

358. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Seikichi Kitagawa: Über Sojabohnen-Saponin (I. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 9. September 1937.)

Im Jahre 1923 hatte S. Muramatsu¹⁾ aus den Sojabohnen eine Säure vom Schmp. 224° isoliert und ihr den Namen „Hispidic acid“ gegeben. Die Säure, welche Muramatsu als Oxysäure beschrieben hatte, wurde 1929 von Y. Sumiki²⁾ als Saponin erkannt. Seither ist sowohl über krystallinisches als auch über amorphes Sojabohnen-Saponin von verschiedenen Forschern berichtet worden (vergl. Tab. 1).

Bei Vernachlässigung kleiner Differenzen in den Analysenzahlen scheinen die Angaben dieser Forscher über das krystallinische Saponin vom Schmp. 224° mit denen über das Saponin übereinzustimmen, welches Muramatsu zuerst gefunden hatte.

Tabelle 1.

Autor	Saponin			Sapogenole			[α] _D
	Schmp.	% C	% H	Schmp.	% C	% H	
Y. Sumiki ²⁾	224° (kryst.)	59.0	7.7	241°	81.1	10.7	
				236°	80.0	10.6	
				234°	79.3	10.7	
				230°	79.2	10.6	
E. Walz ³⁾	225° (kryst.)	61.2	9.3	245°			
	272° (kryst.)	60.1	8.3	236°			
	280° (kryst.)	56.3	7.8				
K. Hattori, Y. Ogimura u. M. Okumura ⁴⁾	224° (kryst.)	61.3	8.9	249°	75.3	11.0	
	218° (amorph)	57.4	8.2	241°	77.3	10.6	+ 87.7°
K. Okano u. I. Ohara ⁵⁾	225° (kryst.)	61.2	8.2	235°	79.3	10.1	+ 74.6°
				239°	79.9	11.1	+ 81.7°
				260°	79.0	10.5	0°
				248°	78.9	10.5	
	218° (amorph)	60.5	8.2	226°	76.8	11.0	+ 87.3°
				232°	77.2	10.5	+ 107.8°
				294°			
R. C. Burrell u. E. D. Walter ⁶⁾				313°	76.3	10.5	
	225° (kryst.)	59.2	8.5	200°	77.7	11.1	

¹⁾ Journ. chem. Soc. Japan **44**, 1035 [1923].

²⁾ Bull. agric. chem. Soc. Japan **5**, 27 [1929].

³⁾ A. **489**, 118 [1931].

⁴⁾ Journ. Hyg. chem. Soc. Japan **5**, 313; **8**, 19.

⁵⁾ Bull. agric. chem. Soc. Japan **9**, 177 [1933].

⁶⁾ Journ. biol. Chem. **108**, 55 [1934].

Von den Hydrolysenprodukten dieser Saponine haben sie als Zuckerkomponenten Glucuronsäure, Rhamnose und Galaktose, als Sapogenin neutrale Sapogenole beschrieben (vergl. die rechte Seite der Tab. 1). Y. Sumiki und K. Okano haben also aus demselben Saponin mehrere Sapogenole erhalten. Obwohl deren Reinheit sehr fraglich ist und ihre Entstehung auf verschiedenen Bedingungen der Hydrolyse beruhen kann, ist es doch klar, daß bei der Hydrolyse desselben Saponins wenigstens zwei Sapogenole entstanden sind.

Im April dieses Jahres wurden unabhängig voneinander zwei Arbeiten über Aglykone des Sojabohnen-Saponins von T. Nozoye und S. Katsura⁷⁾ sowie von M. Miyasaka⁸⁾ bekannt.

Miyasaka hat das Hydrolysenprodukt des krystallinischen Rohsaponins chromatographisch gereinigt und drei Sapogenine, die er Soja-Sapogenol A, B und C nannte, rein isoliert. Tab. 2 zeigt die Eigenschaften sowie die Formeln dieser Sapogenole.

Tabelle 2.

Soja-Sapogenol	A	B	C
Formel.....	$C_{29}H_{44}(OH)_4$	$C_{27}H_{41}(OH)_3$	$C_{25}H_{38}O_2$
Schmp.....	321°	260°	239°
$[\alpha]_D$	+105.7°	+91.2°	—
Acetat, Schmp.	232°	180°	—
Benzoat, Schmp.	255°	183°	—

Eine nähere Beschreibung der Arbeit von Nozoye und Katsura liegt noch nicht vor. Dem Referat ihres Vortrages ist aber folgendes zu entnehmen: Aus dem Hydrolysenprodukt wurden vier Sapogenole, Glycigenol M_1 , M_2 , M_3 bzw. M_4 genannt, rein isoliert. Deren Eigenschaften und Formeln zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.

