen.

0.1802 g Sbst. (getrocknet): 0.365 g CO_2 , 0.122 g H_2O . — 0.1142 g Sbst. (getrocknet): 0.3178 g CO_2 , 0.1182 g H_2O .

$C_{33}H_{54}O_4$. Ber. C 77.04, H 10.5.
 Gef. » 76.46, 75.9, » 10.4, 11.

Eigenschaften: Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist größer als die des Methylesters.

Opt. Aktivität: Der eine von uns (van der Haar) fand α_D^{18} in absol. Alkohol = $+72.5^\circ$ ($c = 5.005$, $\alpha = +3.63^\circ$), also um ein geringes höher (l. c.) als Palazzo und Tamburello für ihren mittels Diazo-äthans dargestellten, um 4° zu tief schmelzenden Ester angeben, der wahrscheinlich noch nicht vollkommen rein war. Das $\alpha_D^{18} = +72.5^\circ$ wurde als richtig angenommen.

f) Darstellung des Diacetyl-hederagenin-äthylesters,
 $C_{27}H_{39}(O.CO.CH_3)_2.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist zuerst von Tamburello mit dem Schmp. 149—150° und $\alpha_D = +76.47^\circ$ erhalten worden. Sie wurde dann von uns beiden auf bei der entsprechenden Methylverbindung beschriebene Weise dargestellt. Wir fanden nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig + Wasser denselben Schmp. 150°.

0.1088 g Sbst. (getrocknet): 0.2942 g CO_2 , 0.097 g H_2O . — 0.200 g Sbst. (getrocknet): 0.0384 g Essigsäure n. d. Destilliermethode. — 0.3946 g Sbst. (getrocknet) verbrauchen 0.13175 g $AgNO_3$ nach Zeisel.

$C_{27}H_{39}O_6$. Ber. C 74.2, H 9.7.

Gef. > 73.75, > 9.9.

Ber. Essigsäure 20 für 2 Acetyl, Äthoxyl 7.52 für 1 $COOC_2H_5$.

Gef. • 19.2, • 8.83.

Eigenschaften: In Eisessig, Benzol, Chloroform, sowie in Äther und absol. Alkohol gut löslich.

Opt. Aktivität: α_D^{16} nach van der Haar in absol. Äthylalkohol = +69° ($c = 1$, $\alpha_D = 0.69^\circ$ in 1-dm-Rohr), nach Tamburello in Chloroform = +76.47° ($c = 2.125$, α im 2-dm-Rohr = +3.25)°.

Der letztere in stärker konz. Lösung und mit einem längeren Rohr ermittelte ist als richtig anzunehmen.

g) Darstellung eines Nitro-hederagenin-methylesters.

Diese Verbindung wurde von Tamburello bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Methyl-hederagenin in Eisessig als ein strohgelbes Krystallpulver erhalten, das, aus Alkohol krystallisiert, den Zersetzungspunkt 162—163° aufwies. Van der Haar stellte den Zersetzungspunkt 165° fest, jedoch an einem weniger gut krystallisierten und deshalb auch nicht analysierten Präparat.

h) Bromverbindungen des Hederagenin-methylesters.

Darstellung des Dibromderivats: Tamburello hat beobachtet, daß Hederagenin von Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium nicht verändert wird und auch nach Baeyer keine doppelte Bindungen erkennen läßt. Im Einklang hiermit erhielt er eine Bromverbindung des Methylesters nicht durch Addition, sondern durch Substitution; aus Aceton krystallisierte sie in schönen Nadelchen vom Zersetzungspunkt 215—216°.

