

**359. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda u. Seikichi Kitagawa:
Selen-Dehydrierung des Soja-Sapogenols-B (II. Mitteil.¹⁾ über
Sojabohnen-Saponin).**

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 9. September 1937.)

In der I. Mitteil. haben wir aus einem Sojabohnen-Saponin (Zers.-Pkt. 222⁰) vier Sapogenine rein isoliert und ihnen den Namen Soja-Sapogenol A, B, C bzw. D gegeben.

Soja-Sapogenol	A (blättrig)	B (nadelförmig)	C (nadelförmig)	D (körnig)
Schmp.	311 ⁰	259 ⁰	239 ⁰	298 ⁰
$[\alpha]_D$	+ 102.2 ⁰	+ 92.4 ⁰	+ 70.7 ⁰	— 60.7 ⁰
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

Auf Grund dieser Zusammensetzungen haben wir vermutet, daß Tri-terpen-Alkohole vorliegen. Um diese Vermutung zu bestätigen, haben wir Soja-Sapogenol B, das in überwiegender Menge vorkommt, der Selen-Dehydrierung unterworfen. Zur Kontrolle wurde dieselbe Reaktion mit Cholesterin durchgeführt. Eine Probe wurde jeweils mit überschüssigem Selen etwa 40 Stdn. auf 330—350⁰ (Badtemperatur) erhitzt und im Vak. fraktioniert. Die Mengenverhältnisse und Siedepunkte der Fraktionen sind unten zusammengestellt.

Die dünnflüssigen Fraktionen aus Soja-Sapogenol B (1—5) wurden beim Cholesterin nicht erhalten. Sie wurden als Pikrate rein gewonnen.

Fraktion	Druck (mm)	Badtemp.	Menge (g)	Konsistenz
Soja-Sapogenol B 7 g	1	bis 155 ⁰	0.2	dünnflüssig
	2	155—160 ⁰	0.2	„
	3	160—180 ⁰	0.2	„
	4	180—200 ⁰	0.2	„
	5	200—210 ⁰	0.2	„
	6	170—200 ⁰	0.5	dickflüssig
	7	200—300 ⁰	0.5	„
Cholesterin 10 g	1'	210—230 ⁰	0.2	dickflüssig
	2'	230—250 ⁰	0.2	„
	3'	250—300 ⁰	0.4	butterartig
	4'	280—320 ⁰	0.4	„

Fraktion 3 gab dabei ein Pikrat in orangeroten Nadeln vom Schmp. 127—129⁰, welches, in das entsprechende Styphnat umgewandelt, gelbe Nadeln vom Schmp. 150—152⁰ und von der Zusammensetzung C₁₃H₁₄, C₆H₃O₈N₃ darstellte. Diese Angaben stimmen mit der Beschreibung des Sapotalins²⁾ überein.

Die Fraktionen 4 und 5 gaben orangerote nadelförmige Pikrate vom Schmp. 130⁰ bzw. 134⁰. Die Analyse des letzteren stimmt mit der des Tetramethyl-naphthalin-pikrats gut überein. K. Beaucourt³⁾ hatte bei

¹⁾ B. 70, 2083 [1937].

²⁾ L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 14, 819 [1931].

³⁾ Monatsh. Chem. 55, 185 [1930].

der Selen-Dehydrierung von Boswellinsäure neben Sapotalin ein Tetramethyl-naphthalin erhalten, dessen Pikrat bei 133° schmolz. Ein ähnliches Tetramethyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 130°) wurde ebenfalls von S. Awoyama⁴⁾ durch Selen-Dehydrierung von Panax-Sapogenin neben Sapotalin erhalten. Betreffs der Identität dieser drei Tetramethyl-naphthaline möchten wir einen Vorbehalt machen, weil 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin-pikrat (Schmp. 155°), das L. Ruzicka⁵⁾ durch Selen-Dehydrierung von Betulin, Cyclamiretin, Hederagenin, Oleanolsäure, Sumaresinolsäure und Siarasinolsäure neben anderen Kohlenwasserstoffen immer erhalten hat, durch geringe Mengen eines Begleit-Kohlenwasserstoffs eine starke Schmelzpunktserniedrigung erfährt. Außerdem zeigt die Beschreibung von Ruzicka, daß die Reindarstellung von 2.7-Dimethyl-naphthalin, 1.2.7-Trimethyl-naphthalin (Sapotalin) und 1.2.5.6-Tetramethyl-naphthalin aus den Selen-Dehydrierungsprodukten der oben erwähnten Triterpeneoide schwierig ist.