Glycigenol	M_4	M_3	M_2	M_1
Formel	$C_{30}H_{46}(OH)_4$	$C_{30}H_{47}(OH)_3$	$C_{30}H_{47}(OH)_3$	$C_{30}H_{48}(OH)_2$
Schmp.	316°	316°	254°	236°
$[\alpha]_D$	+98°	—29°	+99°	+75°
Acetat, Schmp.	221°	195°	182°	195°
Benzoat, Schmp.	253°	243°	192°	189°
m-Brombenzoat, Schmp.	273°	206°	226°	—

Außerdem wurde in beiden Arbeiten eine inaktive Doppelbindung in jedem Sapogenol bzw. Glycigenol nachgewiesen.

Vergleicht man die Angaben in den Tab. 2 und 3, so scheint Glycigenol M_4 , M_2 bzw. M_1 mit Soja-Sapogenol A, B bzw. C übereinzustimmen, wenn man einige Unterschiede in den Konstanten vernachlässigt. Trotzdem be-

⁷⁾ Vortrag auf der General-Tagung von „Nippon-Kagakukai“ in Tokio (Ref. Journ. chem. Soc. Japan **58**, 570 [1937].

⁸⁾ Journ. pharmaz. Soc. Japan **57**, 98 [1937].

steht ein grundlegender Unterschied in ihren Formeln. Nozoye und Katsura haben alle Glycigenole mit C_{30} -Formeln zusammengefaßt, während Miyasaka für Soja-Sapogenol A, B bzw. C C_{29} -, C_{27} - bzw. C_{23} -Formeln aufgestellt hat. Mit den C_{30} -Formeln würden die Glycigenole zu der Triterpenoid-Gruppe gehören, während aus den Formeln der Soja-Sapogenole eine Verwandtschaft mit der Steringruppe vermutet werden kann. Das Vorkommen von Sitosterin und Stigmasterin im Sojabohnen-Öl ist schon bekannt⁹⁾ und auch über die Isolierung eines Sitosteringlykosides aus dem Öl-Rückstand wurde berichtet¹⁰⁾. Es ist also phylogenetisch sowie ökonomisch von Bedeutung, festzustellen, ob Sojabohnen-Saponin, das ein Nebenprodukt des Sojabohnen-Öls ist, zu den Sterin- oder Triterpenoid-Derivaten gehört.

Das Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchung war ein Rohcalciumsalz des Saponins, das man aus dem Alkoholextrakt der Sojabohnen nach der Entfernung von Sojabohnen-Öl und Lecithin darstellen kann⁵⁾. Dieses Rohcalciumsalz enthält noch ein phenolisches Glykosid, das durch Extraktion mit heißem Methanol isoliert werden konnte und sich identisch erwies mit Genistin³⁾, was durch Hydrolyse des Glykosids zum Genistein bestätigt wurde.

Die aus dem in Methanol unlöslichen Calciumsalz freigemachte Säure wurde aus Aceton-Alkohol bis zur Konstanz der Analysenzahlen (C 59.4 %, H 8.5 %) umkrystallisiert. Dann enthielt sie keine Asche mehr und schmolz bei 222°. Das Mol.-Gew., welches durch Titration der freien Säure sowie durch die Analyse des Ca-Salzes ermittelt wurde, betrug durchschnittlich 950¹¹⁾.

Die hydrolytische Spaltung dieses Saponins erfolgte durch Erhitzen mit alkohol. Salz- oder Schwefelsäure. Das hierbei erhaltene Sapogenin war nicht einheitlich; außerdem bildete es Mischkrystalle und ließ sich durch Umkrystallisation allein nicht zerlegen. Erst durch Kombination mit der chromatographischen Adsorptionsanalyse konnten wir daraus vier Teile A, B, C und D rein isolieren. B und C kommen in überwiegender Menge vor. Sie zeigen in der Adsorptionskraft auf Aluminiumoxyd und in der Löslichkeit in Methanol die unten gegebene Reihenfolge.

Adsorptionskraft	A > B, D > C
Löslichkeit	A, C > B > D

Tab. 4 zeigt ihre Eigenschaften und Formeln, von denen die Formeln von B und C durch wiederholte Analysen auch verschiedener Derivate besonders genau festgestellt wurden.

Teil A, der an der obersten Zone der Aluminiumoxyd-Säule adsorbiert wird, stimmt nach den Analysen mit der Formel $C_{29}H_{48}O_4$ besser überein, trotzdem wurde ihm aus dem nachher zu erwähnenden Grund die C_{30} -Formel zuerteilt¹²⁾.

⁹⁾ K. Bonstedt, Ztschr. physiol. Chem. **176**, 269 [1928].

¹⁰⁾ K. Kondo u. S. Mori, Journ. chem. Soc. Japan **57**, 1128 [1937]; E. Jantzen u. W. Gohdes, Biochem. Ztschr. **272**, 167 [1934].