Wird eine Lösung von Brom in Chloroform in eine Lösung von Hederagenin-methylester in Chloroform getropft, so verschwindet das Brom, und eine Entwicklung von Bromwasserstoff-Dämpfen macht

sich bemerkbar. Es wird dann so lange Brom hinzugefügt, bis ein geringes Übermaß desselben vorhanden ist. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bei gewöhnlicher Temperatur resultiert eine Substanz, die sich aus Aceton in weißen Krystallen abscheidet und sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in glänzende, weiße Nadelchen vom Zersetzungspunkt $215-217^{\circ}$ verwandelt. Aus Eisessig erzielt man zu Rosetten vereinigte Nadelchen von demselben Zersetzungspunkt. Auch van der Haar erhielt dieselbe Substanz mit dem gleichen Zersetzungspunkt, sowohl aus Chloroform, wie aus Eisessig¹⁾.

0.2427 g Sbst.: 0.1444 g AgBr nach der Kalkmethode.

$C_{32}H_{50}O_4Br_2$. Ber. Br 24.3. Gef. Br 25.29.

i) Bromverbindungen des Hederagenins.

Darstellung zweier Dibromverbindungen: Nach der beim Methylester des Hederagenins beschriebenen Methode erhielt Tamburello ebenfalls durch Substitution eine Bromverbindung in weißen Nadelchen vom Zersetzungspunkt $157-158^{\circ}$. Die Substanz wurde nicht analysiert, dürfte aber, wie aus Untenstehendem folgt, wohl ebenfalls eine Dibromverbindung sein. Van der Haar konnte diese Bromverbindung nicht fassen, erhielt vielmehr statt ihrer gleichfalls durch Substitution zwei Bromverbindungen mit dem Schmp. 242° bzw. 262° . Bei der Entstehung dieser Bromverbindungen hat das Halogen das Molekül also an anderer Stelle angegriffen.

2 g Hederagenin wurden in Chloroform tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 g Brom in Chloroform behandelt, wobei das Hederagenin sich allmählich löste, wie Tamburello schon wahrnahm. Das Chloroform wurde verdunsten gelassen und der Trockenrückstand aus Aceton, dann aus Äthylacetat umkrystallisiert, wobei 450 mg einer weißen krystallisierten Bromverbindung vom Schmp. 242° erhalten wurden; der Schmelzpunkt erhöhte sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Äthylacetat nicht. Die Krystalle sind silberglänzende, sechseckige Blättchen. Die Mutterlauge der ersten Krystallisation wurde konzentriert. Nach einigen Stunden ließen sich Krystalle sammeln, welche, wiederum aus Äthylacetat umkrystallisiert, bei 262° schmolzen; es sind mattgelbliche Nadelchen.

Ein anderes Mal wurde ein Bromprodukt erhalten, von welchem ein Bestandteil vom Schmp. $268-270^{\circ}$ in Äthylacetat schwer löslich war, während der andere, der sich in Äthylacetat besser löste, bei

¹⁾ Wird mehr Brom verbraucht, so verringert sich die Menge der oben erwähnten Bromverbindung. Die dann gebildeten Stoffe bleiben in dem Eisessig gelöst und konnten nicht krystallisiert erhalten werden.

255° schmolz. Es finden also nicht immer dieselben Bromsubstitutionen statt, aber jedesmal mehr als eine.

Analyse des Dibrom-hederagenins vom Schmp. 262° (van der Haar) nach der Baubigny- und Chavanneschen Methode¹⁾ mit der Abänderung Vorländers²⁾: 0.179 g getrocknete Sbst., zum Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats nach Volhard verbraucht 5.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃, entspr. 23.94 % Brom. Für C₃₁H₄₈O₄Br₂ berechnet: 24.8% Brom.

k) Das Säureamid des Hederagenins.

Um noch einen weiteren Beweis für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe im Hederagenin zu führen, stellte der eine von uns (van der Haar) das Säureamid über das Säurechlorid dar, und zwar sowohl aus dem freien Hederagenin, wie aus seinem Natriumsalz, wobei sich herausstellte, daß identische Säureamide erhalten wurden.