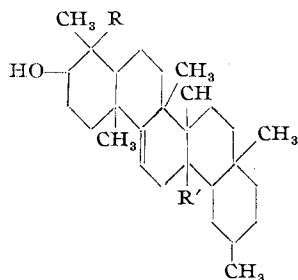
Fraktion 6, welche der γ -Methyl-cyclopentano-phenanthren-Fraktion aus Cholesterin (3') entspricht, gab fast kein Pikrat.

Fraktion 7 gab ein orangefarbenes nadelförmiges Pikrat vom Schmp. 198° in geringer Menge. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{27}H_{28}(C_6H_3O_7N_3)_2$ und scheint also mit dem Dipikrat $C_{27}H_{28}(C_6H_3O_7N_3)_2$ vom Schmp. 203° übereinzustimmen, das Ruzicka⁶⁾ durch Selen-Dehydrierung von Sumaresinolsäure und Siarasinolsäure erhalten hat.

Bei der Verlängerung der Dehydrierungszeit (etwa 60 Stdn.) gab Soja-Sapogenol B neben anderen schon beschriebenen Kohlenwasserstoffen in sehr kleiner Menge in Äther und Methanol unlösliche Krystalle vom Zers.-Pkt. 285° (unscharf). Obwohl sie noch nicht analysiert worden sind, zeigt ihr Schmelzpunkt sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel große Ähnlichkeit mit dem homologen Picen vom Schmp. 307°, das bei der Selen-Dehydrierung von Hederagenin, Sumaresinolsäure, Siarasinolsäure⁶⁾ und Panax-Sapogenin⁷⁾ erhalten wurde.

Soja-Sapogenol B gibt also bei der Selen-Dehydrierung die für die triterpenoiden Sapogeneine charakteristischen Kohlenwasserstoffe.

Denkt man nun an die Tatsache, daß die vier Soja-Sapogeneine sich nur durch die Anzahl der Sauerstoffatome voneinander unterscheiden, so kann man annehmen, daß sie alle höchstwahrscheinlich das gemeinsame Grundskelett einer Reihe triterpenoider Derivate besitzen, denen nach Ruzicka⁸⁾ die unten angegebene Konstitution zukommt.



R	R'	
CH ₃	CH ₂ OH	Erythrodiol
CH ₃	COOH	Oleanolsäure
CH ₂ OH	COOH	Hederagenin
CHO	COOH	Gypsogenin

⁴⁾ C. 1931 I, 1764. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 15, 444 [1932]; 17, 442, 426 [1934].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 15, 434 [1932]. ⁷⁾ S. Awoyama, C. 1931 I, 1764.

⁸⁾ Helv. chim. Acta 20, 299 [1937]; vergl. dazu J. Zimmermann, Helv. chim. Acta 19, 247 [1936].

Beschreibung der Versuche.**Selen-Dehydrierung von Soja-Sapogenol B.**

Versuch 1: 5 g Sapogenol wurden mit 6 g Selen 60 Stdn. im Metallbade auf 330—350° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand im Vak. destilliert. Frakt. 1: Badtemp. 170—200° (10 mm), dünnflüssig, 0.4 g; Frakt. 2: Badtemp. 195—210° (0.002 mm), dickflüssig, 0.1 g; Frakt. 3: Badtemp. 250—340° (0.002 mm), teilweise krystallisiert, 0.3 g.

Frakt. 1 wurde in das Pikrat übergeführt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 130—132° schmolz. Orangerote Nadeln.

3.984, 4.304 mg Sbst.: 8.480, 9.155 mg CO₂, 1.657, 1.705 mg H₂O.

C₁₄H₁₆, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 58.09, H 4.64. Gef. C 58.05, 58.01, H 4.65, 4.43.

Frakt. 2 gab nur Spuren von Pikrat. Sie wurde nicht weiter verarbeitet.

Frakt. 3 wurde mit methylalkohol. Pikrinsäure-Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die abgeschiedene geringe Menge an Krystallen abgesaugt. Beim Umlösen aus heißem Methanol wurde ein im Lösungsmittel unlösliches Krystallpulver erhalten. Nach dem Umlösen aus Aceton bildete dieses ein farbloses Krystallpulver vom Zers.-Pkt. 285° (unscharf).

Versuch 2: 7 g Sapogenol wurden in gewohnter Weise mit 8 g Selen 40 Stdn. bei 330—350° dehydriert und dann das Gemisch mit Äther erschöpfend extrahiert.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden folgende Fraktionen durch Destillation erhalten.

1. Badtemp.	bis 155° (12 mm),	dünnflüssig.	etwa 0.2 g.
2. „	155—160° (12 „),	„ „ „	0.2 g.
3. „	160—180° (12 „),	„ „ „	0.2 g.
4. „	180—200° (12 „),	„ „ „	0.2 g.
5. „	200—210° (12 „),	„ „ „	0.2 g.
6. „	170—200° (0.001 mm),	dickflüssig,	„ 0.5 g.
7. „	200—300° (0.001 „),	„ „ „	0.5 g.