¹¹⁾ Diese Zahlen stimmen beinahe mit der Formel $C_{48}H_{82}O_{19}$ oder $C_{48}H_{82}O_{20}$ überein. Die endgültige Aufstellung der Formel müssen wir noch zurückstellen, weil die Hydrolysenprodukte bisher nur teilweise aufgeklärt worden sind, und sogar die Möglichkeit von Mischkrystallen nicht ausgeschlossen ist.

¹²⁾ Die Differenz zwischen beiden Formeln liegt nicht außerhalb der Fehlergrenze, und zwar $\Delta C = 0.39\%$ und $\Delta H = 0.13\%$.

Tabelle 4.

	A	B	C	D
Formel	$C_{30}H_{50}O_4$	$C_{30}H_{50}O_3$	$C_{30}H_{50}O_2$	$C_{30}H_{50}O_3$
Krystallform	Blätter	Nadeln	Nadeln	körnige Prismen
Schmp.	311 ^o	259 ^o	239 ^o	298 ^o
$[\alpha]_D$	+ 102.2 ^o	+ 92.4 ^o	+ 70.7 ^o	—60.7 ^o
Acetat	—	176 ^o	198 ^o	192 ^o
Benzoat	—	—	188 ^o	240 ^o
<i>p</i> -Brombenzoat	—	257 ^o	—	—
Acetat-dibromid	—	226 ^o	227 ^o	—

Teil B zeichnet sich durch geringere Löslichkeit in Benzol aus. Seine gesamten Sauerstoffatome liegen, wie aus der Bildung eines Triacetats und Tri-*p*-brombenzoats hervorgeht, als Hydroxyle vor.

Teil C, der an der untersten Zone der Aluminiumoxyd-Säule adsorbiert wird, bildet ein Diacetat und Dibenzoat; dadurch sind dessen Sauerstoffatome ebenfalls als Hydroxyle festgelegt.

Teil D kommt auf beiden Aluminiumoxyd-Zonen vor, welche B bzw. C enthalten, läßt sich aber durch Umkrystallisieren aus Methanol von diesen trennen. Die Nadeln von B bzw. C scheiden sich dabei viel schneller aus; die körnigen Krystalle von D, wenn einmal auskrystallisiert, sind viel schwerer löslich in Methanol. Sie stellen ein linksdrehendes Isomeres von B dar.

Alle vier Sapogenine geben eine purpurrote Liebermannsche Reaktion. Mit der Chloroformlösung von Tetranitromethan zeigt C die gelbe Färbung am stärksten; sie nimmt in der Reihenfolge B, D, A schnell ab. In C bzw. B wurde durch Überführung in das entsprechende Acetat-dibromid eine Doppelbindung nachgewiesen. Bei der katalytischen Reduktion mit Platinoxid wurde aber nur C in das Dihydro-Derivat vom Schmp. 245^o (Dihydro-diacetat: Schmp. 188^o) übergeführt. Die Tatsache, daß die Doppelbindung in C im Vergleich zu derjenigen in B viel aktiver ist, wurde noch durch die Messung mit Benzopersäure bestätigt. Bei B und C betrug die mit Benzopersäure gemessene Zahl der Doppelbindungen gleichfalls 1.4; bei ihren Acetaten verlief aber die Zeitkurve der gemessenen Doppelbindungszahl ganz anders, wie aus dem nebenstehenden Bild ersichtlich ist. Die Messung wurde dabei auch mit Acetyl-cholesterin kontrolliert.

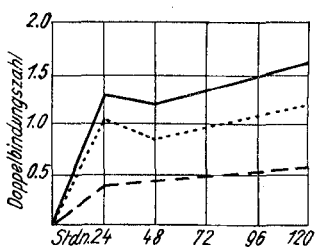


Fig. 1.

Vergleicht man die Angaben der Tab. 2, 3 und 4 sowie die oben beschriebenen Eigenschaften der vier Sapogenine, so kann man ohne weiteres sehen, daß unsere Sapogenine A, B und C mit Soja-Sapogenol A, B und C sowie mit Glycigenol M₄, M₂ und M₁ und unser Sapogenin D mit dem Glycigenol M₃ übereinstimmen. Da die Originalarbeit von Nozoye und Katsura noch nicht veröffentlicht ist, haben wir unsere Sapogenole nach der Benennung von Miyasaka als Soja-Sapogenole A, B, C bzw. D bezeichnet, um eine Verwirrung in der Literatur zu vermeiden. Außerdem haben wir dem Soja-Sapogenol A, dessen Analyse mit einer C₂₀-Formel besser über-

einstimmt, die C_{30} -Formel gegeben, weil Soja-Sapogenol B und C fast einwandfrei unter der C_{30} -Formel zusammengefaßt werden konnten, wie sie den meisten Triterpenoiden zukommt.