2 g Hederagenin-Natrium wurden, wie in dieser Abhandlung angegeben, mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid übergeführt. Das trockne Chlorid wurde in viel reinem, trockenem Äther gelöst, die Lösung filtriert und trocknes Ammoniakgas unter Abkühlung eingeleitet, wobei das Chlorid unter Amidbildung reagierte. Die Lösung wurde im Exsiccator verdunsten gelassen, das Säureamid durch Auswaschen völlig vom mitgebildeten Ammoniumchlorid befreit und die bräunlichgelbe Krystallmasse aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert, wobei sich bootförmige, farblose Krystalle ergaben vom Schmp. 276°. Nach abermaligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol, in welchem das Amid schwer löslich ist, wurden farblose Nadelchen vom Schmp. 285° erhalten, die mit 1 Mol. Wasser krystallisierten.

Ebenso schmolz das aus dem freien Hederagenin gewonnene Säureamid bei 285°. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

0.361 g Sbst.: 0.0118 g Krystallwasser, 6.06 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH als Differenz bei der Kjeldahl-Methode.

C ₃₁ H ₅₁ O ₃ N + 1 aq.	Ber.	Krystallwasser 3.57, N 2.78.
	Gef.	» 3.25, » 2.35.

Zusammenfassung.

1. Die Formel des Hederagenins als Dioxy-monocarbonsäure wurde als C₃₀H₄₇(OH)₂.COOH festgestellt.

2. Es wurden das Diacetyl- und das Monoacetyl-hederagenin dargestellt und beschrieben, sowie das Natriumsalz, das Kaliumsalz, der Methylester, der

¹⁾ H. Baubigny und G. Chavanne, C. r. 136, 1197 [1903]; 138, 85 [1904]; 146, 931 [1908].

²⁾ D. Vorländer, B. 52, 308 [1919]: 1 g HgNO₃ + 6 g K₂Cr₂O₇ + 40 ccm starker Schwefelsäure.

Äthylester und die Diacetylverbindungen dieser beiden. Weiterhin finden sich eine Nitro- und eine Dibromsubstitution des Hederagenin-methylesters, sowie drei Dibromsubstitutionsprodukte des Hederagenins, ferner das Säureamid des Hederagenins beschrieben.

3. Das Hederagenin enthält keine Doppelbindungen.

Die Untersuchung wird von dem einen von uns (van der Haar) fortgesetzt.

Utrecht (Holland) und Viterbo (Italien), Oktober 1921.

357. Hans Dersin: Über ein neues Alkamin und einige seiner Derivate.¹⁾

[Aus dem Berliner Univ.-Institut.]

(Eingegangen am 29. September 1921.)

Die von S. Gabriel und Ohle²⁾ beschriebene Darstellung von Amino-alkoholen besteht darin, daß Phthalimid und Alkylendioxyde sich zu Phthalylderivaten dieser Basen addieren, aus denen dann der Säurerest abgespalten wird.

Da nun die Alkylendioxyde aus den Halogenhydrinen meist nur mit Verlust bereitet werden, schien es bequemer, diese Chlorhydrine gleich mit Phthalimid-Kalium umzusetzen. Auf diesem Wege war bereits aus β -Chlor-isopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$, das β -Oxy-*n*-propylamin³⁾ bereitet worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Geh. Rat Gabriel studierte ich die Methode an zwei weiteren Beispielen.

I. Oxäthyl-phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{:N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Läßt man 1.1 Mol. Äthylen-chlorhydrin auf 1 Mol. Phthalimid-Kalium im Rohr unter 4-stündigem Erhitzen in einem Cumol-Bade einwirken, so entsteht eine gelbliche Masse, aus der durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Essigester Oxyäthyl-phthalimid vom Schmp. 88—89° zu isolieren ist.

II. 2-Methyl-2-oxy-1-phthalimido-propan, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N:C}_8\text{H}_4\text{O}_2$.

Zur Darstellung diente das nach Henry⁴⁾ aus Grignards Reagens und Chlor-aceton oder Chlor-essigester hergestellte Isobutylen-chlorhydrin $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$. Dazu ist zu be-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation, Berlin 1921.

²⁾ B. 50, 819 [1917]. ³⁾ B. 50, 807 [1917]. ⁴⁾ C. r. 142, 494.