Frakt. 1—4 wurden mit je 2 ccm 10-proz. methylalkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Frakt. 1 und 2 kein Pikrat gaben.

Das Pikrat aus Frakt. 3 zeigte nach 1-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 127—129°. Orangerote Nadeln. 100 mg des Pikrates wurden in 10 ccm Benzol gelöst und über eine Aluminiumoxyd-Säule (Durchmesser 1 cm, Länge 15 cm) filtriert. Das Filtrat gab, nach dem Eindampfen des Benzols, eine naphthalinartig riechende farblose Flüssigkeit. Dieser Kohlenwasserstoff wurde mit 100 mg Styphninsäure in Methanol in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten schied sich gelbes Styphnat aus, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol Nadeln vom Schmp. 150—152° darstellte.

3.967 mg Sbst.: 8.015 mg CO₂, 1.535 mg H₂O.

C₁₃H₁₄, C₆H₃O₈N₃. Ber. C 54.99, H 4.13. Gef. C 55.10, H 4.33.

Frakt. 4 gab ein Pikrat vom Schmp. 130—131° (unscharf).

Frakt. 5 gab ein orangerotes Pikrat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 132—134° schmolz. Nadeln.

3.947 mg Sbst.: 8.405 mg CO₂, 1.525 mg H₂O.

C₁₄H₁₆, C₆H₃O₇N₃. Ber. C 58.09, H 4.64. Gef. C 58.08, H 4.32.

Frakt. 6 gab eine Spur von Pikrat. Schmp. 130° (unscharf).

Frakt. 7 gab ein orangefarbenes nadelförmiges Pikrat, das nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol bei 196—198° schmolz.

3.705 mg Sbst.: 7.915 mg CO₂, 1.420 mg H₂O.

C₂₇H₂₈(C₆H₃O₇N₃)₂. Ber. C 57.70, H 4.24. Gef. C 58.26, H 4.29.

Selen-Dehydrierung von Cholesterin.

10 g Cholesterin wurden mit 15 g Selen 48 Stdn. auf 330—340° erhitzt. Der Äther-Auszug des Reaktionsproduktes gab beim Abdampfen etwa 3 g Rohöl, dessen Hauptteil unter 7 mm bei 210—228° (Badtemperatur) überging; durch nochmalige fraktionierte Destillation bei 7 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Badtemp. 210—230°, dickflüssig, 0.2 g.
2. „ 230—250°, „ , 0.2 g.
3. „ 250—300°, teilweise kryst., 0.4 g.

Frakt. 1 und 2 gaben wenig orangerotes, unscharf schmelzendes Pikrat vom Schmp. 110—114°.

Frakt. 3 gab ein Pikrat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 116—118° schmolz. 50 mg Pikrat wurden in 15 ccm Benzol gelöst und durch eine 13 cm lange Säule von Aluminiumoxyd (1 cm Durchmesser) filtriert. Die Säule wurde mit 20 ccm Benzol entwickelt. Die Filtrate aus je 7 ccm Benzol hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels folgende Rückstände: Filtrat 1: Krystalle vom Schmp. 110—115°, Filtrat 2: Krystalle vom Schmp. 118—125°, Filtrat 3—5: kein Rückstand.

Die Krystalle vom Schmp. 118—125° aus Filtrat 2 (20 mg) bildeten nach 3-maligem Umlösen aus Methanol Plättchen vom Schmp. 125—127°.

3.021 mg Sbst.: 10.290 mg CO₂, 1.763 mg H₂O.

C₁₈H₁₀. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 92.91, H 6.53.

360. D. Vorländer: Krystallin flüssige Kombinationen von *p*-Azozimtsäure-estern mit *p*-Azo-phenol-Derivaten; ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziations-Vorgänge (bearbeitet mit Richard Wilke, Ulrich Haberland und Karl Ost).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. September 1937.)

Viele krystallin flüssige (kr. fl.) polymorphe Substanzen lassen sich als Kombinationen oder Mischlinge gleicher und ungleicher Stämme (aromat. Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren, Ester, Ketone, Azoverbindungen, Arylidenamine u. a.) auffassen: Die krystallinen Eigenschaften der Stämme können je nach ihren assoziativen Anlagen mehr oder weniger latent bleiben, auch gut kenntlich sein und für sich gesondert bei der kr. fl. Formung der Mischlinge polymorph hervortreten¹⁾.

¹⁾ Nova Acta Leopoldina, Halle, N. F. I [1932]; Trans. Faraday Soc. **1933**, 913; B. **36**, 1488 [1903]; **67**, 1556 [1934]; Angew. Chem. **48**, 712 [1935].