Die genetischen Beziehungen der vier Sapogenole sind noch unklar. Ein Versuch, Soja-Sapogenol B durch weiteres Erhitzen mit 5-proz. alkohol. Schwefelsäure in ein anderes Soja-Sapogenol überzuführen, führte nicht zum Ziel. Möglicherweise könnte das ursprüngliche Saponin vom Zers.-Pkt. 222° Mischkrystalle von mehreren Saponinen darstellen, welche die Soja-Sapogenole A, B, C bzw. D als Sapogenine enthalten.

Zum Schluß danken wir Hrn. Prof. H. Kondo bestens für seine freundliche Anleitung und Hrn. Dr. Y. Ishida vom Zentralen Forschungsinstitut der Südmandschurei-Eisenbahn A.-G. für die Überlassung des Untersuchungsmaterials, wodurch uns die Durchführung der Untersuchung seit Anfang dieses Jahres ermöglicht wurde.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung des krystallinischen Saponins und Genistins.

Rohcalciumsalz des Sojabohnen-Saponins wurde mit heißem 80-proz. Methanol erschöpfend extrahiert. Aus diesem Extrakt schied sich nach dem Konzentrieren ein weißes krystallinisches Produkt in reichlicher Menge ab. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aceton-Äther wurden die Krystalle nochmals mit Methanol digeriert. Dann wurde die Mutterlauge (Genistin) von dem Rückstand (Saponin) durch Abpressen getrennt.

Genistin: Das Filtrat wurde im Vak. bis zur Abscheidung von Blättchen eingengt. Diese wurden mehrmals aus 80-proz. Aceton umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 259°.

4.267, 5.175 mg Sbst.: 9.113, 11.055 mg CO_2 , 1.991, 2.457 mg H_2O .

$C_{21}H_{20}O_{10}$. Ber. C 58.3, H 4.6. Gef. C 58.41, 58.26, H 5.22, 5.31.

Acetat: Schmp. 187°, aus Aceton-Äther.

Genistein: Genistin wurde mit 5% Salzsäure enthaltendem 50-proz. Alkohol 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und das ausgefallene Aglykon (Genistein) aus Aceton-Äther umkrystallisiert. Schmp. 298—300°. Es löst sich in Natronlauge mit gelber, in Soda mit schwacherer Farbe, färbt sich mit Eisenchlorid schmutzig-grün und bildet mit Aluminiumoxyd einen gelben Lack.

3.917 mg Sbst.: 9.583 mg CO_2 , 1.395 mg H_2O .

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.7, H 3.7. Gef. C 66.72, H 3.98.

Krystallinisches Saponin: Der in heißem Methanol unlösliche Rückstand wurde mit Aceton-Äther gewaschen und aus wäßr. Alkohol umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 265°. In Wasser und Alkohol unlöslich. Die Krystalle wurden nach dem Veraschen in Wasser gelöst, mit Dioxyweinsäure-osazon-natrium versetzt, wobei sich eine hellgelbe Fällung abschied (Ca-Ion: pos.).

Die Krystalle vom Zers.-Pkt. 265° wurden dann in der 10-fachen Menge Methanol suspendiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbade die berechnete Menge Salzsäure zugefügt, wobei fast alles in Lösung ging. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt und in Wasser gegossen,

wobei sich ein Krystallpulver abschied. Beim Umlösen aus 80-proz. Aceton wurden Blätter, Zers.-Pkt. 220—222°, erhalten. Bei nachfolgendem 4-maligen Umkrystallisieren aus 80-proz. Aceton zeigten die jeweiligen Fraktionen die unten angegebenen Analysenzahlen.

Fraktion 1, Zers.-Pkt. 220—222°.

3.193 mg Sbst.: 6.716 mg CO₂, 2.475 mg H₂O, Spur Asche. Gef. C 57.36, H 8.67.

Fraktion 2, Zers.-Pkt. 220—222°.

3.739 mg Sbst.: 8.053 mg CO₂, 2.664 mg H₂O, Spur Asche. Gef. C 58.74, H 7.97.

Fraktion 3, Zers.-Pkt. 220—222°.

4.722 mg Sbst.: 10.308 mg CO₂, 3.159 mg H₂O, Spur Asche. Gef. C 59.53, H 7.48.

Fraktion 4, Zers.-Pkt. 220—222°.

4.636 mg Sbst.: 10.089 mg CO₂, 3.386 mg H₂O, keine Asche. Gef. C 59.35, H 8.17.

Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle nochmals aus 80-proz. Alkohol umgelöst. Zers.-Pkt. 222°.

3.903, 4.132 mg Sbst.: 8.516, 8.984 mg CO₂, 2.978, 3.215 mg H₂O. — 13.2 mg Sbst.: 1.38 ccm n_{D}^{20} -NaOH.

C₄₉H₈₂O₂₀. Ber. C 59.4, H 8.3, Mol.-Gew. 990.

C₄₈H₈₂O₁₉. Ber. „ 58.9, „ 8.4, „ 962.

Gef. „ 59.50, 59.30, „ 8.53, 8.70, „ 956.

Calciumsalz: Obige Krystalle vom Zers.-Pkt. 222° wurden in 80-proz. Alkohol gelöst und mit Kalkwasser neutralisiert (Indicator: Phenolphthalein). Beim Einengen der Lösung schied sich das Salz in Blättchen aus. Zers.-Pkt. 272°.

5.544 mg Sbst.: 0.400 mg CaSO₄. Gef. Ca 2.12, Mol.-Gew. 944.

Darstellung des Roh-Sapogenins.

Versuch 1. Spaltung des Saponins mit methylalkohol. Salzsäure: 100 g krystallinisches Saponin wurden mit 200 ccm konz. Salzsäure und 1.2 l Methanol 30 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen im Vak. wurde in Wasser gegossen und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung zur Trockne gedampft. Der Äther-Rückstand wurde unter Erwärmen in 2 l Benzol gelöst. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich 20 g Krystalle aus. Schmp. 248—252° (Kryst. B).

Das Filtrat von Kryst. B wurde über eine Säule von Aluminiumoxyd¹³⁾ (Durchmesser 3 cm, Länge 60 cm) filtriert. Nach dem Entwickeln mit 1 l Benzol wurde die Säule in 4 Teile zerlegt und mit Methanol eluiert. Jeder Teil gab Nadeln vom folgenden Schmelzpunkt. Zone I (oberste): Schmp. 265—280° (Kryst. A), Ausb. etwa 1.5 g; Zone II: Schmp. 220—235°; Zone III: Schmp. 215—245°, Zone IV (unterste): kein Rückstand.

Die aus den Zonen II und III erhaltenen Krystalle wurden zusammen durch Behandeln mit heißem Methanol in einen leicht und einen schwer löslichen Teil getrennt. Der erstere zeigte den Schmp. 233—235° (Kryst. C). Ausb. etwa 8 g. Der in Methanol schwer lösliche Teil wurde mehrmals aus heißem Methanol umgefällt. Schmp. 295—298° (Kryst. D). Ausb. etwa 0.5 g.

Versuch 2. Spaltung des Saponins mit äthylalkohol. Schwefelsäure: 5 g krystallinisches Saponin wurden in 100 ccm 10% Schwefelsäure

¹³⁾ Das Präparat wurde durch Aktivierung von Aluminiumoxyd der Firma Konishi (Tokio) nach R. Franck (Arch. Pharmaz. **275**, 125 [1937]) dargestellt.

enthaltendem 80-proz. Alkohol gelöst und 4 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit viel Wasser versetzt und abgesaugt. Der Niederschlag wurde mit Äther extrahiert, die Äther-Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand (2.5 g) in 300 ccm Benzol gelöst.

Die Benzol-Lösung wurde durch eine Adsorptionssäule von Aluminiumoxyd nach Brockmann (Durchmesser 1.5 cm, Länge 26 cm) filtriert und mit 200 ccm Benzol-Chloroform (1:1) entwickelt.

Das erste aus der Lösung in 300 ccm Benzol erhaltene Filtrat hinterließ beim Abdampfen des Lösungsmittels keinen Rückstand. Das beim Entwickeln durchgelaufene Filtrat gab dagegen nach dem Abdampfen und Umkrystallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 234°. Ausb. etwa 1.5 g (Kryst. C).

Die Aluminiumoxyd-Säule wurde dann in 3 Teile zerlegt und jeder Teil mit Methanol eluiert. Zone I (oberste): Kein Adsorptionsprodukt. Zone II: Nadeln vom Schmp. 285—290° (Kryst. A), Ausb. Spuren. Zone III: Nadeln vom Schmp. 230—245°, die nach Umlösen aus Methanol bei 250—255° schmolzen (Kryst. B), Ausb. etwa 0.1 g.

Reindarstellung von Soja-Sapogenol A, B, C und D. Soja-Sapogenol A.

1.5 g Kryst. A wurden in 500 ccm Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule¹⁵⁾ (Durchmesser 1.5 cm, Länge 30 cm) filtriert. Nach dem Entwickeln mit 200 ccm Benzol wurde die Säule in 4 Teile zerlegt und jeder Teil mit Methanol eluiert. Zone I: Schmp. 295—300°; Zone II: Schmp. 250—280°; Zone III: Schmp. 253—260°; Zone IV: Schmp. 253—256°.

Die Krystalle aus Zone I schmolzen nach 2-maligem Umlösen aus Methanol bei 308—312° (Blätter).

3.147 mg Sbst.: 8.695 mg CO₂, 2.975 mg H₂O. — 0.648 mg Sbst. in 5.452 g Campher: $\Delta = 9.5^\circ$.

C₃₀H₅₀O₄. Ber. C 75.89, H 10.63, Mol.-Gew. 474. Gef. C 75.36, H 10.58, Mol.-Gew. 500.5.

26.4 mg Sbst. mit Chloroform zu 10 ccm gelöst ($l = 1$), $\alpha: +0.27^\circ$, $[\alpha]_D^{25}: +102.3^\circ$.

Soja-Sapogenol B.

Kryst. B wurde mehrmals aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 258—259°. 5 g Krystalle vom Schmp. 258—259° wurden in 2 l Benzol gelöst und durch eine Aluminiumoxyd-Säule nach Brockmann (Durchmesser 1.7 cm, Länge 28 cm) filtriert. Die Säule wurde in 7 Schichten zerlegt; nach dem Eluieren wurden folgende Produkte erhalten:

Zone I: Schmp. 260—288°; Zone II, III, IV und V: Schmp. 258—259°; Zone VI: Schmp. 230—240°; Zone VII: kein Adsorptionsprodukt. Der Hauptteil (Zone II—V) wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert. Nadeln, Schmp. 258—259°.

3.625, 3.500 mg Sbst.: 10.405, 10.035 mg CO₂, 3.625, 3.495 mg H₂O. — 0.395 mg Sbst. in 3.905 mg Campher: $\Delta = 9.0^\circ$.

C₃₀H₅₀O₃. Ber. C 78.6, H 10.9, Mol.-Gew. 458.

Gef. „ 78.28, 78.20, „ 11.19, 11.17, „ 449.6.

253 mg Sbst. in Chloroform zu 16 ccm gelöst ($l = 1$), $\alpha: +1.46^\circ$, $[\alpha]_D^{25}: +92.4^\circ$.

Eine kleine Probe der Krystalle wurde unter 2 mm und 300° (Badtemperatur) sublimiert. Schmp. 257—259°.

Acetat: 0.4 g Sapogenol wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und mit 4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen; die Äther-Lösung wurde zuerst mit verd. Schwefelsäure und dann mit Pottasche-Lösung gewaschen und verdunstet. Der krystallinische Rückstand lieferte aus Methanol Blättchen vom Schmp. 175—176°.

3.366, 3.605 mg Sbst.: 9.165, 9.785 mg CO₂, 2.930, 3.155 mg H₂O. — 0.692 mg Sbst. in 7.635 mg Campher: Δ = 6.4°.

C₃₀H₄₇O₈(CH₃CO)₃. Ber. C 74.0, H 9.6, Mol.-Gew. 584.
Gef. „ 74.26, 74.03, „ 9.74, 9.79, „ 566.5.

69.426 mg Sbst. wurden 1 Stde. mit 7 ccm n/10-alkohol. Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt. Die zur Verseifung benötigte Menge Kalilauge betrug 3.694 ccm.

CH₃CO-Zahl. Ber. 22.10. Gef. 22.89.

p-Brom-benzoat: 0.5 g Sapogenol wurden in 10 ccm Pyridin gelöst und 2.5 g *p*-Brom-benzoylchlorid zugegeben. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde das Gemisch in Wasser gegossen und der Niederschlag durch Behandeln mit Essigester in einen leicht löslichen (*p*-Brom-benzoat) und in einen schwer löslichen Teil (*p*-Brom-benzoesäure-anhydrid) zerlegt. Der erstere wurde aus Aceton umkrystallisiert. Bootförmige Krystalle, Schmp. 255—257°.

3.795 mg Sbst.: 8.490 mg CO₂, 1.933 mg H₂O. — 3.584 mg Sbst.: 2.010 mg AgBr. C₃₀H₄₇O₈(BrC₆H₄CO)₃. Ber. C 61.0, H 5.9, Br 24.0. Gef. C 61.02, H 5.70, Br 23.86.

Acetat-dibromid: 0.3 g Acetat wurden mit 4 ccm einer 0.4 g Brom enthaltenden Brom-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 20 Stdn. wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und durch Natriumsulfit-Lösung entfärbt. Der ausgeschiedene Niederschlag lieferte, aus Aceton-Methanol mehrmals umkrystallisiert, Nadeln vom Schmp. 225—227°.

4.090 mg Sbst.: 8.651 mg CO₂, 2.737 mg H₂O. — 2.654 mg Sbst.: 1.310 mg AgBr. C₃₀H₄₇O₈(CH₃CO)₃Br₂. Ber. C 57.9, H 7.5, Br 21.5. Gef. C 57.69, H 7.49, Br 21.0.

Die Mutterlauge dieser Krystalle gab ein anderes Bromid vom Zers.-Pkt. 180—183° folgender Zusammensetzung:

3.105 mg Sbst.: 7.355 mg CO₂, 2.237 mg H₂O. — 3.866 mg Sbst.: 1.340 mg AgBr.
Gef. C 64.60, H 8.06, Br 14.96.

Katalytische Hydrierung von Soja-Sapogenol B: 150 mg Sapogenol wurden in 15 ccm absol. Alkohol mit Platinosyd hydriert. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz bei 255—258°.

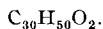
86.2 mg des Reduktionsproduktes wurden mit 4 ccm 0.2-*n*. Benzopersäure-Lösung in Chloroform im Eisschrank stehen gelassen. Nach 3 Tagen wurde 1 ccm der Reaktionslösung entnommen und der Benzopersäuregehalt durch Titration bestimmt. Die verbrauchte Sauerstoffmenge betrug 0.785 mg. (Ber. 1 Mol. Sauerstoff: 0.500 mg.) Gef. \bar{v} 1.56.

Soja-Sapogenol C.

Eine Lösung von 1 g Kryst. C in 100 ccm Benzol wurde durch eine Aluminiumoxyd-Säule nach Brockmann (Durchmesser 1 cm, Länge 25 cm) filtriert, und dann mit 100 ccm Benzol-Chloroform (1:1) nachgewaschen. Das Benzol-Chloroform-Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit

Methanol aufgenommen. Nach dem Einengen schieden sich Nadeln aus, welche nach 2-maligem Umlösen bei 238—239° schmolzen.

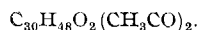
3.717, 3.075, 4.767, 4.350 mg Sbst.: 11.089, 9.205, 14.279, 13.015 mg CO₂, 3.792, 3.057, 4.763, 4.395 mg H₂O. — 0.192 mg Sbst. in 2.565 mg Campher: $\Delta = 6.8^\circ$; 0.225 mg Sbst. in 3.150 mg Campher: $\Delta = 6.7^\circ$.



Ber. C 81.5, H 11.3, Mol.-Gew. 442.
Gef. „, 81.36, 81.64, 81.69, 81.59, „, 11.42, 11.13, 11.18, 11.31, „, 440.3, 426.4.
104.59 mg Sbst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst ($l = 1$), $\alpha_D^{20} + 0.74^\circ$, $[\alpha]_D^{25} + 70.7^\circ$.

Acetat: 0.5 g Sapogenol wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g Natriumacetat 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol-Äthylalkohol schieden sich Blätter vom Schmp. 198° aus. Dasselbe Acetat wurde auch aus Sapogenol, Essigsäureanhydrid und Pyridin dargestellt. Schmp. 196—198°.

3.636, 2.920, 3.887 mg Sbst.: 10.356, 8.347, 11.084 mg CO₂, 3.353, 2.663, 3.512 mg H₂O. — 0.192 mg Sbst. in 2.817 mg Campher: $\Delta = 5.2^\circ$; 0.257 mg Sbst. in 2.777 mg Campher: $\Delta = 7.0^\circ$.



Ber. C 77.6, H 10.3, Mol.-Gew. 526.
Gef. „, 77.68, 77.96, 77.77, „, 10.32, 10.21, 10.11, „, 524.3, 528.8.

11.216 mg Sbst. wurden mit 1 ccm n_{10} -alkohol. Kalilauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Verseifung wurden 3.745 ccm n_{100} -KOH benötigt.

CH₃CO-Zahl: Ber. 16.60. Gef. 14.37.

Benzoat: 0.5 g Sapogenol wurden in 8 ccm Pyridin mit 2 g Benzoylchlorid versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Produkt mit Wasser gefällt, abgesaugt und aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Schmp. 188°.

3.567, 3.850 mg Sbst.: 10.660, 11.510 mg CO₂, 2.637, 3.008 mg H₂O.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2$. Ber. C 81.4, H 8.9. Gef. C 81.50, 81.54, H 8.27, 8.74.

Acetat-dibromid: 70 mg Acetat wurden in 1 ccm Eisessig gelöst und mit 1 ccm einer Brom-Eisessig-Lösung, die 50 mg Brom enthielt, versetzt. Nach 20 Stdn. wurde das Bromid mit Wasser gefällt, durch Natriumsulfit-Lösung entfärbt, abgesaugt und aus Äther-Aceton umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 225—227°.

4.650 mg Sbst.: 10.173 mg CO₂, 3.261 mg H₂O. — 6.452 mg Sbst.: 3.451 mg AgBr.
 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{Br}_2$. Ber. C 59.5, H 7.9, Br 23.3. Gef. C 59.67, H 7.84, Br 22.76.

Dihydro-sojasapogenol C: 142 mg Sapogenol wurden in 40 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 50 mg Platinoxid katalytisch hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 7.2 ccm (17°, 772 mm), entspr. 0.956 Mol. H. Aus Methanol schied sich das Reaktionsprodukt in langen Nadeln vom Schmp. 243—245° aus. Tetranitromethan-Reaktion negativ.

3.086, 3.100 mg Sbst.: 9.242, 9.283 mg CO₂, 3.250, 3.214 mg H₂O.

$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$. Ber. C 81.2, H 11.7. Gef. C 81.68, 81.67, H 11.79, 11.60.

Acetat: 80 mg Dihydro-sapogenol wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. gekocht. Das hierbei erhaltene Acetat schied sich aus Methanol in Nadeln vom Schmp. 188° aus.

3.217, 3.500 mg Sbst.: 9.165, 9.960 mg CO₂, 3.058, 3.285 mg H₂O.

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2$. Ber. C 77.4, H 10.6. Gef. C 77.70, 77.61, H 10.64, 10.50.

Soja-Sapogenol D.

Kryst. D wurden nochmals aus Aceton-Methanol umkrystallisiert. Schmp. 298—299°. Körnige Prismen, sehr schwer löslich in heißem Aceton und Methanol.

3.357 mg Sbst.: 9.675 mg CO₂, 3.215 mg H₂O. — 0.517 mg Sbst. in 5.065 mg Campher: $\Delta = 7.9^\circ$.

C₃₀H₅₀O₃. Ber. C 78.6, H 10.9, Mol.-Gew. 458. Gef. C 78.60, H 10.69, Mol.-Gew. 517.

51.01 mg in Chloroform zu 10 ccm gelöst ($l = 1$), α : -0.31° , $[\alpha]_D^{31}$: -60.77° .

Acetat: Schmp. 192°. Benzoat: Schmp. 240°.

Hydrolytische Versuche mit Soja-Sapogenol B.

0.4 g Sapogenol B wurden mit 5% Schwefelsäure enthaltendem 80-proz. Alkohol 26 Stdn. gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser eingerührt und der Niederschlag abgesaugt. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz er bei 225—228°. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

3.372 mg Sbst.: 9.245 mg CO₂, 3.220 mg H₂O. Gef. C 74.77, H 10.69.

Titration von Sapogenol mit Benzopersäure.

35.2 mg Soja-Sapogenol B wurden mit 5 ccm 0.1-n. Benzopersäure-Lösung in Chloroform im Eisschrank stehen gelassen. Nach 5 Tagen wurde 1 ccm der Reaktionslösung entnommen und der Benzopersäure-Gehalt durch Titration bestimmt. Verbrauchte Sauerstoffmenge: 0.352 mg (Ber. 1 Mol. Sauerstoff: 0.246 mg), $\bar{\Gamma} = 1.43$.

61.5 mg Soja-Sapogenol C wurden mit 3 ccm 0.22-n. Benzopersäure-Lösung in Chloroform im Eisschrank stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde jeweils 1 ccm der Reaktionslösung herauspipettiert und der Persäure-Gehalt durch Titration bestimmt. Verbrauchte Sauerstoffmenge: 1.04 mg nach 40 Stdn., $\bar{\Gamma} = 1.40$; 1.376 mg nach 96 Stdn., $\bar{\Gamma} = 1.85$ (Ber. 1 Mol. Sauerstoff: 0.745 mg).

Titration von Sapogenol-acetat mit Benzopersäure.

76.6 mg Cholesterin-acetat, 62.3 mg Soja-Sapogenol-B-acetat und 69.6 mg Soja-Sapogenol-C-acetat wurden je mit 4 ccm 0.22-n. Benzopersäure-Lösung in Chloroform im Eisschrank stehen gelassen. Nach bestimmten Zeiten wurde jeweils 1 ccm der Reaktionslösung entnommen und der Persäure-Gehalt durch Titration bestimmt. Die Messungsergebnisse zeigt Tab. 5. Die theoretische Sauerstoffmenge, welche zur Absättigung einer Doppelbindung nötig ist, beträgt bei Cholesterin-acetat 0.715 mg, bei Soja-Sapogenol-B-acetat 0.426 mg und bei Soja-Sapogenol-C-acetat 0.530 mg.

Tabelle 5.

Stdn.	Cholesterin-acetat Sauerstoffmenge		Sapogenol-B-acetat Sauerstoffmenge		Sapogenol-C-acetat Sauerstoffmenge	
	mg	Mol.	mg	Mol.	mg	Mol.
24	0.776	1.085	0.168	0.394	0.696	1.310
48	0.584	0.815	0.196	0.460	0.648	1.220
120	0.856	1.200	0.224	0.526	0.850	1.600